



HAL
open science

Détermination expérimentale et interprétation théorique de la structure des métaux polyvalents et de leurs alliages

Driss Es Sbihi

► **To cite this version:**

Driss Es Sbihi. Détermination expérimentale et interprétation théorique de la structure des métaux polyvalents et de leurs alliages. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. NNT : 2009METZ024S . tel-01752648

HAL Id: tel-01752648

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752648>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Ecole Doctorale de Chimie et Physique Moléculaires SESAMES
Laboratoire de Physique des Milieux Denses
LPMD – EA 3469

THESE

Présentée par

Driss ES SBIHI

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE – METZ

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Détermination expérimentale et interprétation théorique de la structure des métaux polyvalents et de leurs alliages

Soutenue le 6 novembre 2009 devant le jury composé de :

Mr N. JAKSE	Professeur à Institut National Polytechnique Grenoble	Rapporteur
Mr A. MAKRADI	MCF HDR à l'Université Louis Pasteur-Strasbourg	Rapporteur
Mme H. XU	Professeur à l'Université Paul Verlaine-Metz	Examineur
Mr C. REGNAUT	Professeur à l'Université Paris XII-Val de Marne	Examineur
Mr A. BEN ABDELLAH	Professeur Université Abdelmalek Essaadi-Tanger	Examineur
Mr J. G. GASSER	Professeur à l'Université Paul Verlaine-Metz	Examineur
Mr B. GROSDIDIER	MCF HDR à l'Université Paul Verlaine-Metz	Directeur de thèse
Mr B. LEGENDRE	Professeur à l'Université Paris X	Invité
Mr I. KABAN	MCF HDR à Chemnitz University of Technology	Invité
Mr S. Hellal	MCF HDR à l' Université des Sciences de Tizi-Ouzou	Invité



À Sehame,

à mes parents et toute ma famille,

à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique des Milieux Denses de l'université Paul Verlaine Metz dirigé par le Professeur Olivier Pagès. Je tiens à le remercier de m'avoir accepté au sein du laboratoire.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude envers Messieurs N. Jakse et A. Makradi, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs, et ce, malgré la justesse des délais qui leurs étaient imposés.

A Madame H. Xu et Messieurs C. Régnaut, J. G. Gasser, A. Ben Abdellah, B. Legendre, I. Kaban, S. Hellal, je tiens à présenter mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de juger mon travail, en dépit d'un agenda très rempli.

Je tiens également à remercier tous les jeunes docteurs et toute l'équipe technique du laboratoire, à savoir Messieurs, José Lopez, Jean-Luc Pierrot et bien sûr Mademoiselle Clarice Perrin, à qui je souhaite une vie heureuse, pour son soutien et sa disponibilité.

Un grand merci à mes parents, ma femme, mes sœurs Hanane, Bouchra et Amina, mes frères Simohamed et Abdellah et tous mes amis, pour leur soutien et leurs encouragements constants.

Enfin, je ne peux conclure ces remerciements qu'en exprimant ma plus profonde gratitude à Monsieur Benoît Grosdidier pour l'importance qu'il a portée à cette thèse réalisée sous sa direction et pour tous les conseils qu'il a pu me prodiguer grâce à ses connaissances scientifiques et techniques. Sa disponibilité à toutes heures du jour et de la nuit est une des preuves de sa passion pour la recherche. Enfin, que Monsieur Jean-Georges Gasser soit remercié pour toute la bienveillance dont il a fait preuve envers moi.

Que les personnes oubliées dans ces remerciements me pardonnent !



Sommaire

SOMMAIRE

Introduction	9
Chapitre 1	13
Théorie des pseudo-potentiels dans les métaux	13
1. Introduction	13
2. La méthode des pseudo-potentiels	14
2.1 Hamiltonien d'un métal à N-corps	14
2.2 L'approximation adiabatique	15
2.3 L'approximation de champ moyen ou monoélectronique.....	16
2.4 Approximation des petits cœurs	17
3. Mise en œuvre des pseudo-potentiels.....	18
3.1 Le pseudo-potentiel développé en perturbation	19
3.2 Le facteur de forme	20
4 Interaction avec les électrons de valence : théorie de l'écrantage.....	21
4.1 La lacune de charge	22
4.2 Densité de charge d'écran	23
4.3 Notion d'autocoherence	24
4.4 Calcul autocohérent du potentiel d'écran électrostatique.....	25
4.5 Le facteur de forme écranté.....	25
5 Introduction des effets d'échange et corrélation	26
5.1 Expression du potentiel d'échange et corrélation.....	26
5.2 La fonction $G(q)$	27
5.3 Potentiel d'écran total.....	28
5.4 Facteur de forme écranté avec échange et corrélation	28
6 L'énergie des métaux liquides et le potentiel effectif.....	29
6.1 Evaluation de l'énergie totale	29
6.2 Energie de structure de bande	30
6.3 Potentiel effectif interionique.....	31
7 Généralisation du formalisme aux alliages binaires.....	32
7.1 Facteur de forme.....	32
7.2 Potentiels effectifs	33
7.3 Fonction énergie-vecteur d'onde normée d'alliages	34
8 Définition d'un modèle de potentiel.....	34
8.1 Modèle de potentiel de Heine-Abarenkov (H-A).....	34
8.2 Modèle de Potentiel de Shaw non-local	36
8.3 Modèle de Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS).....	37
8.4 Modèle de potentiel d'Ashcroft	39
8.5 Modèle local de Shaw	39
8.6 Modèle de Fiolhais, Perdew, Armster, McLaren et Brajczewska	40
Conclusion.....	42
Chapitre 2	46
Structure des métaux liquides	46
I Introduction.....	46
2 Définition des grandeurs structurales	47
2.1 Fonction de distribution de paires et fonctions associées	47
2.2 Facteur de structure statique.....	50
3 Alliage polyatomique	52
3.1 Cas d'alliage liquide binaire.....	53
3.2 Formalisme de Faber et Ziman (FZ)	54
3.3 Formalisme d'Ashcroft et Langreth (AL)	55

Sommaire

3.4 Formalisme de Bhatia-Thornton (BT).....	55
4 Liens des grandeurs structurales avec la thermodynamique	57
5 Potentiels effectifs inter-ionique	59
5.1 Modèles empiriques	59
5.2 Potentiels métallique à longue portée.....	62
6 Principe des méthodes de simulations numériques, le cas (DM)	62
6.1 Equations du mouvement de la dynamique moléculaire	64
6.2 Conditions aux limites périodiques	65
6.3 Contrôle de la température de l'échantillon	65
6.4 Discrétisation. Algorithme de Verlet.....	66
6.5 Extraction des grandeurs structurales	68
Conclusion.....	69
Chapitre 3	72
Résultats et discussions	72
1 Introduction	72
2 Métaux liquides purs	73
2.1 Présentation des potentiels effectifs	73
2.2 Présentation des fonctions de corrélation de paire	79
2.2.1 Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ de la première catégorie (Al, Pb).....	81
2.2.2 Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ de la deuxième catégorie (Cd, In et Tl)	84
2.2.3 Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ de la troisième catégorie (Ga, Sn et Bi).....	88
2.3 Présentation des facteurs de structure	90
2.3.1 Facteurs de structure $S(q)$ de la première catégorie (Al, Pb)	90
2.3.2 Facteurs de structure $S(q)$ de la deuxième catégorie (Cd, In et Tl).....	93
2.3.3 Les facteurs de structure $S(q)$ de la troisième catégorie (Ga, Sn et Bi)	97
3 Transférabilité du pseudo-potentiel de Shaw local à l'alliage	115
3.1 L'étude de L'alliage Pb-Bi.....	115
3.1.1 Potentiels effectifs partiels de l'alliage Pb-Bi	117
3.1.2 Fonctions de corrélations de paires partielles de l'alliage Pb-Bi	118
3.1.3 Facteurs de structure partiels de l'alliage Pb-Bi.....	119
3.1.4 Facteur de structure total de l'alliage Pb-Bi.....	121
3.2 Eude de l'alliage Pb-Sn	122
3.2.1 Potentiels effectifs partiels de l'alliage Pb-Sn.....	123
3.2.2 Fonctions de corrélations de paires partielles de l'alliage Sn-Pb.....	124
3.2.3 Facteurs de structure partiels de l'alliage Sn-Pb	126
3.2.4 Facteur de structure total de l'alliage Sn-Pb	127
3.3 L'alliage à seuil de démixtion Ga-Pb.....	129
3.3.1 Potentiels effectifs partiels de l'alliage Ga-Pb	131
3.3.2 Fonctions de corrélation de paires partielles de l'alliage Ga-Pb.....	132
3.3.3 Facteurs de structure partiels de l'alliage Ga-Pb.....	134
3.3.4 Facteur de structure total de l'alliage Ga-Pb.....	135
Chapitre 4	141
Méthodes expérimentales.....	141
1 Introduction	141
2 La diffusion des neutrons et des rayons X	142
3 La mesure des sections efficaces et facteurs de structure	146
3.1 Le cas d'une seule espèce atomique.....	147
3.2 Cas d'un alliage binaire.....	149
4 Approche expérimentale avec les neutrons	151
4.1 Présentation d'un spectromètre à neutrons	151

Sommaire

4.2 Facteur de structure $S(q)$ à partir du nombre $N(2\theta)$	155
4.2.1 Correction de Paalman Pings	156
4.2.2 Correction de diffusion multiple de l'échantillon	159
4.2.3 Correction de l'inélasticité ou de Placzek	161
4.2.4 Correction de la diffusion incohérente-normalisation à l'unité	164
4.2.5 Correction de la diffusion paramagnétique	165
4.2.6 Comparaison au vanadium corrigé.....	166
5 L'approche expérimentale avec les rayons X	167
5.1 La mesure	168
5.2 Traitement des données de diffusion des rayons X.....	170
6 La méthode de Monte-Carlo inverse (RMC).....	171
7 Résultats	175
7.1 Alliage hétéro-coordonné Mn-Zn.....	175
7.2 Alliage homo-coordonné Bi-Ga	178
Conclusion.....	198
Conclusion générale	202

Introduction

L'état liquide est intermédiaire entre l'état solide et l'état gazeux. L'état solide, le plus souvent cristallin est caractérisé par un ordre à grande distance et par une périodicité de la position des ions. Il est expliqué au moyen de la cristallographie qui met en évidence des structures cristallines fondamentales. Au contraire, dans le gaz parfait, les molécules sont totalement libres, leur distribution est continue. L'état liquide est intermédiaire ; il est décrit grâce à la physique statistique. Il existe un ordre à courte distance rappelant celui du cristal et un désordre à grande distance similaire à celui du gaz parfait. Il existe aussi des solides amorphes assimilables à des liquides figés. L'état liquide est décrit au moyen des facteurs de structure dans l'espace réciproque et des fonctions de corrélation de paire dans l'espace direct ainsi que par le nombre de voisins (coordination) et leur position angulaire (ce qui peut mener à des formes géométriques particulières comme l'ordre icosaédrique). Dans un alliage binaire, outre les effets de taille liés à la géométrie, il est possible d'observer une tendance à l'hétéro coordination (c'est-à-dire que les atomes d'une espèce seront préférentiellement entourés par des atomes de l'autre espèce et peuvent aboutir à la formation d'un composé défini) ou à l'homo-coordination (préférence à s'entourer d'atomes d'espèces identiques faisant parfois apparaître un seuil de démixtion). L'étude de la structure des métaux liquides et de leurs alliages nécessite des techniques élaborées tant du point de vue expérimental que théorique. Ces techniques seront utilisées dans ce travail. Les techniques expérimentales de détermination de la structure sont essentiellement la diffusion de neutrons et la diffraction de rayons X. De plus, la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC) permet de modéliser la structure du système à partir des données expérimentales, et est particulièrement intéressante pour l'étude de la structure des alliages. Les méthodes théoriques de détermination de la structure des métaux purs et de leurs alliages utilisent les potentiels effectifs inter-ioniques calculés à partir des pseudo-potentiels. Certes ces méthodes sont moins performantes que celles reposant sur la fonctionnelle densité électronique, mais elles permettent de travailler avec plusieurs milliers de particules afin de mettre en évidence les phénomènes de démixtion tant dans l'espace réciproque que réel. Nous présenterons ainsi les résultats des simulations numériques appliquées aux métaux polyvalents et aux alliages dont les données expérimentales sont disponibles. En particulier, nous insisterons sur le bismuth pour lequel les calculs des facteurs de structures ont été faits, sur la base de résultats expérimentaux de la mesure de la densité d'état, avec les 3 électrons p de valences et à partir de pseudo-potential de Shaw local peu exploité. Nos calculs sont en accord avec l'expérience et constituent une amélioration. Ils

Introduction

peuvent être généralisés aux autres métaux polyvalents purs ainsi que leurs alliages. En effet, l'industrie exige actuellement des alliages de plus en plus complexes pour des applications qui requièrent des caractéristiques physiques de plus en plus performantes et dont le passage par l'état liquide reste primordial dans le processus industriel. La connaissance des propriétés physico-chimiques de tels matériaux nécessite d'abord la détermination de leurs grandeurs structurales et thermodynamiques puis la prévision de l'évolution de leur comportement lors de l'usage industriel. Les méthodes de simulation numérique comme la dynamique moléculaire (DM) ou structurelle comme la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC) permettent de choisir plus efficacement ces alliages. De telles méthodes autorisent une économie importante de temps et d'expériences coûteuses. Grâce à la simulation numérique et au potentiel effectif calculé à partir du pseudo-potentiel, il sera possible de prédire et de vérifier la cohérence de l'ensemble des données expérimentales et théoriques pour ces alliages convoités. L'objectif est donc d'apporter une étude détaillée de ces nombreux matériaux tant sur le plan fondamental que technologique, afin de clarifier leurs propriétés physico-chimiques. C'est dans cette optique que nous avons étudié plusieurs systèmes binaires pour des applications industrielles diverses : Pb-Bi, Pb-Sn, Ga-Pb.

Ce travail de thèse s'articule en deux parties. La première est plutôt théorique et comporte trois chapitres. La deuxième, quant à elle, est plutôt expérimentale et sera uniquement développée dans le quatrième chapitre auquel seront annexés deux publications.

Dans le premier chapitre, nous développerons la théorie des pseudo-potentiels nécessaire à l'obtention des potentiels inter-ioniques tant pour les métaux purs que pour leurs alliages. Dans le second chapitre, nous définirons les grandeurs structurales qui sont les fonctions de corrélation de paires et les facteurs de structure. Puis, nous présenterons la méthode de la dynamique moléculaire. Dans le troisième chapitre, nous présenterons et discuterons nos résultats, obtenus à l'aide des potentiels effectifs (chapitre I) et par la dynamique moléculaire (chapitre II). Ces résultats concernent le calcul des grandeurs structurales des métaux polyvalents purs (Al, Ga, Cd, In, Sn, Tl, Pb, Bi) et de leurs alliages dont les données expérimentales sont disponibles (Bi-Pb, Pb-Sn et Ga-Pb). Nous y discuterons tout particulièrement la transférabilité du pseudo-potentiel de Shaw local à l'alliage.

Dans la deuxième partie, développée dans le quatrième chapitre, nous détaillerons les processus de diffusion des deux méthodes expérimentales les plus utilisées pour la détermination de la structure des métaux liquides et de leurs alliages et qui sont la diffusion de neutrons et la diffraction des rayons X. Nous expliquerons les méthodes de corrections

Introduction

standards et magnétiques utilisées pour l'alliage liquide Mn-Zn. Nous présenterons aussi la méthode RMC de simulation structurelle qui sera utilisée pour la mise en évidence de l'ordre local de l'alliage liquide Bi-Ga présentant un seuil de miscibilité.

Introduction

Chapitre 1

Théorie des pseudo-potentiels dans les métaux

1. Introduction

De manière générale, un métal peut être assimilé à un ensemble d'ions chargés positivement baignant dans un gaz d'électrons plus ou moins libres. Les propriétés chimiques des éléments dépendent essentiellement du nombre et du comportement des électrons de valences ou périphériques. Cette constatation est à la base de l'édification de la classification périodique par Mendeleïev. Hormis ces électrons « périphériques », il reste autour du noyau de nombreux électrons dits de « cœur » qui constitueront avec le noyau l'ion et qui sont en quelque sorte des spectateurs vis-à-vis des propriétés physiques et chimiques de l'élément. Il sera essentiel de pouvoir traiter l'interaction des électrons de valence avec l'ion dans le cadre des approches précédemment formulées. Or le potentiel d'interaction des électrons ne peut être déterminé car il diverge au voisinage de l'ion. C'est précisément ici que les pseudo-potentiels seront employés afin de remplacer le vrai potentiel. Ceux-ci pourront être traités par la méthode des perturbations, chose impossible avec le vrai potentiel. L'utilisation des pseudo-potentiels engendrent aussi quelques contraintes. Mais ils sont nécessaires à la résolution complète du système et permettent enfin de déterminer le potentiel effectif entre les ions du métal. Il existe deux méthodes essentielles de construction de pseudo-potentiels. La première méthode utilisée par Abarenkov, Animalu, Heine, Shaw, Harrison, So, Moore, Wang, Fiolhais...) est appelée « premier principe » et consiste à construire une famille de pseudo-potentiels modèles aux paramètres ajustés sur des données expérimentales (raies d'émission dans un spectre atomiques...). L'autre méthode permet de construire une famille de pseudo-potentiels par orthogonalisation des fonctions d'onde des électrons de valence sur

les états du cœur (méthode optimized plane wave ou O.P.W). Cette seconde méthode a été élaborée par Austin, Heine, Weaire, Sham et a été appliquée aux les métaux liquides par Hafner. Il sera possible de trouver dans chacune de ces deux familles des pseudo-potentiels locaux ou non locaux.

Nous allons développer dans la suite de ce chapitre la démarche physique qui utilise les pseudo-potentiels afin de déterminer le potentiel effectif inter ionique du métal liquide pur. Ce potentiel effectif permet de déterminer la structure du liquide. L'extension de ce formalisme aux alliages métalliques liquides sera présentée en fin de ce chapitre.

2. La méthode des pseudo-potentiels

2.1 Hamiltonien d'un métal à N-corps

Un échantillon métallique de taille macroscopique contient environ N ($6.02 \cdot 10^{23}$) atomes. Nous allons donc résoudre l'équation de Schrödinger aux états stationnaires (EQSES) de ce système métallique molaire qui contient (N noyaux et $N_e = Z_n N$ électrons où Z_n est le numéro atomique de noyau) afin de déterminer ses propriétés physiques. L'EQSES générale est :

$$\hat{H}_S \Psi_S (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\}) = E_S \Psi_S (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\}) \quad (1.1)$$

Le terme \hat{H}_S est l'hamiltonien du système métallique, il se décompose en cinq termes :

$$\hat{H}_S = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \quad (1.2)$$

Avec :

- $\hat{V}_{nn} = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \frac{Z_n^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|}$: l'énergie coulombienne de répulsion entre les noyaux.

- $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: l'énergie coulombienne de répulsion entre électrons.

- $\hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\mu=1}^N \frac{Z_n}{|\vec{R}_\mu - \vec{r}_i|} \equiv \sum_i^{N_e} V_{noy}(\vec{r}_i)$: l'énergie coulombienne d'attraction électrons-noyaux.

- $\hat{T}_n = \sum_{\mu=1}^N \frac{\vec{\nabla}_\mu^2}{2M}$: l'énergie cinétique totale des N noyaux de masse M .

- $\hat{T}_e = \sum_j^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \right)$: l'énergie cinétique totale des électrons.

La fonction $\Psi_s(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\})$ est la fonction d'onde du système métallique qui dépend de $3(Z_n+1).N$ variables. Il faut par conséquent résoudre une équation à $3(Z_n+1).N$ variables. Chose impossible à réaliser ! Il sera alors nécessaire d'introduire trois approximations qui sont respectivement : l'approximation adiabatique, l'approximation de champ moyen et l'approximation des petits cœurs, afin de réduire la difficulté liée à la résolution de l'EQSES du système et de transformer ce dernier à un système de particules indépendantes.

2.2 L'approximation adiabatique

Cette approximation, aussi appelée de Born-Oppenheimer (1927), repose sur le fait que le rapport masse du noyau sur la masse de l'électron est de l'ordre de 10^4 , voire bien supérieur. Les électrons voient les noyaux comme s'ils étaient fixes. Mathématiquement, cette approximation permet de considérer la fonction d'onde $\Psi_s(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\})$ comme un produit de deux fonctions, soit :

$$\Psi_s(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\}) = \Psi_e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\}) \cdot \Gamma_n(\{\vec{R}_\mu\}) \quad (1.3)$$

- $\Psi_e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\})$ est la fonction d'ondes des électrons et qui rend compte du fait que les positions $\{\vec{r}_i\}$ des électrons dépendent fortement des positions $\{\vec{R}_\mu\}$ des N ions.

- $\Gamma_n(\{\vec{R}_\mu\})$ est la fonction d'onde des ions dont les positions ne sont pas influencées par les positions des électrons du fait de la valeur élevée du rapport des masses. La nouvelle expression de $\Psi_s(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\})$ est réinjectée dans l'équation (1.1) afin d'aboutir à deux nouvelles équations vérifiées respectivement par $\Psi_e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\})$ et $\Gamma_n(\{\vec{R}_\mu\})$ qui sont d'une part :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\}) = [\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}] \Psi_e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\}) = E_e(\{\vec{R}_\mu\}) \cdot \Psi_e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\}) \quad (1.4.a)$$

et d'autre part :

$$\hat{H}_n \Gamma_n(\{\vec{R}_\mu\}) = [\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \Gamma_n(\{\vec{R}_\mu\}) = [E_s - E_e(\{\vec{R}_\mu\})] \cdot \Gamma_n(\{\vec{R}_\mu\}) \quad (1.4.b)$$

Dans le cadre de cette approximation le hamiltonien apparaîtra comme une somme de deux hamiltoniens \hat{H}_e et \hat{H}_n se rapportant à chacune des deux fonctions d'ondes $\Psi_e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\mu\})$

et $\Gamma_n(\{\vec{R}_\mu\})$ dont les valeurs propres sont respectivement $E_e(\{\vec{R}_\mu\})$ et $E_s - E_e(\{\vec{R}_\mu\})$. Il faudra résoudre l'équation (1.4.a) afin d'étudier les états électroniques du système. Cette première approximation n'est pas encore suffisante car les énergies sont encore fonctions de l'ensemble des électrons. Cette difficulté va être résolue par l'approximation suivante.

2.3 L'approximation de champ moyen ou monoélectronique

L'approximation permet de remplacer le système des électrons (représenté physiquement par la fonction d'onde collective $\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\})$) en interaction entre eux et avec les ions par une somme de sous systèmes dans lesquels un électron (représenté physiquement par la fonction d'onde individuelle $\psi_i(\vec{r}_i)$) sous l'influence de champ moyen exercés par les autres électrons. Ce champ moyen dépend uniquement de la position de l'électron sur lequel il agit. Tous les sous systèmes sont équivalents. Cette approximation est due à Hartree Fock et doit tenir compte du fait que les électrons sont des fermions. C'est-à-dire que la fonction d'onde collective $\Psi_e(\vec{r}_i)$ s'exprime en fonction des fonctions d'onde individuelle sous forme d'un déterminant de Slater (1930) :

$$\psi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{(NZ)!}} \det \begin{bmatrix} \psi_{e1}(\vec{r}_1, \{\vec{R}_\mu\}), \psi_{e2}(\vec{r}_2, \{\vec{R}_\mu\}), \dots, \psi_{ei}(\vec{r}_i, \{\vec{R}_\mu\}), \\ \dots \psi_{eNZ}(\vec{r}_{NZ}, \{\vec{R}_\mu\}) \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

L'approximation appliquée à l'équation (1.4.a) permet d'écrire le hamiltonien \hat{H}_e comme une somme de hamiltoniens mono électroniques \hat{h}_e vérifiant l'équation suivante :

$$\hat{h}_e \psi_i(\vec{r}_i) = \left[\hat{t}_e + \hat{V}_{ions}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{moy}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \cdot \psi_i(\vec{r}_i). \quad (1.6)$$

Un électron d'énergie E_e sera sous l'influence des champs moyens $\hat{V}_{moy}(\vec{r}_i)$ et $\hat{V}_{ions}(\vec{r}_i)$ créés respectivement par l'ensemble des autres électrons et ions. Et comme le système macroscopique contient un nombre très élevé de particules, il sera possible de transformer les sommes discrètes en intégrales. Ainsi le potentiel moyen s'écrit sous forme de :

$$\hat{V}_{moy}(\vec{r}) = \int \frac{n_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) = \hat{V}_e^H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}). \quad (1.7)$$

Le potentiel $V_e^H(\vec{r})$ est un terme coulombien classique. Le terme $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange et corrélation entre électrons de conduction il est d'origine quantique, et il est la conséquence du calcul de l'interaction moyenne coulombienne avec le déterminant de Slater.

2.4 Approximation des petits cœurs

Les métaux simples se constituent d'atomes ayant des couches électroniques internes complètes, remplies par les électrons dits de cœur. Ces atomes ont aussi une couche externe incomplète constituée par les électrons de valence. L'approximation des petits cœurs suppose alors que les électrons de cœurs restent localisés près du noyau et que seuls les électrons de valence participent essentiellement aux propriétés chimiques et physiques du métal. Néanmoins, la liaison métallique est indirectement affectée par la présence des électrons de cœur du fait de l'orthogonalisation des états de valences aux états de cœur. Elle l'est également à cause de l'échange et corrélation entre les électrons de cœur et les électrons de valence. En conséquence, les métaux de transition et les terres rares qui ont des couches internes d ou f incomplètes seront exclus de cette approximation.

L'approximation des petits cœurs est compatible avec les deux précédentes. Au terme de ces trois approximations, le système métallique sera considéré comme un électron de valence sous l'effet de champs moyens dû aux autres électrons et en interaction avec tous les ions (noyaux et électrons de cœur) du système. La fonction d'onde $\psi_i(\vec{r}_i)$ de cet électron satisfait à une équation de Schrödinger monoélectronique aux états stationnaires :

$$\hat{h}_e \psi_i(\vec{r}_i) = [\hat{t}_e + \hat{V}(\vec{r}_i)] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \cdot \psi_i(\vec{r}_i). \quad (1.8)$$

Le terme $\hat{V}_0(\vec{r}_i)$ contient les interactions de l'électron avec tous les ions et les autres électrons de valence du métal et s'écrit :

$$\hat{V}(\vec{r}_i) = \hat{V}_{ions}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{moy}(\vec{r}_i) \quad (1.9)$$

L'équation (1.8) obtenue grâce aux trois approximations n'est pas encore soluble, car le potentiel $\hat{V}(\vec{r}_i)$ est très profond au voisinage d'un ion. Dans cette région les valeurs de ce potentiel sont très supérieures à celle de l'énergie cinétique interdisant un calcul en perturbation. La fonction d'onde de l'électron oscille très fortement dans cette région. Il faudra alors remplacer ce potentiel $\hat{V}(\vec{r}_i)$ par un pseudo-potentiel afin de résoudre l'équation

(1.8) au moyen d'un calcul perturbatif. C'est précisément ici qu'est introduit le formalisme des pseudo-potentiels que nous allons détailler dans la suite de ce travail.

3. Mise en œuvre des pseudo-potentiels

La raison nécessitant l'introduction des pseudo-potentiels vient d'être donnée dans le paragraphe précédent. L'équation de Schrödinger (1.8) dans laquelle intervient le potentiel $\hat{V}(\vec{r}_i)$ est la fonction $\psi_i(\vec{r}_i)$ sera remplacée par une pseudo équation de Schrödinger faisant intervenir le pseudo-potentiel $\hat{V}_{pseudo} = \hat{W}(\vec{r}_i)$ et la pseudo-fonction d'onde $\Psi_{pseudo}(\vec{r}_i) = X(\vec{r}_i)$ (Figure 1) dont les valeurs propres restent cependant l'énergie réelle du système métallique. Le pseudo-potentiel doit alors conserver les valeurs propres.

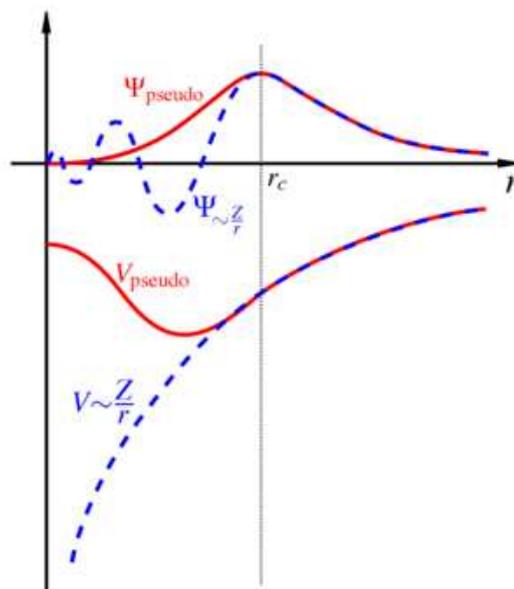


Figure 1.1 : Profils généraux du potentiel réel de la fonction d'onde réelle (tirés), du pseudo-potentiel et de pseudo-fonction d'onde correspondants (lignes solides).

Le fait que les fonctions d'onde $|\Psi_k\rangle$ des électrons de conduction sont orthogonales aux fonctions d'onde des électrons de cœur va être utilisé pour la transformation de l'équation de Schrödinger monoélectronique en conservant les valeurs propres. Les nouveaux états propres $|X_k\rangle$ correspondent à des « ondes planes orthogonalisées ». C'est la méthode (OPW : Orthogonalized Plane Waves). En introduisant \hat{P} , l'opérateur projection sur les états de cœur du métal, on aura :

$$\Psi(\vec{r}_i) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}_i) = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) (1 - \hat{P}) |\vec{k} + \vec{q}\rangle = (1 - \hat{P}) X_{\vec{k}}(\vec{r}_i) \quad (1.10)$$

L'opérateur \hat{P} est nul en dehors des cœurs ioniques, de sorte que la pseudo-fonction d'onde $X_{\vec{k}}(\vec{r})$ est identique à la vraie fonction d'onde hors des ces derniers. L'équation monoélectronique s'écrit donc en fonction de la pseudo-fonction d'onde :

$$\left[\hat{t}_e + \hat{V}(\vec{r}_i) + (E_{\vec{k}} - \hat{h}_e) \hat{P} \right] X_{\vec{k}}(\vec{r}_i) = E_{\vec{k}} X_{\vec{k}}(\vec{r}_i) \quad (1.11)$$

Cette démarche revient donc à introduire et à définir dans l'équation de Schrödinger le pseudo-potentiel via une méthode d'orthogonalisation :

$$\hat{W}(\vec{r}_i) = \hat{V}(\vec{r}_i) + (E_{\vec{k}} - \hat{h}_e) \hat{P} \quad (1.12)$$

La pseudo-fonction d'onde est par conséquent solution d'une pseudo-équation de Schrödinger, dont la valeur propre reste celle de l'équation de Schrödinger initiale :

$$\left[\hat{t}_e + \hat{W}(\vec{r}_i) \right] X_{\vec{k}}(\vec{r}_i) = E_{\vec{k}} X_{\vec{k}}(\vec{r}_i) \quad (1.13)$$

Avec

$$\hat{W}(\vec{r}_i) = \hat{W}_0(\vec{r}_i) + \hat{V}_{moy}(\vec{r}_i) \quad (1.14)$$

L'expression du pseudo-potentiel nu \hat{W}_{mu} obtenue à l'aide des équations (1.12) et (1.14) est :

$$\hat{W}_0(\vec{r}_i) = \hat{V}_{ions}(\vec{r}_i) + (E_{\vec{k}} - \hat{h}_e) \hat{P} \quad (1.15)$$

3.1 Le pseudo-potentiel développé en perturbation

La pseudo-équation de Schrödinger est résolue par un développement en perturbation jusqu'au deuxième ordre. La méthode des perturbations permet de calculer l'énergie du système perturbé (équation 1.16) et l'état propre $|X_{\vec{k}}\rangle$ solution de la pseudo équation de Schrödinger (équation 1.17). Le système non perturbé correspond uniquement au terme cinétique dont la solution est l'onde plane $|\vec{k}\rangle$. Voici l'expression de ces deux équations :

$$E_{\vec{k}} = \frac{k^2}{2} + \langle \vec{k} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q} \neq 0} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \langle \vec{k} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{q} \rangle. \quad (1.16)$$

Et:

$$|X_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) |\vec{k} + \vec{q}\rangle \quad (1.17)$$

Avec

$$a_{\vec{q}}(\vec{k}) = \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{(k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2)} \quad (1.18)$$

Ici la grandeur \vec{q} est le vecteur de diffusion d'un électron de conduction entre les états $|\vec{k}\rangle$ et $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$. Le terme $a_0(\vec{k})$ n'apparaît pas dans le développement en perturbation, il est par conséquent laissé pour le moment libre. Pour calculer les propriétés physiques du système (énergie, structure...), il est indispensable de disposer des expressions des pseudo-potentiels $\hat{W}_0(\vec{r})$ dans l'espace réel.

3.2 Le facteur de forme

Les équations (1.16) et (1.17) font apparaître l'élément de matrice $\langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$ qui est lié à la transformée de Fourier du pseudo-potentiel $\hat{W}_0(\vec{r})$. Il est appelé facteur de forme nu total et sera noté $W_0(\vec{k}, \vec{q})$:

$$W_0(\vec{k}, \vec{q}) = \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \hat{W}_0(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} . \quad (1.19)$$

L'élément de matrice s'écrit sous la forme du produit de deux quantités aux significations physiques distinctes. Dans la mesure où le pseudo-potentiel $\hat{W}_0(\vec{r})$ peut se mettre sous la forme d'une somme de N potentiels atomiques individuelles à symétrie sphérique lié à chaque ion du système, alors le terme $\hat{W}_0(\vec{r})$ s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{W}_0(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N w_0(|\vec{r} - \vec{R}_\mu|) . \quad (1.20)$$

Dans l'espace réciproque l'expression devient :

$$\begin{aligned} W_0(\vec{k}, \vec{q}) &= \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mu=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_\mu} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} w_0(|\vec{r} - \vec{R}_\mu|) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} , \\ &= N \cdot S(\vec{q}) \cdot w_0(\vec{k}, \vec{q}) \end{aligned} \quad (1.21)$$

Dans la dernière égalité apparaissent alors deux termes essentiels :

- le facteur de forme $w_0(\vec{k}, \vec{q}) = \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{w}_0(\vec{r}') | \vec{k} \rangle = \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}'} w_0(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$ qui est propre à chaque ion de façon individuelle et qui décrit les interactions de celui-ci avec **un électron**.

- le facteur de structure $S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_\mu}$ qui rend compte de la répartition de l'ensemble des ions les uns par rapport aux autres. **C'est le facteur de structure qui tient de l'effet collectif des ions et c'est ici que disparaît la dépendance en fonction de l'ensemble des coordonnées des ions $\{\vec{R}_\mu\}$ des différentes grandeurs physiques.**

Le facteur de forme nu $w_0(\vec{k}, \vec{q})$ s'écrit sous la forme :

$$w_0(\vec{k}, \vec{q}) = w_0(\vec{q}) + f_0(\vec{k}, \vec{q}), \quad (1.22)$$

et fait apparaître une partie locale $w_0(\vec{q})$ et une partie non-locale $f_0(\vec{k}, \vec{q})$ qui est nul pour le pseudo-potentiel local.

Deux problèmes restent en suspens dans la résolution de l'équation de Schrödinger qui sont : l'introduction des effets des interactions électrostatiques de l'électron considéré avec tous les autres électrons de valence et les effets d'échange corrélation. Traitant d'abord le premier problème dans le paragraphe suivant.

4 Interaction avec les électrons de valence : théorie de l'écrantage

L'équation (1.7) obtenu après l'approximation monoélectronique fait apparaître deux termes. Le premier rend compte des interactions électrostatiques de l'électron avec tous les électrons de valence qui se concrétise par l'introduction de la notion de potentiel d'écran. Le deuxième terme correspond à l'échange corrélation est d'origine quantique. L'équation (1.7) s'écrit de manière citée ci-dessous dans l'espace réciproque et permet de définir le potentiel d'écran total $V_e(q)$ qui tient compte de ces deux potentiels :

$$V_e(q) = V_e^H(q) + V_e^{XC}(q) \quad (1.23)$$

- $V_e^H(q)$: est le potentiel d'écran électrostatique,
- $V_e^{XC}(q)$: est le potentiel d'écran d'échange et corrélation.

Dans le système métallique, il faudra tenir compte de l'interaction de l'électron avec les autres et par conséquent ajouter le potentiel d'écran total au facteur de forme nu $w_0(q)$, afin d'obtenir le facteur de forme $w(q)$ qui rend compte de toutes les interactions :

$$w(\vec{k}, \vec{q}) = w_0(\vec{k}, \vec{q}) + V_e(q) \quad (1.24)$$

Nous allons donner les expressions de ces deux potentiels en commençant tout d'abord par l'interaction électrostatique créée par le potentiel électrostatique $V_e^H(r)$ obtenu à partir de l'équation de Poisson en fonction de la densité de charge d'écran $n_{\text{écran}}(\vec{r})$:

$$\Delta V_e^H(\vec{r}) = -4\pi n_{\text{écran}}(\vec{r}) . \quad (1.25)$$

La densité de charge d'écran $n_{\text{écran}}(\vec{r})$ est le résultat de la réaction du gaz d'électrons libres dont la densité de charge est $n_0 = Cte$ aux perturbations créées par l'introduction des potentiels ioniques. Et obtenue à partir de la densité de charge $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} \Psi_k^*(\vec{r}) \Psi_k(\vec{r}) = n_0 + n_{\text{écran}}(\vec{r}) \quad (1.26)$$

4.1 La lacune de charge

La vraie densité des électrons de conduction s'écrit à partir de la vraie fonction d'onde $\Psi_k(r)$ représentative d'un électron $n(\vec{r})$. La densité calculée à partir de la pseudo-fonction d'onde $|X_{\vec{k}}\rangle$ est différente de $n(\vec{r})$ et permet de mettre en évidence la lacune de charge par $\rho(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} \Psi_k^*(\vec{r}) \Psi_k(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} X_k^*(\vec{r}) X_k(\vec{r}) + \rho(\vec{r}) \quad (1.27)$$

Shaw et Harrison (1967), ont montré, par la règle de somme de Friedel, que la charge manquante située dans le cœur de l'ion peut être exprimée en fonction de la dépendance en énergie du modèle de potentiel :

$$\rho = \int_{\Omega_c} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} [|\psi_k|^2 - |X_k|^2] d\vec{r} = - \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} X_k^*(\vec{r}) \frac{dW(E_k)}{dE_k} X_k(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (1.28)$$

où Ω_c désigne le volume du cœur ionique.

La valeur totale de la lacune de charge est connue par contre sa répartition spatiale ne l'est pas car cela reviendrait à connaître $\Psi_k(\vec{r})$ exactement, y compris sur les cœurs. C'est-à-dire que l'équation de Schrödinger du métal a été exactement résolue. Néanmoins, Shaw (1968) a étudié l'incidence de plusieurs distributions types $\rho(\vec{r})$ de cette lacune de charge et a constaté que l'influence de cette répartition spatiale est négligeable. La densité de charge associée à la lacune de charge s'écrit dans l'espace réciproque :

$$\rho(\vec{q}) = \int_{\Omega_c} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \rho \frac{N}{V} M(\vec{q}) . \quad (1.29)$$

Dans laquelle intervient une fonction de modulation $M(\vec{q})$ supposée distribuée de façon uniforme sur le cœur et s'écrivant : $M(\vec{q}) = j_0(qR_c) + j_2(qR_c)$

Avec : $R_c = \frac{R_0 + 3R_1 + 5R_2}{9}$ et j_i est la fonction de Bessel d'ordre i .

4.2 Densité de charge d'écran

Pour déterminer la densité de charge d'écran il nous faut revenir à l'équation (1.18) dans laquelle le terme a_0 n'a pas pu être déterminé par la théorie des perturbations et avait été laissé libre. Il ne peut pas être nul sinon $X_k(\vec{r})$ serait normée et $\Psi_k(\vec{r})$ ne le serait plus. En supposant donc cette dernière normée, a_0 n'est pas nul et sa valeur est liée à la lacune de charge. Il est possible de montrer que :

$$a_0(\vec{k}) = \frac{N}{2V} \int_{\text{coeur}} \left\langle X_{\vec{k}}(\vec{r}) \left| \frac{dW}{dE} \right| X_{\vec{k}}(\vec{r}) \right\rangle. \quad (1.30)$$

La densité de charge totale peut être déterminée par le développement en perturbation de la pseudo fonction d'onde $X_{\vec{k}}(\vec{r})$. L'expression développée de la densité de charge d'écran dans l'espace réel est :

$$n_{\text{ecran}}(\vec{r}) = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \sum_{\vec{q} \neq 0} a_{\vec{q}}(\vec{k}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} + \sum_i \rho \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.31)$$

Dans l'expression précédente, la distribution de Dirac provient de la localisation de la lacune de charge sur les cœurs ioniques qui sont les zones où la pseudo-fonction d'onde diffère de la vraie. La transformée de Fourier de cette équation est :

$$n_{\text{ecran}}(\vec{q}) = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} a_{\vec{q}}(\vec{k}) + \rho \frac{N}{V} S(q) M(q), \quad (1.32)$$

où interviennent le facteur de structure: $S(q) = \frac{1}{N} \sum_{\mu} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\mu}}$ et la fonction de modulation $M(q)$ définis précédemment.

4.3 Notion d'autocohérence

L'équation (1.25) de Poisson qui relie le potentiel d'écran électrostatique à la densité d'écran sera utilisée dans l'espace réciproque est s'écrit :

$$V_e^H(q) = \frac{4\pi}{q^2} \cdot n_{\text{ecran}}(q). \quad (1.33)$$

La densité de charge d'écran est due au potentiel perturbateur $W_0(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des ions. Dans le métal, il faudra prendre en compte les interactions électrostatiques entre électrons de conduction. Par conséquent, le potentiel perturbateur ne sera plus le même et sa nouvelle expression $W'(\vec{r})$ tiendra compte du potentiel d'écran, soit :

$$W'(\vec{r}) = W_0(\vec{r}) + V_e^H(\vec{r}) \quad (1.34)$$

La densité de charge $n_{ecran}(\vec{r})$ dépend alors de la nouvelle perturbation $W'(\vec{r})$. En effet, cette perturbation dépend du potentiel $V_e^H(\vec{r})$, lui-même relié à $n_{ecran}(\vec{r})$ par l'équation de Poisson (1.25). C'est ici qu'apparaît clairement la notion d'autocoherence. De façon itérative, il est possible d'établir une valeur de $n_{ecran}(\vec{r})$ à l'équilibre. C'est l'écrantage autocohérent.

4.4 Calcul autocohérent du potentiel d'écran électrostatique

L'expression du potentiel $V_e^H(q)$ est obtenue à partir des équations (1.33) et (1.32). Dans l'équation (1.32), les coefficients $a_{\vec{q}}(\vec{k})$ ont été remplacés par leurs expressions établies au moyen l'équation (1.18) modifiée. La modification de l'équation (1.18) réside dans le fait que terme $W_0(\vec{r})$ a été remplacé par $W'(\vec{r})$.

$$V_e^H(q) = \frac{4\pi}{q^2} \left[\frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | W'(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} + \rho \frac{N}{V} S(q) M(q) \right]. \quad (1.35)$$

Après avoir remplacée la somme discrète $\sum_{K \leq K_F}$ par l'intégration $\frac{2V}{8\pi^3} \int_{K \leq K_F} d\vec{K}$

et sachant que :

$$\int_{k \leq k_F} \frac{1}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k} = \left(\frac{\pi q}{2} \right)^2 (1 - \varepsilon_H(q)) \quad (1.36)$$

et dans laquelle apparaît la fonction diélectrique $\varepsilon_H(q)$ de Hartree-Lindhardt (1954) exprimée

en fonction du paramètre $\eta = \frac{q}{2k_F}$: $\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{1}{2k_F \pi \eta^2} \left[\frac{1 - \eta^2}{2\eta} \text{Ln} \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right]$ le potentiel

d'écran électrostatique peut se mettre sous la forme :

$$V_e^H(q) \varepsilon_H(q) = \frac{4}{q^2 \pi^2} \int_{k \leq k_F} \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | W'(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k} + \rho \frac{4\pi N}{q^2 V} S(q) M(q), \quad (1.37)$$

4.5 Le facteur de forme écranté

Le facteur de forme total écranté est défini de manière similaire au facteur de forme total non écranté $W_0(\vec{k}, \vec{q}) = \langle \vec{k} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{q} \rangle$ établi par l'équation (1.19), il tient compte des interactions entre électrons et s'écrit comme :

$$W'(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{1}{V} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} \hat{W}'(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = W_0(\vec{k}, \vec{q}) + V_e^H(q) \quad (1.38)$$

Comme le facteur de structure $S(q)$ peut être factorisé dans les deux termes $W_0(\vec{k}, \vec{q})$ et $V_e^H(q)$, cela permet de définir le facteur de forme individuel écranté qui s'écrit sous la forme :

$$w'(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{w_0(q) + v_d(q)}{\epsilon_H(q)} + f_0(\vec{k}, \vec{q}) + g(q) \quad (1.39)$$

Le potentiel local
$$v_d(q) = \rho \frac{N}{V} \frac{4\pi}{q^2} M(q) \quad (1.40)$$

provient de la lacune de charge.

Les fonctions $w_0(q)$ et $f_0(\vec{k}, \vec{q})$ désignent respectivement les parties locale et non locale du facteur de forme individuel nu. La fonction $g(q)$ est le terme d'écrantage dû à la partie non locale et est donnée par :

$$g(q) = \frac{4}{\epsilon_H(q) q^2 \pi^2} \int_{k \leq k_F} \frac{f_0(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k}, \quad (1.41)$$

Dans laquelle intervient la fonction diélectrique de Hartree-Lindhardt, $\epsilon_H(q)$. Lorsque le potentiel est uniquement local, les termes contenant les contributions relatives à la non-localité disparaissent et le facteur de forme écranté s'écrit comme le rapport du facteur de forme nu par la fonction diélectrique :

$$w'(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{w_0(q)}{\epsilon_H(q)} \quad (1.42)$$

5 Introduction des effets d'échange et corrélation

Jusqu'ici nous avons traité les conséquences de l'interaction coulombienne entre un électron et les autres électrons de valence. Il nous reste à traiter les effets d'échange et corrélation entre les électrons correspondant au terme $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ de l'équation (1.7).

5.1 Expression du potentiel d'échange et corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation $V_e^{xc}(q)$ défini par la théorie de la réponse linéaire (Shaw 1970) de façon analogue au premier, et s'écrit à l'aide de la fonction de $G(q)$ qui pourra avoir différentes expressions suivant les auteurs :

$$V_e^{xc}(q) = -\frac{4\pi n_{xc}(q)}{q^2} G(q) \quad \text{avec} \quad n_{xc}(q) = \frac{\epsilon_H(q)}{\epsilon(q)} n_{ecrm}(q) \quad (1.43)$$

5.2 La fonction $G(q)$

En effet, de nombreux travaux ont été effectués pour déterminer cette fonction $G(q)$, qui comme nous le constaterons par la suite, a une très grande influence sur la représentation des interactions électron-ion au sein du métal. Les expressions les plus employées de $G(q)$ ont été élaborées par Vashishta-Singwi (1972) et par Ichimaru-Utsumi (1981). Bretonnet et Boulahbak (1995) en ont élaboré une et ont comparé leurs résultats avec les données de simulation d'Ortiz et Ballone (1994). Plus récemment en suivant la méthode initiée par Bretonnet et Boulahbak, Hellal et coll. (2003) ont obtenu de nouvelles expressions de correction locale.

Dans notre travail, nous utiliserons les deux premières. De plus, celle d'Ichimaru-Utsumi semble être plus efficace que celle de Vashishta-Singwi. En effet, elle tient mieux compte des corrélations électroniques aux petites distances et par conséquent est plus adaptée aux systèmes dont la densité électronique est élevée. Nous allons donner l'expression de ces deux fonctions.

L'expression de $G(q)$ calculée par Vashishta-Singwi est :

$$G^{VS}(q) = A \left[1 - \exp \left(-B \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \right) \right] \quad (1.44)$$

dans laquelle A et B sont deux paramètres, tabulés par les auteurs, qui dépendent de la densité électronique.

L'expression de $G(q)$ calculée par Ichimaru-Utsumi est :

$$G^{IU}(q) = A\eta^4 + B\eta^2 + C + \left(A\eta^4 + \left(B + \frac{3}{8}A \right) \eta^2 - C \right) \frac{4 - \eta^2}{4\eta} \text{Ln} \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right| \quad (1.45)$$

Avec $\eta = \frac{q}{k_F}$ et A , B et C des paramètres tabulés par les auteurs.

5.3 Potentiel d'écran total

Le potentiel d'écran total $V_e(q)$ est donné par la somme du potentiel d'écran électrostatique $V_e^H(q)$ et du potentiel d'écran d'échange et corrélation $V_e^{XC}(q)$. Les expressions de ces deux derniers potentiels ont été fournies respectivement par les équations (1.35 et 1.43) et permettent d'écrire $V_e(q)$:

$$V_e(q) = \frac{4\pi n_{xc}(q)}{q^2} [1 - G(q)] , \quad (1.46)$$

La démarche autocohérente du calcul de la densité de charge d'écran $n_{ecran}(q)$ utilisée pour le potentiel $V_e^H(q)$ doit alors être étendue au potentiel d'écran total $V_e(q)$ qui inclut des échanges et corrélations entre les électrons de conduction.

$$V_e(q) = \left[1 - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} \right] V_e^H(q) , \quad (1.47)$$

Dans laquelle intervient la fonction diélectrique statique $\varepsilon(q)$ définie par :

$$\varepsilon(q) = 1 - [1 - G(q)][1 - \varepsilon_H(q)] . \quad (1.48)$$

5.4 Facteur de forme écranté avec échange et corrélation

Il faudra alors ajouter au facteur de forme individuel $w(\vec{k}, \vec{q})$ la contribution due aux effets d'échange et corrélation. La nouvelle expression du facteur de forme individuel écranté d'un ion du métal sera alors :

$$w(\vec{k}, \vec{q}) = [w_0(\vec{k}, \vec{q}) + V_e^H(q)] - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} V_e^H(q) \quad (1.49)$$

La relation précédente peut aussi s'écrire de la façon suivante :

$$w(\vec{k}, \vec{q}) = w'(\vec{k}, \vec{q}) - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} [w'(\vec{k}, \vec{q}) - w_0(q) - f_0(\vec{k}, \vec{q})] , \quad (1.50)$$

où $w'(\vec{k}, \vec{q})$ est le facteur de forme écranté ne tenant pas compte des effets d'échange et corrélation défini selon l'équation (1.39).

6 L'énergie des métaux liquides et le potentiel effectif

6.1 Evaluation de l'énergie totale

L'énergie totale du métal a été évaluée par (Harrison 1966) où il fait apparaître deux contributions à l'énergie qui seront énumérées ci-dessous. L'une résulte des interactions directes entre les ions, et l'autre représente l'énergie due aux interactions électroniques.

- L'interaction directe entre les ions **ramenée à un ion** s'écrit :

$$E_d = \frac{1}{2N} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{\widehat{Z}^2}{(\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu)} \quad (1.51)$$

où $\widehat{Z} = Z - \rho$: est la valence effective et ρ est la lacune de charge mise en évidence par l'équation (1.29) et dépendra alors du choix du pseudo potentiel.

- L'énergie électronique **ramenée à un ion** est calculée au moyen d'un développement en perturbation similaire à celui utilisé dans les équations (1.16) et (1.18) en ayant remplacé le terme $W_0(\vec{r})$ par $W(\vec{r})$:

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} E(k) = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \left[\frac{k^2}{2} + \langle \vec{k} + \vec{q} / W(\vec{r}) / \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{\left\| \langle \vec{k} + \vec{q} / W(\vec{r}) / \vec{k} \rangle \right\|^2}{k^2 - \left\| \vec{k} + \vec{q} \right\|^2} \right]. \quad (1.52)$$

La somme $\sum_{k \leq k_F}$ correspond aux états occupés par les électrons qui sont des fermions et dont

l'énergie doit être inférieure à celle Fermi $E_F = k_F^2/2$. Or le terme $W(\vec{r})$ qui correspond au facteur de forme total contient l'interaction entre électrons. Par conséquent, l'énergie de cette interaction électron-électron est comptée deux fois et devra être retranchée une fois dans le calcul de l'énergie. L'énergie d'interaction entre électrons de conduction est l'intégrale sur le volume du produit de la variation spatiale de la densité électronique totale par le potentiel d'écran autocohérent :

$$E_{ee} = \frac{1}{2N} \int n(\vec{r}) V_e^H(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.53)$$

L'énergie totale par ion se met sous la forme :

$$E = \frac{3}{2} k_B T + E_d + E_{el} - E_{ee}. \quad (1.54)$$

• Le terme $\frac{3}{2}k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann) provient de l'énergie cinétique des ions en mouvement dans le métal. Cette énergie cinétique a été omise dans cadre de l'approximation adiabatique.

6.2 Energie de structure de bande

En ignorant dans un premier temps les effets d'échange et de corrélation (dans ce cas le facteur forme écranté est $W'(\vec{k}, \vec{q})$), l'expression de cette énergie est donnée par la somme du terme du développement au second ordre de l'énergie E_{el} et de l'énergie E_{ee} , soit :

$$E_{BS} = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \left\{ \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{2|W'(\vec{k}, \vec{q})|^2}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} \right\} - \frac{V}{2N} \sum_{\vec{q} \neq 0} n(q) V_e^H(q). \quad (1.55)$$

L'équation de Poisson et la relation (1.21) permettent d'écrire cette énergie sous la forme :

$$E_{BS} = \sum_{\vec{q} \neq 0} |S(q)|^2 F'(q), \quad (1.56)$$

dans laquelle la grandeur $F'(q)$ est la fonction énergie-vecteur d'onde introduite par Harrison (1966) :

$$F'(q) = \frac{2V}{8\pi^3 N} \int_{k \leq k_F} \frac{2 \left\| \langle \vec{k} + \vec{q} | w'(\vec{r}) | \vec{k} \rangle \right\|^2}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} dk - \frac{V}{2N} \frac{q^2}{4\pi} V_{SC}^2(q) \quad (1.57)$$

où $V_{SC}(q)$ est le potentiel d'écran lié au potentiel auto-cohérent défini par :

$$V_{SC}(q) = \frac{1 - \epsilon_H(q)}{\epsilon_H(q)} [w_0(q) + v_d(q)] + g(q) \quad (1.58)$$

La grandeur $F'(q)$ est dépendante du volume et indépendante de la structure. Shaw (1970) a montré que $F'(q)$, qui tend rapidement vers 0, se comporte en $-\frac{1}{q^2}$ au voisinage de zéro. Il a été conduit à définir une caractéristique énergie-vecteur d'onde normée $F'_N(q)$, donnée par la relation :

$$F'_N(q) = \frac{q^2}{2\pi \tilde{Z}^2} \frac{V}{N} F'(q), \quad (1.59)$$

et qui tend vers 1 aux petits vecteurs d'onde et dont expression est dans le cas général :

$$F'_N(q) = - \left(\frac{q^2 \mathcal{V}}{4\pi \widehat{Z}N} \right)^2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{1 - \varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} [w_0(q) + v_d(q)]^2 + 2g(q) [w_0(q) + v_d(q)] \\ + \varepsilon_H(q) g^2(q) + h(q) \end{array} \right\} \quad (1.60)$$

avec :

$$h(q) = \frac{4}{q^2 \pi^2} \int_{k \leq k_F} \frac{f_0^2(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k} \quad (1.61)$$

Si maintenant les effets d'échange et corrélation sont pris en compte alors la fonction $F'_N(q)$ doit être modifiée conformément à la démarche de Shaw (1970). Les calculs sont similaires à ceux utilisés pour le facteur de forme. La fonction $F_N(q)$ s'écrit :

$$F_N(q) = F'_N(q) + F_N^{XC}(q) \quad (1.62)$$

dans laquelle intervient :

$$F_N^{XC}(q) = \left(\frac{q^2 \mathcal{V}}{4\pi \widehat{Z}N} \right)^2 \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} G(q) [w'(\vec{k}, \vec{q}) - w_0(\vec{k}, \vec{q})] \quad (1.63)$$

due uniquement au effet d'échange corrélation.

6.3 Potentiel effectif interionique

Le potentiel effectif interionique est le potentiel entre deux ions du métal en présence des électrons de conduction. Il est une donnée essentielle pour la détermination de grandeurs physiques telles que la résistivité, pouvoir thermoélectrique, les facteurs de structure... Il peut être obtenu à partir du formalisme des pseudo-potentiels.

L'équation (1.56), peut s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{BS} &= \frac{1}{N^2} \sum_{q \neq 0} F(q) \left[\sum_{\mu \neq \nu} \exp(-iq(R_\mu - R_\nu)) + \sum_{\mu = \nu} \exp(-iq(R_\mu - R_\nu)) \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} F(q) + \frac{1}{2N} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2}{N} \sum_{q \neq 0} F(q) \exp(-iq.R_{\mu\nu}) \end{aligned} \quad (1.64)$$

et met en évidence un premier terme indépendant de la structure et un second dépendant de la structure. Ce dernier sera regroupé avec terme d'interaction directe entre les ions afin d'obtenir le potentiel effectif ramené à un ion et donné par :

$$\frac{U(r)}{N} = \frac{1}{2N} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{q \neq 0} \exp(-iq \cdot R_{\mu\nu}) \frac{4\pi \widehat{Z}^2}{Vq^2} [1 - F_N(q)] = \frac{1}{2N} \sum_{\mu \neq \nu} U(R_{\mu\nu}). \quad (1.65)$$

Les sommations discrètes s'étendent au cas continu en une intégration sur la variable q et devient :

$$U(r) = \frac{\widehat{Z}^2}{r} \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right] \quad (1.66)$$

7 Généralisation du formalisme aux alliages binaires

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à l'étude des interactions entre paires de particules dans un corps pur. Il convient maintenant de transférer le modèle ainsi établi au cas des alliages métalliques liquides. L'objectif est de calculer les potentiels effectifs nécessaires au calcul de la structure atomique de ces alliages.

7.1 Facteur de forme

Le facteur de forme écranté pour les corps purs a été précédemment défini suivant la relation (1.39). Il sera possible d'étendre ces relations aux alliages ainsi d'établir l'expression du facteur de forme pour chaque constituant de l'alliage suivant les relations :

$$w_{\alpha,\beta}'(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{w_0^{\alpha,\beta}(q) + v_d^{\alpha,\beta}(q)}{\varepsilon_H(q)} + f_0^{\alpha,\beta}(\vec{k}, \vec{q}) + g_{\alpha,\beta}(q) \quad (1.67)$$

où les grandeurs exprimées précédemment pour les corps purs dans les équations (1.40, 1.41 et 1.61) s'expriment dans le cas des alliages :

$$h_{\alpha\beta}(q) = \frac{4}{q^2 \pi^2} \int_{k \leq k_F} \frac{f_0^\alpha(\vec{k}, \vec{q}) f_0^\beta(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k}, \quad (1.68)$$

$$g_{\alpha\beta}(q) = \frac{4}{\varepsilon_H(q) q^2 \pi^2} \int_{k \leq k_F} \frac{f_0^{\alpha,\beta}(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k}, \quad (1.69)$$

$$v_d^{\alpha,\beta}(q) = \rho_{\alpha,\beta} \frac{N}{V} \frac{4\pi}{q^2} M_{\alpha,\beta}(q) . \quad (1.70)$$

Dans ces expressions, $w_0^\alpha(q)$ et $w_0^\beta(q)$ sont les parties locales des facteurs de forme correspondant à chaque type d'atome. Les termes $f_0^\alpha(\vec{k}, \vec{q})$ et $f_0^\beta(\vec{k}, \vec{q})$ sont les parties non locales.

Le facteur de forme écranté tenant compte des effets d'échange et corrélation (équation 1.50) s'écrit alors :

$$w_{\alpha,\beta}(\vec{k}, \vec{q}) = w'_{\alpha,\beta}(\vec{k}, \vec{q}) - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} \left[w'_{\alpha,\beta}(\vec{k}, \vec{q}) - w_0^{\alpha,\beta}(q) - f_0^{\alpha,\beta}(\vec{k}, \vec{q}) \right] . \quad (1.71)$$

7.2 Potentiels effectifs

L'équation (1.68) définissant le potentiel effectif dans le cas d'un composé pur est transférable aux cas d'un alliage de la façon suivante :

$$U_{\alpha\beta}(r) = \frac{\widehat{Z}_{\alpha,\beta}}{R} \left[1 - \frac{2}{\pi_0} \int_0^\infty F_{\alpha\beta}^N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right] \quad (1.72)$$

où $\widehat{Z}_{\alpha,\beta} = \widehat{Z}_\alpha \cdot \widehat{Z}_\beta$ et \widehat{Z}_α et \widehat{Z}_β sont les valeurs nominales (ou effectives si le pseudopotentiel est non local). Le nombre $F_{\alpha\beta}^N(q)$ est la fonction énergie-vecteur d'onde normée définie précédemment et qu'il va falloir établir dans le cas de l'alliage.

L'alliage binaire nécessite donc la connaissance des trois potentiels effectifs partiels, $U_{\alpha\alpha}(r)$, $U_{\beta\beta}(r)$ et $U_{\alpha\beta}(r)$. Ces derniers décrivent respectivement des interactions entre les deux catégories de d'atomes de même type et entre type différents. A partir de trois potentiel effectifs il est possible de définir le potentiel d'ordre selon de Singh et Sommer (1997) :

$$U_{ord}(r) = U_{\alpha\beta}(r) - (U_{\alpha\alpha}(r) + U_{\beta\beta}(r)) / 2 , \quad (1.73)$$

qui gouverne l'ordre chimique au sein de l'alliage tel que la tendance à l'hétéro-coordination ou à l'homo-coordination voire la démixtion. Historiquement, la notion de potentiel d'ordre a été développé en même temps par Inglesfield (1969) qui l'a nommé « potentiel d'alliage » et

par Heine et Weaire (1970) qui l'ont nommé « potentiel d'ordre ». Hafner développe le concept dans son livre « From Hamiltonians to Phase Diagrams » (1987) :

$$U_{ord}(r) = c_\alpha c_\beta [U_{\alpha\alpha}(r) + U_{\beta\beta}(r) - 2U_{\alpha\beta}(r)]. \quad (1.74)$$

C'est cette dernière formule, dans laquelle intervient le produit des concentrations, que nous utiliserons dans nos programmes de calcul de potentiels effectifs.

7.3 Fonction énergie-vecteur d'onde normée d'alliages

La fonction énergie-vecteur d'onde définie au paragraphe 6.2 pour les corps purs est étendue aux alliages. Elle s'écrit alors:

$$F_{\alpha\beta}^N(q) = -\frac{q^2}{2\pi Z_\alpha Z_\beta} \frac{V}{N} F_{\alpha\beta}(q) \quad (1.75)$$

où $F_{\alpha\beta}(q)$ est la fonction énergie-vecteur d'onde :

$$F_{\alpha\beta}(q) = \frac{V}{8\pi N} \left(\frac{1}{1-G(q)} \right) \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} [w_0^\alpha(q)w_0^\beta(q)] + g_\alpha(q)w_0^\beta(q) + g_\beta(q)w_0^\alpha(q) + \varepsilon g_\alpha(q)g_\beta(q) + h_{\alpha\beta}(q) - G(q)[1-G(q)]v_d^\alpha(q)v_d^\beta(q) \right] \quad (1.76)$$

Ainsi tout le formalisme nécessaire à l'obtention des potentiels effectifs interioniques pour l'étude des métaux et alliages métalliques liquides a été présenté. Il faut maintenant disposer de modèles de pseudo potentiels que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre.

8 Définition d'un modèle de potentiel

A cette étape, la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe et pourra être permise grâce à la modélisation des pseudo-potentiels. Ce qui a été fait très rapidement par les différents auteurs. Les différents modèles de pseudo potentiel reposent sur la base des différentes hypothèses de leur construction : conservation des valeurs propres (énergies) et orthogonalité. Nous allons présenter les principaux modèles en commençant les modèles non locaux.

8.1 Modèle de potentiel de Heine-Abarenkov (H-A)

Ces deux auteurs construisent leur modèle de potentiel pour l'ion libre qui ignore les effets des électrons de conduction. L'ion est ensuite introduit dans la matière condensée afin de tenir

compte des interactions entre les électrons de conduction et les électrons du cœur. Cela conduit à un décalage des niveaux d'énergie (core shift). Les paramètres du modèle seront alors modifiés. Puis ces auteurs prennent en compte les interactions entre les électrons de conduction dans l'écrantage auto cohérent du potentiel. Ils ont choisi un rayon $R_M > R_C$ (rayon du cœur ionique), au-delà duquel le potentiel est purement coulombien. A l'intérieur de la sphère de rayon R_M , et pour chaque valeur du moment angulaire l , ils ont supposé que le potentiel est constant. L'expression du modèle de potentiel de H-A pour l'ion libre comprend alors deux termes :

- un terme local coulombien :

$$W_0^L(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ -\frac{Z}{r} & r > R_M \end{cases}, \quad (1.77)$$

dans lequel Z est le nombre d'électrons de valence qui participent à la conduction.

- un terme non local

$$W_0^{NL}(r) = \begin{cases} -\sum_{l=0}^{\infty} A_l(E)_l P_l & r < R_M \\ 0 & r > R_M \end{cases} \quad (1.78)$$

où $P_l = \sum_{m=-l}^l |Y_l^m\rangle\langle Y_l^m|$ avec $|Y_l^m\rangle$ désignent les harmoniques sphériques.

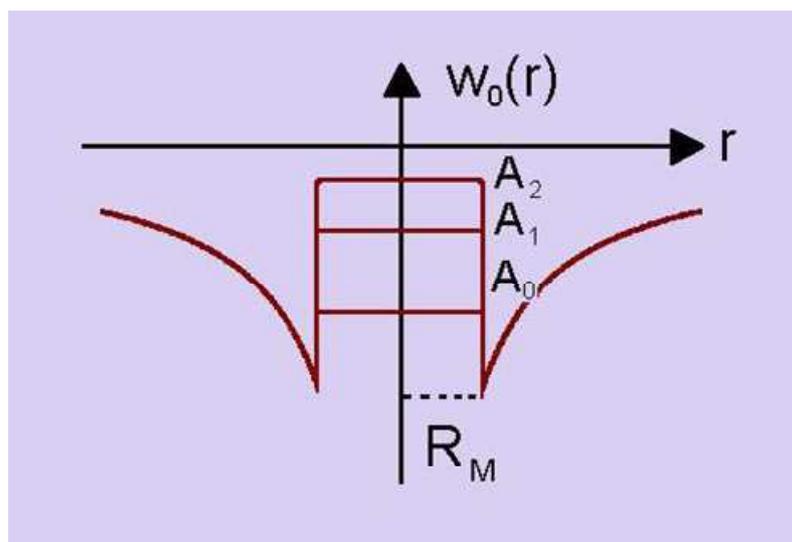


Figure 1.2 : Potentiel de Heine et Abarenkov.

Ce potentiel est par conséquent non local, dépendant de l'énergie et du type premier principe. Il nécessite les valeurs des paramètres $A_l(E)$ qui seront déterminés à partir des énergies

spectrales de l'ion libre considéré. En raison de l'absence des données nécessaires au calcul des termes d'ordre supérieur à $l=2$, ces auteurs ont supposé que $A_l = A_2, \forall l > 2$.

Finalement l'expression mathématique de leur pseudo potentiel est la suivante :

$$w_0(r) \begin{cases} = -\frac{Z}{r} & \text{si } r > R_M \\ = -A_2 - (A_1 - A_2)P_1 - (A_0 - A_2)P_0 & \text{si } r < R_M \end{cases} . \quad (1.79)$$

Ce modèle de pseudo potentiel est le premier et servira de base pour d'autres auteurs tels que Shaw (1968) et Ashcroft (1966) dont nous aller présenter les modèles.

8.2 Modèle de Potentiel de Shaw non-local

Shaw a amélioré le modèle de Heine-Abarenkov en apportant des solutions aux deux problèmes qu'il engendre :

- la détermination des paramètres $A_l(E)$ pour des valeurs de l supérieures à 2.
- l'égalité des rayons $R_C = R_M$, quelle que soient les valeurs de l .

- La première amélioration de Shaw est dans l'utilisation de différents rayons $R_l(E)$ pour chaque valeur de l . Ces rayons dépendent de l'énergie.

- La deuxième amélioration de Shaw consiste à donner aux paramètres indéterminés $A_l, l > 2$ la valeur que prend le vrai potentiel au point $R_l(E)$ car ce dernier est suffisamment faible et permet l'utilisation de la méthode des perturbations.

Afin de réduire le nombre de paramètres, Shaw introduit dans son modèle une relation d'optimisation qui relie ces rayons de cœur aux paramètres $A_l(E)$. Cette relation critère est la suivante :

$$A_l(E) = \frac{Z}{R_l(E)} . \quad (1.80)$$

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

$$w_0(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \left[A_l(E) - \frac{Z}{r} \right] P_l & r < R_l \\ -\frac{Z}{r} & r > R_l \end{cases} \quad (1.81)$$

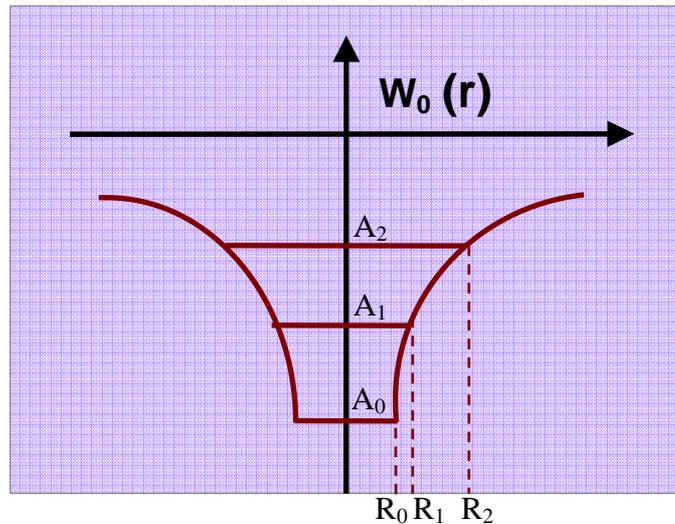


Figure 1.3 : *Modèle de potentiel de Shaw.*

Le calcul des valeurs de $A_i(E)$, de la lacune de charge à partir du modèle de Shaw nécessitent des subtilités et des approximations conduisant à un développement renormalisé dans lequel interviennent des masses effectives. La démarche peut être trouvée dans les articles originaux ou de synthèses telles que celui de Hellal (2005).

Ce modèle non local ne sera utilisé dans notre travail, car le modèle de Shaw, très élaboré, est limité par le problème de la lacune de charge qui reste indéterminée. Mais, ce modèle est la base d'un modèle local que nous utiliserons et nous présenterons par la suite.

8.3 Modèle de Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS)

Les problèmes posés par la lacune de charge a été une des raisons qui ont conduit ces trois auteurs (1982) à définir une autre catégorie de pseudo-potentiels dite de « norme conservée » afin de s'en affranchir. Pour cela, ils ont construit l'état de l'atome isolé en considérant « tous les électrons » de l'atome isolé. La valeur propre de l'énergie associée aux pseudo-fonctions d'onde est identique à l'énergie de l'état de valence calculée à partir de tous les électrons. En dehors de la région de cœur, les vraies fonctions d'onde et les pseudo-fonctions d'onde sont strictement identiques. Ainsi, leur modèle permet de définir des pseudo-potentiels non locaux, mais indépendants de l'énergie.

La démarche délicate de la mise en œuvre du modèle de BHS n'est pas présentée ici dans son intégralité. Elle a été développée dans la thèse de Koubaa (1990) et dans celle d'Hellal (2003). Le modèle est défini sous la forme :

$$w_0(r) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l (V_c(r) + \Delta V_l(r)) \quad (1.82)$$

Avec :

$$V_c = -\frac{Z}{r} \left[\sum_{l=1}^2 C_i^{core} \operatorname{erf} \left((\alpha_i^{core})^{1/2} r \right) \right] \quad (1.83)$$

et

$$\Delta V_l(r) = \sum_{l=1}^3 \left[A_l(l) + r^2 A_{l+3}(l) e^{-\alpha_l(l)r^2} \right]. \quad (1.84)$$

Les effets de spin orbite ont été négligés dans l'équation (1.81), car nous avons estimé que les corrections qu'ils engendrent sur les propriétés électroniques des métaux normaux sont négligeables. En effet, d'après So, Moore et Wang (1978), les corrections de spin-orbite sur la résistivité ne dépassent pas les 7 % pour le plomb, qui est un corps assez lourd. En associant les trois équations précédentes, le pseudo-potentiel nu de BHS s'exprime sous la forme :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{r} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} \operatorname{erf} \left((\alpha_i^{core})^{1/2} r \right) + \sum_{l=0}^{\infty} \left[\sum_{i=1}^3 (A_i(l) + r^2 A_{i+3}(l)) e^{-\alpha_i(l)r^2} \right] \hat{P}_l \quad (1.85)$$

Les paramètres C_i^{core} , α_i^{core} et α_i ont été tabulés dans les articles de BHS, et les paramètres A_l sont calculés à partir des constantes C_i^{core} suivant une procédure détaillée dans la thèse de Nabila Koukba (1990). Les expressions du pseudo-potentiel écranté dans l'espace réciproque et de la fonction caractéristique énergie-nombre d'onde du modèle de BHS ont une forme plus simple que celle de Shaw car les masses effectives et la lacune de charge sont, par définition, absentes. L'expression du facteur de forme nu $w_0(\vec{k}, \vec{q})$, obtenu à partir de $w_0(r)$ est donc :

$$w_0(\vec{k}, \vec{q}) = w_0(\vec{q}) + f_0(\vec{k}, \vec{q}).$$

Avec une partie locale :

$$w_0(\vec{q}) = -\frac{4\pi Z}{q^2 \Omega} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} e^{-\frac{q^2}{4\alpha_i^{core}}}, \quad (1.86)$$

et une partie non locale :

$$f_0(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) P_l(\cos \theta) \int_0^{\infty} j_l(kr) j_l(k'r) \Delta V_l(r) r^2 dr \quad (1.87)$$

dans laquelle interviennent les polynômes de Legendre P_l et les fonctions de Bessel j_l . La variable θ est l'angle entre les vecteurs \vec{k} et \vec{k}' , de l'électron avant et après diffusion.

8.4 Modèle de potentiel d'Ashcroft

Les modèles locaux ont pour origine des formes simplifiées des modèles de type HA ou Shaw, ou bien sont semi-empiriques. Ils comportent un petit nombre de paramètres qui sont ajustés sur des propriétés physiques (énergie, résistivité, structure atomique...).

Le potentiel d'Ashcroft est une simplification du modèle HA. C'est un potentiel local, car à l'intérieur du cœur toutes les dépendances en fonction de nombre l sont nulles. L'interaction est purement coulombienne à l'extérieur du cœur et nulle à l'intérieur. Ce pseudo-potentiel s'écrit alors en fonction d'un seul paramètre, le rayon du cœur R_C :

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & r < R_C \\ -\frac{Z}{r} & r > R_C \end{cases} \quad (1.88)$$

dont la valeur est déterminée par ajustement d'une propriété macroscopique. C'est un modèle phénoménologique et non de type "premiers principes".

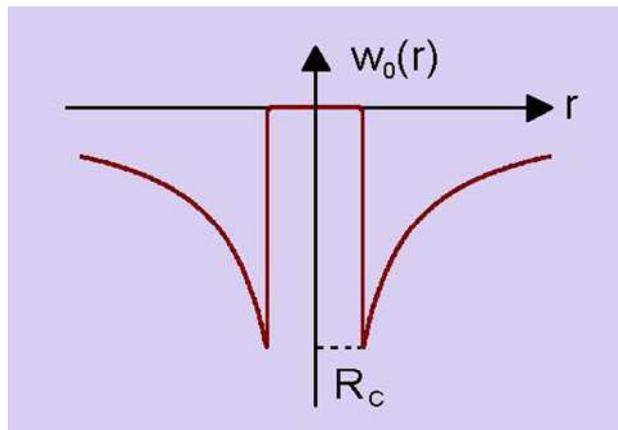


Figure 1.4 : Profil du pseudo potentiel d'Ashcroft.

De plus ce modèle d'Ashcroft ne dépend pas de l'énergie. Le facteur de forme nu, obtenu par transformée de Fourier de $w_0(r)$, n'a qu'une partie locale $w_0(q)$ qui s'écrit :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega q^2} \cos(qR_C) . \quad (1.89)$$

8.5 Modèle local de Shaw

Shaw (1972) a proposé une forme locale de son modèle ne comportant qu'un seul paramètre, le rayon du cœur R_C . C'est aussi une forme simplifiée du modèle HA. Pour laquelle

l'interaction est purement coulombienne à l'extérieur du cœur, constante à l'intérieur. L'expression mathématique de ce modèle ne présentant aucune discontinuité s'écrit :

$$w_0(r) = \begin{cases} A & r < R_C \\ -\frac{Z}{r} & r > R_C \end{cases} . \quad (1.90)$$

La continuité du potentiel est assurée en $r=R_C$ car en ce point ; $A = -\frac{Z}{R_C}$. La transformée de

Fourier $w_0(q)$ de $w_0(r)$:

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega q^2} \frac{\sin(qR_C)}{qR_C} . \quad (1.91)$$

C'est un modèle que nous allons utiliser par la suite pour le calcul de la structure de la plupart des métaux liquides et de leurs alliages.

8.6 Modèle de Fiolhais, Perdew, Armster, McLaren et Brajczewska

Le modèle de pseudo-potentiel de Fiolhais et coll. (FPAMB 1995, erratum 1996) est fondé sur l'analyse de trois paramètres pertinents (rayon électronique moyen r_s , valence Z et nombre d'électrons de valence interstitiels N_{int}) liés aux densités du métal (densité électronique et atomique) pour reproduire au mieux les propriétés physiques du métal à l'état solide : énergie de cohésion, module de compression et sa dérivée en fonction de la pression. Le modèle de FPAMB est construit de façon à obtenir un pseudo-potentiel le moins profond et le plus régulier possible appelé pseudo-potentiel évanescent. FPAMB imposent alors dans la construction de leur modèle les contraintes suivantes :

- Une valeur finie du pseudo potentiel en $r=0$
- Des dérivées première et troisième tendent vers zéro avec la distance r .
- Un comportement coulombien à grande distance.

La forme obtenue est :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{R_C} \left[\frac{1}{x} (1 - (1 + \beta x) e^{-\alpha x}) \right] - A e^{-x} , \quad (1.92)$$

dans laquelle R_C est le rayon de cœur et la variable x est définie par $x = r / R_C$. Les deux paramètres α et R_C restent ajustables car la valeur de paramètre β est calculée à partir des contraintes sur les dérivées. $w_0(r)$ peut se développer en fonction de la variable x :

$$W_0(r) \approx -\frac{Z}{R_C} \left\{ [\alpha - \beta - A] + x \left[-\frac{\alpha^2}{2} + \alpha\beta + A \right] + \frac{x^2}{2} \left[\frac{\alpha^3}{3} - \alpha^2\beta - A \right] + \frac{x^3}{6} \left[-\frac{\alpha^4}{6} + \alpha^3\beta + A \right] \right\}. \quad (1.93)$$

Les relations de contraintes sur les dérivées appliquées au point $x=0$ permettent d'écrire les deux équations :

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

afin de déterminer A et β en fonction de α :

$$A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)}.$$

La transformée de Fourier de $w_0(r)$ est donc :

$$w_0(q) = \frac{4\pi Z}{R} \left\{ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR)^2 + 1]^2} \right\}. \quad (1.94)$$

Les grandeurs α et R sont obtenues en fonction des trois paramètres r_s , Z et N_{int} au moyen de deux conditions. La première condition sur α et R , est la minimisation l'énergie de cohésion du métal par rapport r_s dont la valeur est la valeur expérimentale. La deuxième condition impose la façon de déterminer la valeur du troisième paramètre N_{int} (qui est le nombre d'électrons interstitiels se trouvant entre la surface de la cellule de Wigner-Seitz w_s et la surface de la plus grande sphère contenue dans cette cellule). Dans le cas d'un pseudo-potentiel individuel (r_s, Z et N_{int}), N_{int} est égal à la densité électronique du gaz uniforme d'électrons. Dans le cas d'un pseudo-potentiel universel (r_s et Z), la valeur de N_{int} est obtenue à partir de la densité des électrons de valence dans le cadre de l'approximation de la densité locale.

Conclusion

Dans ce chapitre nous venons de présenter le formalisme des pseudo-potentiels en rappelant tout d'abord les trois hypothèses sur lesquelles ils reposent. Les pseudo-potentiels permettent de calculer des potentiels effectifs inter-ionique nécessaires au calcul de la structure. Ce formalisme est parfois complexe, surtout avec des pseudo-potentiels non locaux, soulève quelques problèmes comme celui des transférabilités de l'atome isolé au métal liquide puis de ce dernier à alliage liquide. Ces problèmes sont partialement résolus par l'introduction des masses effectives. Au milieu des années 80, Car et Parinello ont proposé une nouvelle méthode du calcul de la structure dans laquelle les effets électroniques quantiques sont séparés du potentiel inter ionique et s'affranchissent des hypothèses inhérentes du formalisme des pseudo-potentiel. Mais leur calcul nécessite de puissants ordinateurs et se fait sur un nombre de particules relativement faible. C'est pourquoi comme nous le verrons et l'appliquerons dans les deux chapitres suivants, les potentiels effectifs calculés à partir des pseudo-potentiels offrent la possibilité de simuler des structures avec un grand nombre de particules et sur des temps d'exécution important.

Bibliographie :

- Abarenkov I. V. and Heine V., *Phil. Mag.* (1965) **12**, 529
- Animalu A. O. E., *Phil. Mag.* (1965) **11**, 379
- Animalu A. O. E. and Heine V., *Phil. Mag.* (1965) **12**, 1249
- Animalu A. O. E., *Phys. Rev. B.* (1973) **8**, 3542
- Ashcroft N.W., *Phys. Lett.* (1966) **23**, 48
- Austin B. J., Heine V. and Shaw L.J., *Phys. Rev.* (1962) **127**, 276
- Bachelet G.B., Hamann D.R, and Schlüter M., *Phys. Rev. B* (1982) **26**, 4199
- Born M. and Oppenheimer J.R., *Ann. Phys.* (1927) **84**, 457
- Bretonnet . J.L. and Boulahkbak M., *Phys. Rev. B* (1995) **53**, 6859
- Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M. and Brajczewska M., *Phys. Rev. B* (1995) **51**, 14001; *erratum* (1996)**53**, 13193
- Hafner J., *Phys. Rev. B* (1977) **15**, 617
- Hafner R J., *From Hamiltonians to Phase diagrams* (1987), Solid-State Sciences 70, Springer-Verlag.
- Harrison W.A., *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (1966), Benjamin, New York
- Heine V. and Abarenkov I.V., *Phil. Mag.* (1964) **9**, 451
- Heine V. and Weaire D., *Solid State Physics.* (1970) **24**, (Academic press, New-York and London)
- Hellal S. *Thèse de Doctorat d'état.* Université de Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou et Université de Metz, (2005)
- Hellal S., Gasser J.G., and Issolah A., *Phys. Rev. B* (2003) **68**, 94204
- Ichimaru S.and Utsumi K., *Phys. Rev. B* (1981) **2**, 7385
- Inglesfield J. E., *J. Phys. C. (Solid St. Phys)* (1969) **2**, 1285
- Koubaa N., *Thèse de Doctorat de spécialité,* Université de Metz, (1990)
- Linhardt J., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* **28** (1954), 8
- Nigon M., *Thèse de Doctorat de spécialité,* Université de Metz, (2002)
- Ortiz G. and Ballone R., *Phys. Rev. B* (1994) **50**, 1391
- Singh R. N. and F. Sommer., *Rep. Prog. Phys* (1997) **60**, 57
- Sham L. J., *Proc. Phys. Soc.* (1961) **78**, 895
- Shaw R.W. and Harrison W.A., *Phys. Rev.* (1967) **163**, 604
- Shaw R.W., *J. Phys. C, Sol. Stat. Phys.* (1970) **3**, 1140
- Shaw R.W., *Phys. Rev.* (1968) **174**, 769

Chapitre 1 : Théorie des pseudo-potentiels dans les métaux

Shaw R.W., Phys. Rev. B (1972) **5**, 4742

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

So C. B., Moore R. A. and Wang S., J. Phys. F.(1978) **8**, 785

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

Chapitre 2

Structure des métaux liquides

I Introduction

La structure d'un corps rend compte de l'arrangement des atomes dans l'espace. Le corps peut être à l'état gazeux donc complètement désordonné, à l'état solide qui est bien ordonné, ou, à l'état liquide (ou amorphe) qui est intermédiaire entre les deux états précédemment cités. C'est-à-dire qu'il existe un ordre à courte distance et un désordre à grande distance. L'étude de la structure des liquides fait appel à des notions qui seront développées dans ce chapitre. Les métaux liquides sont un cas particulier des liquides qui feront appel au même formalisme. Plus précisément, leur structure, en tant que système désordonné, rend compte de manière quantitative la configuration moyenne détaillée des atomes dans l'espace. Cette structure est alors décrite par les fonctions de distribution. Parmi elles, la fonction de corrélation radiale joue un rôle essentiel dans la théorie des liquides. Sa connaissance est primordiale. Le facteur de structure qui, comme nous le verrons est sa transformée de Fourier, est une grandeur tout aussi importante. Il peut être mesuré par des techniques de diffraction de rayons X ou de neutrons et calculé au moyen de différentes méthodes à partir du potentiel effectif inter-ionique. Ces dernières utilisent des techniques de simulation numérique ou des techniques analytiques qui s'inscrivent dans le formalisme de la physique statistique. Les techniques de simulation numérique permettent d'obtenir les fonctions de corrélation de paire et les facteurs de structure. Le domaine de calcul des fonctions de distribution de paire est limité à la taille

de la boîte de simulation, ce qui conduit à une imprécision dans les valeurs des facteurs de structure à angle faible. Ces techniques nécessitent l'utilisation de puissants calculateurs et d'une part sont la dynamique moléculaire (DM) et d'autre part la simulation Monte-Carlo (MC). De plus, elles permettent le calcul de grandeurs physiques qui sont, pour diverses raisons, difficilement accessibles à l'expérience, car les systèmes peuvent se trouver dans des conditions de pression et de température extrêmes. Les techniques analytiques, que nous n'utiliserons pas dans ce travail, utilisent le développement en diagrammes des fonctions de corrélation de paires en fonction de la densité. Elles permettent l'obtention du facteur de structure par des équations intégrales à partir de l'équation Ornstein Zernicke (1914). Les plus connues sont les équations de Percus-Yevick (PY) et HNC (chaînes hyper-réticulées), leurs différences proviennent des simplifications dans les familles de diagrammes apparaissant dans le développement. L'intérêt accordé aux grandeurs structurales, obtenues par des méthodes théoriques, est justifié dans la mesure où le potentiel inter-ionique peut lui-même être construit dans un formalisme «ab-initio » tel que celui des pseudo-potentiels qui font appel à différents concepts (chapitre précédent). L'étude comparative des facteurs de structure calculés obtenus, à partir de ces différents modèles avec le facteur de structure expérimental, conduit à une bonne compréhension des interactions au sein du système métallique à l'échelle microscopique.

2 Définition des grandeurs structurales

Les fonctions de distribution sont définies en physique statistique à partir de la densité de probabilité dans l'espace des phases. Une autre approche, expliquée par Waseda (1980), consiste à les considérer comme des moyennes statistiques de grandeurs définies à l'échelle microscopique. Nous appliquerons, dans une première partie, le formalisme à un liquide monoatomique pour lequel le facteur de structure peut se définir facilement. La deuxième partie est une extension de ce formalisme aux alliages binaires.

2.1 Fonction de distribution de paires et fonctions associées

La densité atomique du système d'un liquide monoatomique composé de N atomes occupant un volume V est :

$$\rho_0 = \frac{N}{V} \quad (2.1)$$

La fonction de distribution à une particule $\rho^{(1)}(\vec{r})$ peut s'écrire comme une série de points ou de distributions δ :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \quad (2.2)$$

où \vec{R}_{μ} est la position de chaque atome μ . Le nombre d'atomes N se détermine facilement par l'intégrale sur le volume du système: $\int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r}$.

On considère maintenant une paire d'atomes située à des positions \vec{r}_1 et \vec{r}_2 afin de définir la fonction densité de paires $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qui s'écrit de la même façon que l'équation 2.2 :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu \neq \mu}^{N-1} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_{\mu}) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_{\nu}) . \quad (2.3)$$

On constate que cette fonction est non-nulle seulement s'il y a à la fois un atome en \vec{R}_{μ} et un atome en \vec{R}_{ν} . Par conséquent, $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ détermine donc la probabilité de trouver en même temps un atome dans les éléments de volume $d\vec{r}_1$ et $d\vec{r}_2$. En fait, la grandeur $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est différente du produit $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2)$, car la probabilité qu'une particule se trouve en \vec{r}_2 peut dépendre de la probabilité d'avoir une particule en \vec{r}_1 . Ceci permet de définir la fonction de distribution de paire $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ tel que :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.4)$$

Si le système est homogène, alors $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \rho^{(1)}(\vec{r}_2) = \rho_0$. De plus n'importe quel point de l'espace peut être pris comme origine (invariance par translation). Il est alors possible de réécrire l'équation (2.4) en remplaçant \vec{r}_1, \vec{r}_2 par $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Pour un système désordonné isotrope comme le verre ou un liquide métallique, on obtient alors :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}) = \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_0^2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_0^2 g(\vec{r}) = \rho_0^2 g(r) \quad (2.5)$$

La fonction de densité de paire $\rho^{(2)}(\vec{r})$ est liée alors au produit de deux probabilités. La première réside dans le fait de trouver un premier atome à l'origine et est liée à la densité ρ_0 . La deuxième est la probabilité de trouver l'autre atome à la distance r du premier et est liée à la grandeur $\rho_0 g(r)$. Dans la pratique, on suppose qu'il y a un atome à l'origine (la première probabilité est alors égale à 1) et l'équation précédente devient :

$$\rho^{(2)}(r) = \rho_0 g(r) . \quad (2.6)$$

La grandeur $g(r)$ correspond alors à la fonction de distribution de paire et présente la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre atome pris comme origine. C'est pourquoi, elle est représentative des distances entre les atomes. Cette fonction $g(r)$ peut aussi être définie au moyen de la physique statistique par :

$$g(r) = \frac{N!}{\rho^2(N-2)!Z_N} \int \dots \int \exp[-U/k_B T] d^3\vec{R}_3 \dots d^3\vec{R}_N, \quad (2.7)$$

où Z_N désigne la fonction de partition dans l'ensemble canonique, U_t est l'énergie potentielle, k_B est la constante de Boltzmann. La fonction de corrélation de paire a le profil général représentée sur la figure 2.1. Cette dernière traduit plusieurs caractéristiques :

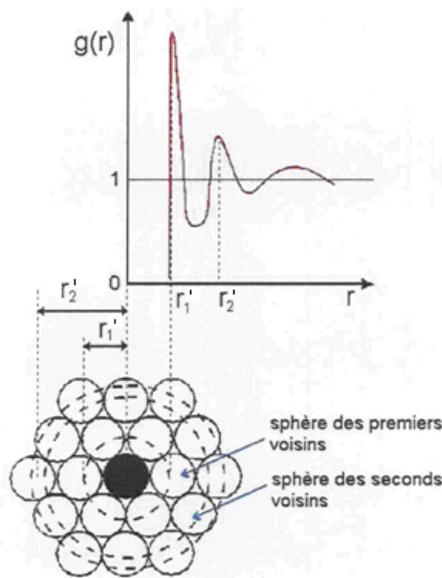


Figure 2.1 : *Fonction de corrélation de paire.*

Aux distances suffisamment grandes, les oscillations de fonction g s'atténuent et cette dernière tend vers l'unité, car les positions des atomes ne sont plus corrélées. Cela signifie que $\rho^{(2)}(r)$ tend vers la densité atomique moyenne ρ_0 . La fonction est nulle en dessous d'une certaine valeur r_c correspondant à la plus courte distance d'approche des deux particules. Le premier pic, intense et étroit, correspond à la localisation des plus proches voisins et caractérise la première sphère de coordination. Les oscillations, qui suivent, correspondent aux couches d'atomes successives et voient leur amplitude diminuer et leur largeur augmenter considérablement.

Il faut noter que, dans tout ce qui précède, la grandeur \vec{r} est définie dans un repère cartésien et $d\vec{r}$ représente un élément de volume égal à $dx dy dz$. En coordonnées sphériques, $d\vec{r}$ est remplacé par $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 4\pi r^2 dr$. On a alors :

$$n(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr = RDF(r) dr \quad (2.8)$$

Ici, $RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ est la fonction de distribution radiale (Radial Distribution Function). Elle peut être intégrée de façon à obtenir le nombre de coordination N_C (nombre d'atomes voisins) dans une sphère de coordination donnée :

$$N_C = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r) dr = 4\pi \rho_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r) dr \quad (2.9)$$

où r_1 et r_2 sont deux distances consécutives donnant un minimum de la fonction $g(r)$.

2.2 Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique $S(\vec{q})$ est obtenu à partir de la fonction de distribution de paire $g(r)$ par la transformée de Fourier :

$$S(q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty [g(r) - 1] e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.10)$$

Dans l'intégrale, le terme $\rho_0 [g(r) - 1]$ correspond à l'écart à la densité moyenne. Pour un système homogène et isotrope, la moyenne sur toutes les orientations de $\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rangle$ est égale à $(\sin(qr)/qr)$ et $d\vec{r} = 4\pi r^2 dr$ en coordonnées sphériques. On a ainsi :

$$S(q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2.11)$$

Le facteur de structure $S(q)$ est la grandeur mesurée lors d'une expérience de diffusion des neutrons ou des rayons X (Chapitre 3). Une forme typique est schématisée sur la figure 2.2. En fonction de la gamme de valeurs de q observée, $S(q)$ contient des informations sur différents aspects structuraux, aussi détaillés sur la figure 2.2.

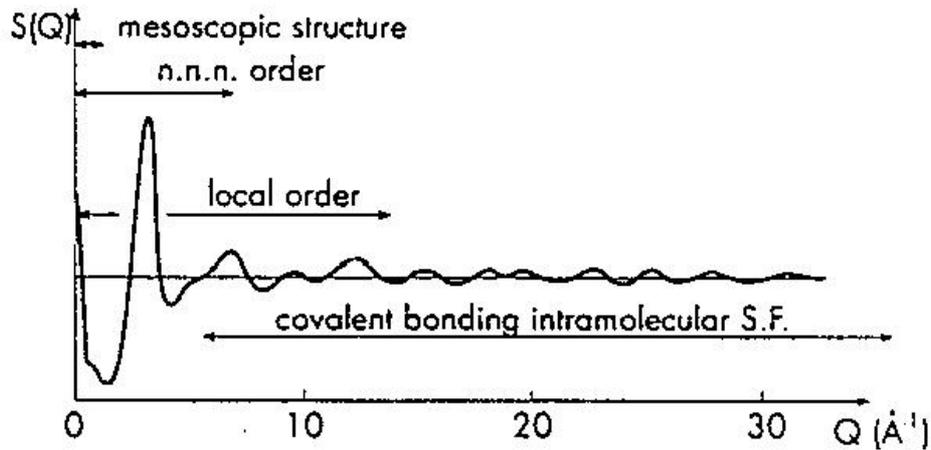


Figure 2.2 : Exemple de facteur de structure $S(q)$ d'un liquide indiquant les régions en q liées à différents aspects de la structure. D'après Chieux (1993).

Les très basses valeurs de q , typiquement entre 0 et 0.3 \AA^{-1} , constituent le domaine correspondant aux fluctuations de densité ou de concentration. Les valeurs de $S(q)$, dans ce domaine caractérisent des structures à une échelle mésoscopique.

La région $[0.02-3] \text{ \AA}^{-1}$ rend compte de l'ordre à moyenne distance. De plus, elle fournit des informations sur des effets d'agrégation des nanostructures ou des hétérogénéités. L'ordre local dans les structures interatomiques ou intermoléculaires est caractérisé par la région allant de 0.2 à 15 \AA^{-1} . Dans cette région, les informations sur les corrélations entre premiers voisins sont centralisées aux plus petites valeurs de q . En particulier, dans le cas d'un système monoatomique, le premier pic intense localisé à $q = q_p$ est caractéristique d'une distance moyenne (dans l'espace directe) $d \approx 2\pi/q_p$ entre atomes voisins. En général, la région de l'espace au-delà de $8-10 \text{ \AA}^{-1}$ est vouée à l'étude de structures intramoléculaires. Pour les paires d'atomes où les distances interatomiques sont bien définies avec des liaisons covalentes, par exemple, il est possible trouver des pics jusqu'à des valeurs de q comprises entre 40 et 60 \AA^{-1} . Le facteur $S(q)$, qui a toujours pour limite 1 aux grandes valeurs q , permet d'accéder à la fonction de distribution de paires $g(r)$ par une transformation de Fourier inverse :

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q [S(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (2.12)$$

Il faut noter que l'intégrale utilisée dans l'équation précédente est définie sur tout l'espace (de 0 à ∞). En pratique, les mesures de diffraction sont faites dans un domaine restreint en q

limité par une valeur maximum q_{\max} . L'intégration sur ce domaine restreint entraîne alors un élargissement des pics dans la fonction $g(r)$ ainsi que l'apparition de lobes parasites autour des pics.

3 Alliage polyatomique

Les propriétés chimiques différentes des espèces atomiques constituant un système polyatomique donnent lieu à une corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes. Ces corrélations conduisent donc à de nouvelles interprétations du facteur de structure $S(q)$ inexistante dans un système monoatomique.

Soit un système composé par N types d'atomes différents. Il existe donc $N(N+1)/2$ paires atomiques $\alpha\beta$. Pour chacune d'elles, il est possible de définir un facteur de structure et une fonction de distribution de paires partielles $S_{\alpha\beta}(q)$ et $g_{\alpha\beta}(r)$ (qui a toujours l'unité comme limite à grande distance). D'après l'équation 1.11, on peut écrire :

$$a_{\alpha\beta}(q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^\infty r [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(qr) dr \quad (1) \quad (2.13)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q [a_{\alpha\beta}(q) - 1] \sin(qr) dq . \quad (2.14)$$

Ici, ρ_0 est toujours la densité atomique moyenne du système.

Comme nous le verrons par la suite, le facteur de structure $S(q)$, peut être obtenu par une mesure de diffraction, et correspond à une somme pondérée des facteurs de structure partiels. Sa forme reste similaire à celle présentée sur la figure 2.2 dans le cas du système monoatomique, mais cette fois les pics identifient des distances moyennes interatomiques ou intermoléculaires, selon le cas. Comme $S(q)$, $g(r)$ est une somme pondérée des fonctions de distribution de paires partielles $g_{\alpha\beta}(r)$. Celles-ci sont relatives à la probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α pris comme origine.

(1) Le facteur de structure a été noté $a_{\alpha\beta}(q)$ au lieu de $S_{\alpha\beta}(q)$ de façon à assurer la compatibilité avec la suite de cet exposé et fidèle aux notations utilisées dans le livre de Waseda.

Il est possible de définir des fonctions de distribution radiale $RDF_{\alpha\beta}(r)$ partielles :

$$RDF_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho_0 c_\beta r^2 g_{\alpha\beta}(r) . \quad (2.15)$$

Le nombre de coordination partiel $n_{\alpha\beta}$, qui est le nombre moyen d'atomes β entre les couches sphériques de rayons r_1 et r_2 autour d'un atome α , est donné par l'intégration de la fonction de distribution radiale partielle $RDF_{\alpha\beta}(r)$:

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_0 c_\beta \int_{r_1}^{r_2} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr , \quad (2.16)$$

où c_β est la concentration de l'espèce β . On peut noter que $g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$, du fait de l'isotropie du système. Ceci est aussi valable pour les facteurs de structure partiels pour lesquels $a_{\alpha\beta}(q) = a_{\beta\alpha}(q)$, mais ce n'est pas le cas avec les nombres de coordination ($n_\alpha^\beta \neq n_\beta^\alpha$, mais on a $c_\alpha n_\alpha^\beta = c_\beta n_\beta^\alpha$).

3.1 Cas d'alliage liquide binaire

Nous allons maintenant étudier le cas d'un mélange binaire constitué de deux types d'atomes a et b . Soient N_a et N_b les nombres d'atomes des espèces a et b , et N le nombre total d'atomes. Les concentrations correspondantes sont définies par : $c_a = N_a / N$ et $c_b = N_b / N$. Il existe alors dans ce mélange trois fonctions de corrélations de paire partielles $g_{aa}(r)$, $g_{bb}(r)$ et $g_{ab}(r)$ relatives aux paires d'atomes $a-a$, $b-b$ et $a-b$ auxquelles sont associées les facteurs de structure partiels $a_{aa}(q)$, $a_{bb}(q)$ et $a_{ab}(q)$. La moyenne $\langle \ell(q) \rangle$ et la moyenne quadratique $\langle \ell^2(q) \rangle$ des longueurs de diffusion atomique $\ell_a(q)$ et $\ell_b(q)$ relatives aux espèces a et b sont par définition :

$$\langle \ell(q) \rangle = c_a \ell_a(q) + c_b \ell_b(q) \quad (2.17)$$

et
$$\langle \ell^2(q) \rangle = c_a \ell_a^2(q) + c_b \ell_b^2(q) \quad (2.18)$$

Les fonctions de corrélation de paire $g_{ab}(r)$, par extension de l'équation (2.7) deviennent :

Pour les neutrons les longueurs de diffusion $\ell_\alpha(q) = b_\alpha$ s'écrivent $\ell_\alpha(q) = b_\alpha$ et sont indépendantes du module du vecteur de diffusion q .

$$g_{ab}(r) = \frac{N_a! N_b!}{\rho_a \rho_b (N_a - 2)! (N_b - 2)! Z_N} \frac{1}{\int \dots \int} \exp[-U(k_B T)] d^3 R_{a2} \dots d^3 R_{aN_a} \dots d^3 R_{bN_b} \quad (2.19)$$

dans laquelle interviennent les densités partielles $\rho_a = \rho c_a$, $\rho_b = \rho c_b$.

Le facteur de structure total $S(q)$ s'exprime en fonction de trois composantes partielles pour des alliages binaires suivant différents formalismes, Ashcroft et Langreth (1967) [AL], Faber-Ziman (1972) [FZ] et Bhatia-Thornton (1970) [BT]. Il en est de même pour la fonction de distribution de paire par linéarité de la transformée de Fourier. Les trois formalismes ne seront pas présentés en ordre chronologique, nous commencerons par le formalisme de [FZ].

3.2 Formalisme de Faber et Ziman (FZ)

Ce formalisme de Faber et Ziman (1972) consiste à traiter chaque composant comme « dilué » dans l'alliage. Dans ce formalisme, qui fait intervenir la densité totale ρ_0 , les facteurs de structure partiels (FSP) et leurs fonctions partielles de corrélation de paire correspondantes au moyen des équations (2.13) et (2.14) sont appliquées au système binaire :

$$a_{ab}(q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^\infty r [g_{ab}(r) - 1] \sin(qr) dr \quad (2.20)$$

et :

$$g_{ab}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q [S_{ab}(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (2.21)$$

Dans ce formalisme, le facteur de structure total $S(q)$ s'écrit en fonction des facteurs de structure partiels de Faber-Ziman (FSP FZ) :

$$S(q) = \langle \ell(q) \rangle^{-2} \left(\sum_a \sum_b c_a c_b \ell_a(q) \ell_b(q) a_{ab}(q) + \underbrace{\langle \ell^2(q) \rangle - \langle \ell(q) \rangle^2}_{Laue} \right) \quad (2.22)$$

et fait intervenir le terme $\langle \ell^2(q) \rangle - \langle \ell(q) \rangle^2$ qui est appelé le « Laue » et qui n'est pas représentatif de la structure. Il sera parfois soustrait de manière à définir un nouveau facteur total $S'(q)$ de [FZ] :

$$S'(q) = \sum_a \sum_b c_a c_b \frac{\ell_a(q) \ell_b(q)}{\langle \ell(q) \rangle^2} a_{ab}(q) \quad (2.23)$$

Cette écriture n'est valable que si le terme $\langle \ell(q) \rangle$ est différent de 0. Or, ce n'est pas toujours le cas (par exemple pour les alliages « zéro » en diffusion de neutrons). Cette écriture n'est pas universelle. Il faudra donc faire attention à ne pas confondre les deux écritures.

3.3 Formalisme d'Ashcroft et Langreth (AL)

Le formalisme d'Ashcroft-Langreth (1967) consiste à considérer le système comme une juxtaposition de trois sous systèmes ($a-a$, $b-b$ et $a-b$) ayant respectivement les trois densités partielles (ρ_a , ρ_b et $(\rho_a \rho_b)^{1/2}$) et permet d'écrire le facteur de structure total de la manière suivante :

$$S(q) = \sum_a \sum_b (c_a c_b)^{1/2} \frac{\ell_a(q) \ell_b(q)}{\langle \ell^2(q) \rangle} S_{ab}(q) \quad (2.24)$$

dans laquelle interviennent alors les FSP de [AL] reliés aux fonctions partielles de corrélation de paire $g_{ab}(r)$ de la manière suivante :

$$S_{ab}(q) = \delta_{ab} + (\rho_a \rho_b)^{1/2} \int [g_{ab}(r) - 1] \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

Il sera possible de les écrire en fonction de FSP de [FZ] :

$$S_{ab}(q) = \delta_{ab} + \sqrt{c_a c_b} (a_{ab}(q) - 1) \quad (2.26)$$

et réciproquement :

$$a_{ab}(q) = \left[(S_{ab}(q) - \delta_{ab}) / \sqrt{c_a c_b} \right] + 1 \quad (2.27)$$

3.4 Formalisme de Bhatia-Thornton (BT)

C'est un formalisme couramment employé qui a été développé par Bhatia et Thornton (1970) pour mieux mettre en évidence les corrélations chimiques entre espèces au sein de l'alliage. Le facteur de structure total dans ce formalisme $S(q)$ s'écrit en fonction des facteurs de structure partiels notés $S_{NN}(q)$, $S_{CC}(q)$ et $S_{NC}(q)$ de Bhatia-Thornton (FSP BT) :

$$S(q) = \frac{\langle \ell(q) \rangle^2}{\langle \ell^2(q) \rangle} S_{NN}(q) + 2 \langle \ell(q) \rangle \frac{[\ell_a(q) - \ell_b(q)]}{\langle \ell^2(q) \rangle} S_{NC}(q) + \frac{[\ell_a(q) - \ell_b(q)]^2}{\langle \ell^2(q) \rangle} S_{CC}(q) \quad (2.28)$$

Les trois FSP BT s'expriment en fonction des FSP FZ et ont des significations physiques claires tant dans l'espace réel que réciproque :

- Le FSP $S_{NN}(q)$ s'écrit :

$$S_{NN}(q) = c_a^2 a_{aa}(q) + 2c_a c_b a_{ab}(q) + c_b^2 a_{bb}(q) \quad (2.29)$$

auquel est associée la fonction :

$$g_{NN}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty q (S_{NN}(q) - 1) \sin(qr) dq = c_a^2 g_{aa}(r) + 2c_a c_b g_{ab}(r) + c_b^2 g_{bb}(r) - 1 \quad (2.30)$$

La fonction de corrélation de paire $g_{NN}(r)$ est liée à la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un centre quelconque et ce, quel que soit son espèce. Les termes $S_{NN}(q)$ et $g_{NN}(r)$ sont liés aux fluctuations du nombre N d'entités de l'alliage et, par conséquent, sont représentatifs de l'ordre topologique au sein de l'alliage.

- Le FSP $S_{CC}(q)$ s'écrit :

$$S_{CC}(q) = c_a c_b \left[1 + c_a c_b (a_{aa}(q) + a_{bb}(q) - 2a_{ab}(q)) \right], \quad (2.31)$$

et oscille autour du produit des concentrations et auquel est associée la fonction :

$$\frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r c_a c_b} \int_0^\infty q \left(\frac{S_{CC}(q)}{c_a c_b} - 1 \right) \sin(qr) dq = g_{aa}(r) + g_{bb}(r) - 2g_{ab}(r) = \frac{g_{CC}(r)}{(c_a c_b)^2}. \quad (2.32)$$

Les termes $S_{CC}(q)$ et $g_{CC}(r)$ sont liés aux fluctuations de concentration c et sont révélateurs de l'ordre chimique de l'alliage. En effet, $g_{CC}(r)$ est égale à un facteur près à la quantité : $g_{aa}(r) + g_{bb}(r) - 2g_{ab}(r)$, dans lequel les termes $g_{aa}(r) + g_{bb}(r)$ et $2g_{ab}(r)$ rendent compte respectivement de l'homo coordination et de l'hétéro coordination. Cette quantité est reliée au potentiel d'ordre que nous avons défini dans le chapitre précédent (équation (1.73)).

- Le FSP $S_{NC}(q)$ est un terme croisé et s'écrit :

$$S_{NC}(q) = c_a c_b \left[c_a (a_{aa}(q) - a_{ab}(q)) - c_b ((a_{bb}(q) - a_{ab}(q))) \right], \quad (2.33)$$

et auquel est associé la fonction :

$$\frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty q S_{NC}(q) \sin(qr) dq = g_{NC}(r) = c_a c_b \left[c_a (g_{aa}(r) - g_{ab}(r)) - c_b (g_{bb}(r) - g_{ab}(r)) \right]. \quad (2.34)$$

Ces deux fonctions $S_{NC}(q)$ et $g_{NC}(r)$ oscillent autour de zéro et rendent compte de la différence entre les écarts de la partielle ab par rapport à la partielle aa et de cette même partielle ab par rapport à la partielle bb . La signification physique des termes croisés est moins évidente. Les termes croisés rendent compte essentiellement de la différence des effets entre espèces identiques liées à l'homo coordination, car ils dépendent peu de la partielle ab

liée à l'hétéro coordination. Par exemple, dans un alliage binaire équi-atomique ($c_a=c_b=1/2$), alors $S_{NC}(q) = \frac{1}{8}(a_{aa}(q) - a_{bb}(q))$ et $g_{NC}(q) = \frac{1}{8}(g_{aa}(r) - g_{bb}(r))$ ne dépendent plus du tout de la partielle ab et sont relativement faibles (à cause du terme 1/8).

Le raisonnement de BT permet une détermination du nombre de voisins (« hétéro » et « homo » confondus dans les termes « NN »), puis par la détermination avec les termes « CC » de la différence de voisins « homo » moins « hétéro » et enfin la différence entre les deux termes « homo » (aa et bb). C'est une vision plus intéressante que celles de FZ ou de AL, car elle rend mieux compte des effets propres aux alliages. En effet, les fonctions de corrélation de paire de FZ permettent de déterminer uniquement le nombre de voisins d'espèce déterminée entourant un atome d'espèce déterminée.

4 Liens des grandeurs structurales avec la thermodynamique

Pour un corps simple, il est possible, à partir des grandeur structurales ($g(r)$ et $S(q)$), d'accéder à des grandeurs thermodynamiques. La fonction de corrélation de paires $g(r)$ entre dans le calcul de l'énergie interne U du système. En effet, l'énergie potentielle E_p se compose d'une énergie indépendante de la position Nu_g et une somme d'interactions de paire $u(r)$:

$$E_p(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = Nu_g + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} u(r_{\mu\nu}) \quad (2.35)$$

et l'énergie interne U s'écrit :

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T + Nu_g + \frac{4\pi V \rho_0^2}{2} \int_0^\infty g(r) u(r) r^2 dr . \quad (2.36)$$

L'énergie libre de Helmholtz $F = -k_B T \ln Z_N$ est liée à l'énergie interne U par la relation :

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V . \quad (2.37)$$

La pression s'obtient à partir de F par la relation :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \rho_0 k_B T - \frac{\partial u_g}{\partial v} - \frac{2\pi \rho_0^2}{3} \int_0^\infty g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr . \quad (2.38)$$

Où $v = V/N = 1/\rho_0$. Cette équation est appelée équation de la pression. Ce résultat reste valable si l'interaction u dépend du volume V (ou de la densité ρ_0), et si les variables d'intégration peuvent être explicités en variables sans dimension $rV^{1/3}$ pour obtenir l'expression (2.38) (Shimoji 1977). Autrement l'expression de la pression est obtenue sous la forme (Watabe et Young 1974) :

$$P = \rho_0 k_B T - \rho_0^2 \frac{\partial u_g}{\partial \rho_0} - \frac{2\pi\rho_0^2}{3} \int_0^\infty \left\{ \frac{r}{3} \frac{\partial u(r, \rho_0)}{\partial r} - \rho_0 \frac{\partial u(r, \rho_0)}{\partial \rho_0} \right\} g(r) r^2 dr \quad (2.39)$$

On peut aussi obtenir l'équation d'état différemment, à partir de l'expression des fluctuations de densité en fonction de la compressibilité isotherme χ_T (Hansen et Mac Donald 1986). Dans le cas où l'interaction $u(r, \rho_0)$ dépend de la densité, celle-ci peut être considérée comme un indice dans l'optimisation du potentiel effectif servant à décrire la structure et l'on obtient :

$$S(0) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 dr = \chi_T \rho_0 k_B T \quad (2.40)$$

Mais si l'on tient compte explicitement de la densité ρ_0 , la relation (2.40) est incomplète. Ce point délicat a été discuté par Stilliger et al. (2002) et par Louis (2002).

Les propriétés appliquées au corps pur se généralisent au cas des alliages binaires. Les fonctions partielles de corrélation de paire $g_{ab}(r)$ interviennent dans les deux équations suivantes. Ces dernières sont une extension des équations (2.36) et (2.38) au cas du mélange binaire et s'écrivent :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + N u_g + 2\pi N \rho \sum_{a,b} c_a c_b \int_0^\infty u_{ab}(r) g_{ab}(r) r^3 dr \quad (2.41)$$

$$P = \sum_a \rho_a k_B T - \frac{\partial u_g}{\partial v} - \frac{1}{6} \sum_{a,b} 4\pi \rho_a \rho_b \int_0^\infty g_{ab}(r) \frac{du_{ab}(r)}{dr} r^3 dr \quad (2.42)$$

L'équation de la compressibilité devient :

$$\chi_T = \frac{\det |B_{ab}|}{k_B T \sum_{a,b} \rho_a \rho_b |B|_{ab}} \quad (2.43)$$

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

L'extension aux alliages binaires de l'équation (2.40) de compressibilité va être abordée conformément au calcul de Bhatia-Thornton (1970) En effet, ces auteurs ont montré que leurs FSP ont des limites thermodynamiques :

$$S_{CC}(0) = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_1^2} \right)_{T,P,N}^{-1}, \quad S_{NC}(0) = -\delta S_{CC}(0) \quad \text{et} \quad S_{NN}(0) = \frac{\rho_0}{\beta} \chi_T + \delta^2 S_{CC}(0) \quad (2.44)$$

dans lesquelles, G , δ , χ_T sont respectivement l'enthalpie libre de Gibbs, le facteur de

dilatation ($\delta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial c_1} \right)_{T,P,N}$) et la compressibilité isotherme de l'alliage. La relation (2.44)

atteste de la subtilité de l'approche de Bhatia-Thornton.

5 Potentiels effectifs inter-ionique

Ces potentiels interviennent dans le calcul des grandeurs physiques (énergie, fonction de corrélation de paire, facteur de structure...). Ils peuvent être calculés à partir des pseudo-potentiels dans le cadre des approximations développées dans chapitre précédent et qui ne sont pas toujours applicables. Ils peuvent alors être remplacés par des modèles empiriques dont nous présenterons les plus utilisés. De plus, certains modèles permettent le calcul rapide de la structure par des méthodes analytiques approximatives à l'aide d'équations intégrales. Alors que généralement la structure est obtenue, plus exactement, par des calculs de simulation qui sont parfois très longs.

5.1 Modèles empiriques

- Potentiel de sphères dures

Ce potentiel est représenté par la figure (2.3) et a pour expression :

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}, \quad (2.45)$$

où le paramètre σ est le diamètre des sphères dures. La structure d'un tel système idéalisé est historiquement importante dans la théorie des liquides, car il rend compte de l'impénétrabilité des ions qui est l'effet dominant d'un potentiel effectif. Par contre, ce potentiel ignore toute partie attractive (figure 2.3).

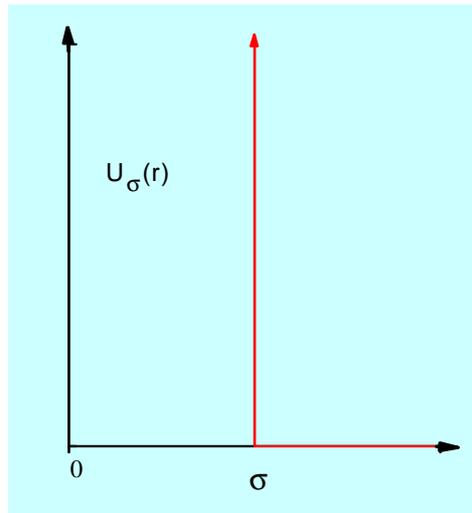


Figure 2.3 : Potentiels empiriques de sphère dure

Le modèle de sphères dures est une construction purement phénoménologique et cependant très utile car il permet de déterminer les différentes grandeurs physiques de façon analytique. Ainsi, Wertheim (1963) a calculé l'expression analytique du facteur de structure du corps simple en utilisant l'approximation Percus-Yevick (1958). L'extension aux liquides binaires a été faite par Lebowitz (1964). La solution de l'équation de Percus-Yevick a été appliquée à la théorie des métaux liquides purs par Ashcroft et Lekner (1966) et aux alliages par Ashcroft et Langreth (1967) et Enderby et North (1968).

Dans le cadre du modèle de sphères dures, le facteur de structure d'un métal est défini en fonction du taux de remplissage (ou compacité) η , qui est fonction de la température T , par la relation suivante :

$$\eta(T) = \frac{\pi \sigma^3(T)}{6 \Omega_0(T)} \quad (2.46)$$

où Ω_0 est le volume atomique qui dépend aussi de la température. Par conséquent, les valeurs des diamètres des sphères sont déduites à partir de la densité expérimentale du métal ρ_0 , compilée par Crawley (1974) et à partir de la compacité $\eta(T)$ donnée au moyen de la loi empirique de Waseda (1980), suivant les deux lois :

$$\rho_0(T) = a + b(T - T_M) , \quad (2.47)$$

$$\eta(T) = A \exp(-BT) \quad (2.46)$$

où T_M est la température de fusion du métal. Les valeurs des paramètres A et B sont tabulées dans le livre de Waseda (1980).

• Modèles de Silbert et Young (1976)

C'est un modèle dit «en puits » si $\epsilon < 0$ (Fig. 2.4a) ou dit en palier si $\epsilon > 0$ (Figure 2.4b).

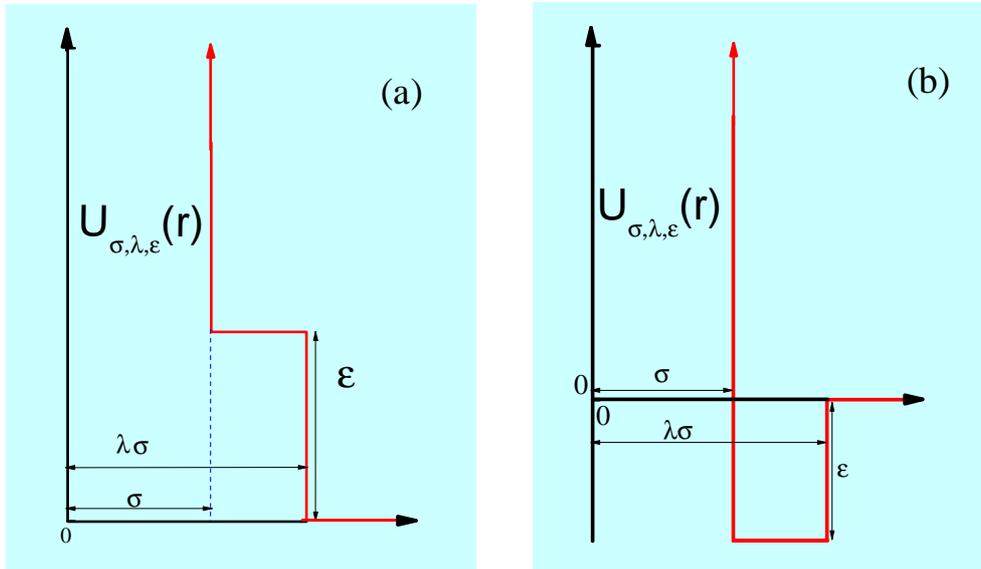


Figure 2.4 : Potentiels empiriques de Sylberg et Young : modèle de potentiel en puits (a) modèle de potentiel en palier (b).

C'est l'extension simple du potentiel de sphère dure et qui rend compte des interactions dues aux forces répulsives ou attractives via le paramètre ϵ dont la valeur est faible par rapport à l'énergie de température ($k_B T$). Il est montré sur la figure précédente. L'expression littérale du potentiel de Silbert-Young est alors :

$$U(r) = \begin{cases} \infty & , r \leq \sigma \\ \epsilon & , \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & , r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.47)$$

Le potentiel de Silbert-Young peut décrire les systèmes de façon plus réalistes et peut rendre compte des effets chimiques dans les alliages. Le calcul du facteur de structure, à partir de ce modèle de potentiel, se fait aussi de façon analytique. Pour cela, la partie dure ($r \leq \sigma$) est séparée de la partie contenant les effets supplémentaires ($\sigma \leq r \leq \lambda\sigma$). La partie sphère dure est traitée par les méthodes expliquées dans le paragraphe précédent. La partie intermédiaire est traitée au moyen d'une méthode perturbative RPA en fonction du paramètre $\epsilon/(k_B T)$ dont la valeur est faible.

5.2 Potentiels métallique à longue portée

Les potentiels métalliques sont par nature continus. Ils sont dits empiriques si leur forme est posée tel que le potentiel de Lennard-Jones (Fig. 2.5) qui ne présente pas d'oscillations aux grandes valeurs de r . Le potentiel de Lennard-Jones ne peut alors représenter les oscillations de Friedel d'origine électronique.

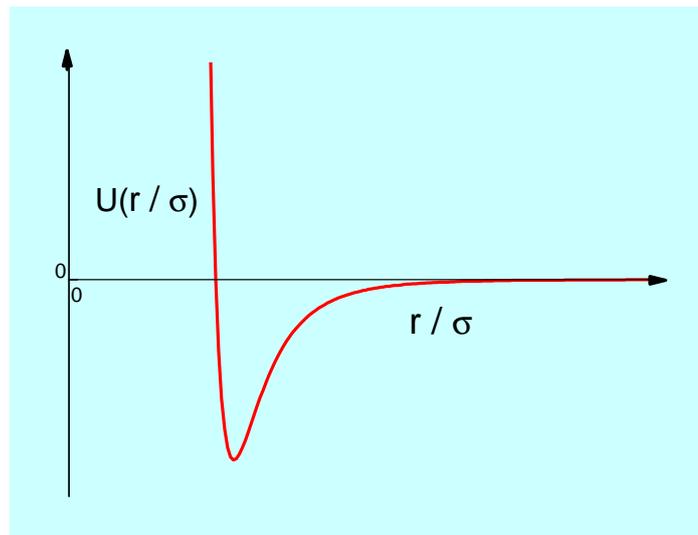


Figure 2.5 : *Potentiel de Lennard-Jones.*

Ces potentiels métalliques à longue portée peuvent aussi être déterminés dans un formalisme « ab-initio » (pseudo-potentiels). Les principales méthodes pour déterminer la structure à partir de ces potentiels à longue portée sont d'une part les méthodes théoriques basés sur la mécanique statistique telles que l'ORPA (Regnaut, 1981), RHNC ((Lado et al., 1983), (Amokrane et al., 2005)) et d'autre part celles basées sur la simulation numérique (Monte Carlo et Dynamique moléculaire). Dans notre travail, pour étudier la structure ionique, nous avons utilisé la dynamique moléculaire classique.

6 Principe des méthodes de simulations numériques, le cas (DM)

La simulation numérique permet de décrire un système macroscopique à l'échelle microscopique en étudiant l'évolution d'un échantillon restreint de particules (modèle) auxquelles des positions initiales sont attribuées. A chaque étape de l'évolution de l'échantillon, les nouvelles positions sont calculées et le nouvel état de l'échantillon est déterminé tout en prenant soin à ce que les paramètres macroscopiques qui caractérisent le

système d'un point de vue thermodynamique, soient maintenus (par exemple : le nombre de particules, le volume et la température). Certaines méthodes permettent le calcul des vitesses des particules. Les grandeurs macroscopiques du système modélisé sont déduites à partir des moyennes effectuées sur l'ensemble des configurations déterminées à chaque étape et sont comparées aux grandeurs expérimentales du système réel.

Deux méthodes utilisent ce principe mais sont différentes selon que l'évolution du système suit les équations déterministes de la mécanique classique (dynamique moléculaire) ou les lois d'un processus stochastique (méthode Monte Carlo). Une approche unifiée de la dynamique moléculaire et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite par Car et Parrinello en (1985). Leur technique de simulation «ab initio» est particulièrement adaptée aux métaux et aux semi-conducteurs dans lesquels les fortes corrélations entre les électrons et les ions doivent être traitées de façon élaborée. Hélas, de nos jours, en l'état actuel, l'utilisation de la dynamique moléculaire «ab initio» est limitée à des échantillons comprenant quelques dizaines de particules (Costa Cabral et Martins, 1999). Par construction, les potentiels effectifs inter ionique tiennent compte des effets électroniques et nécessitent alors uniquement les deux méthodes de simulations classiques déjà évoquées à savoir la dynamique moléculaire (DM), et la méthode de Monte Carlo (MC) qui permettent de travailler avec plusieurs milliers de particules. Dans les sections suivantes, nous donnerons les principes de base de DM que nous avons utilisé dans ce chapitre car autrement de nombreuses monographies en sont consacrées (Allen et Tildesley, 1994).

En effet, historiquement, la dynamique moléculaire a été inventée par B. Alder et T. Wainwright (1959) pour un potentiel de sphères dures et a été généralisée par A. Rahman (1964) pour un potentiel continu. Verlet et Levesque (entre 1967 et 1973) ont donné un véritable essor à la dynamique moléculaire. Le principe de la DM est la résolution directe, des équations du mouvement des constituants microscopiques de l'échantillon après discrétisation. A chaque étape de la simulation, le code calcule la force, par dérivation de l'énergie potentielle, sur chaque atome de l'échantillon exercée par ses voisins. Ainsi, l'accélération, la vitesse puis la position de chaque atome sont calculées à l'étape ultérieure et suivant ce schéma discret. Par conséquent, grâce aux lois de la mécanique classique, la dynamique moléculaire permet de suivre l'évolution temporelle du point représentatif du système le long de sa trajectoire dans l'espace des phases et d'accéder aux quantités

pertinentes que sont les moyennes temporelles. Ainsi les grandeurs macroscopiques \bar{A} sont déterminées par le calcul de leurs moyennes sur le temps, le long de la trajectoire suivie par le système dans l'espace des phases, soit :

$$\bar{A}_t = \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t A(\tau) d\tau \quad (2.48)$$

6.1 Equations du mouvement de la dynamique moléculaire

L'évolution temporelle du point représentatif de l'échantillon à N particules le long de sa trajectoire dans l'espace de phase, est régie par N équations classiques se rapportant individuellement à chaque particule (équations de Newton). Les interactions entre particules sont décrites au moyen du potentiel effectif de paire $U(r_{\mu\nu})$ construit à partir du pseudo-potentiel (Chapitres I). Ce potentiel dépend uniquement des distances entre ces deux particules de sorte que la force exercée sur la particule μ par la particule ν s'écrit :

$$\vec{F}_{\mu\nu} = -\frac{1}{r_{\mu\nu}} \frac{dU(r_{\mu\nu})}{dr_{\mu\nu}} \vec{r}_{\mu\nu} \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{\mu\nu} = \vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu \quad (2.49)$$

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

$$\vec{F}_\mu = \sum_{\nu \neq \mu}^N \vec{F}_{\mu\nu} \quad (2.50)$$

Sa vitesse est obtenue au moyen de la dérivation par rapport au temps :

$$\vec{V}_\mu(t) = \frac{d\vec{r}_\mu(t)}{dt} \quad (2.51)$$

Son accélération est obtenue soit par dérivation de la vitesse instantanée :

$$\vec{\gamma}_\mu(t) = \frac{d\vec{V}_\mu(t)}{dt} \quad (2.52)$$

soit à partir des forces qu'elle subit :

$$\vec{\gamma}_\mu(t) = \frac{\vec{F}_\mu(t)}{m} \quad (2.53)$$

Les équations du mouvement précédentes doivent être parachevées par des conditions initiales. Les positions initiales des atomes dans l'échantillon correspondent généralement à celles d'un réseau cristallin cubique face centrée. De plus, il faut adjoindre des relations qui correspondent à des contraintes thermodynamiques qui précisent l'espace de phases (température, volume etc.). Les vitesses initiales des atomes obéissent à la loi de distribution de Maxwell en relation avec la température.

6.2 Conditions aux limites périodiques

L'échantillon contenant N particules est représenté par une boîte fictive, appelée boîte de simulation, souvent de forme cubique et dont les dimensions finies sont fixées par la densité du liquide. Les atomes sont déplacés à chaque étape du calcul et certains d'entre eux peuvent s'échapper de la boîte. Cela pose un problème qui est d'autant plus important que le nombre de particules est faible, car les dimensions de la boîte se trouvent alors réduites. Des conditions aux limites périodiques seront utilisées afin de surmonter partiellement ce problème. Précisément, la boîte de simulation est entourée sur toutes ses faces par des boîtes identiques, contenant des atomes virtuels, obtenues par translation comme dans un réseau cristallin, comme l'illustre la figure suivante dans le cas bidimensionnel.

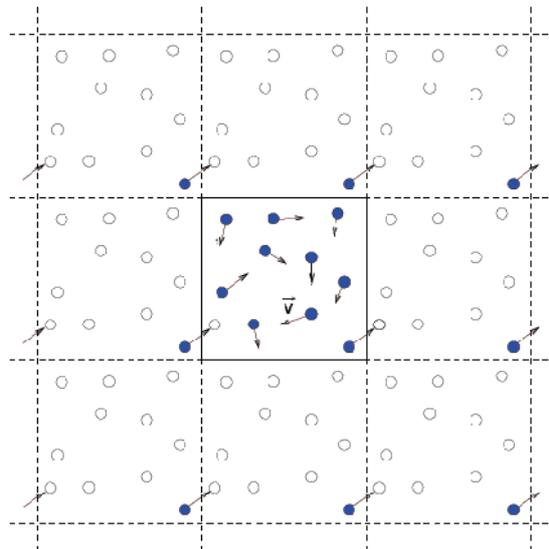


Figure 2.6 : Schéma du processus des conditions aux limites périodiques en deux dimensions.

Les atomes de la boîte de simulation interagissent avec les atomes virtuels contenus dans les boîtes adjacentes. Lorsqu'un atome s'échappe de la boîte de simulation par une face F , un atome virtuel de la boîte opposée à celle vers laquelle s'échappe l'atome, pénètre immédiatement par la face opposée à F . Grâce à ce processus le nombre d'atomes de la boîte de simulation est maintenu constant.

6.3 Contrôle de la température de l'échantillon

C'est un point important qui est lié aux aspects techniques de la résolution numérique des équations du mouvement, car ils engendrent un changement de la température de

l'échantillon. En effet, les équations de la mécanique classique conservent l'énergie totale E et décrivent un système microcanonique où les grandeurs N , V et E restent constantes. Cependant, d'un point de vue pratique, on est conduit à caractériser un système par sa température plutôt que par son énergie, il faudra alors travailler dans l'ensemble canonique où les grandeurs N , V et T sont constantes. La température de l'échantillon simulé doit être figée. Celle-ci, d'après la relation de Boltzmann, est liée à l'énergie cinétique totale par :

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_{\mu} \frac{1}{2} m_{\mu} v_{\mu}^2 \quad (2.54)$$

L'énergie cinétique de l'échantillon étant connue permet de déterminer précisément la valeur de sa température qu'il sera possible de corriger à chaque étape. La correction consiste en une renormalisation des vitesses à l'aide d'un coefficient multiplicatif de façon à respecter rigoureusement l'équation de Boltzmann (2.54).

Les méthodes utilisées pour fixer les positions et les vitesses initiales des particules ne garantissent pas la stabilisation spontanée de l'échantillon autour de la bonne température. En effet, à l'équilibre, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle se stabilisent autour de valeurs moyennes dont le rapport dépend des forces d'interaction entre particules. Ces valeurs d'équilibre sont généralement différentes de celles de la configuration initiale, la température du système évolue alors vers une valeur stable, différente de celle voulue. Pour pallier cet inconvénient, il faudra ajouter ou retirer de l'énergie cinétique à l'échantillon, afin de l'amener progressivement à la température désirée. Cela fera en jouant sur la température, cette opération constitue la phase de thermalisation et nécessite environ 30000 itérations.

6.4 Discrétisation. Algorithme de Verlet

Les méthodes d'intégration numérique des équations du mouvement (2.51) et (2.52) utilisent toutes des schémas discrets dont le principe est le suivant. Le domaine de variation continue de l'argument (le temps) de toute fonction scalaire ou vectorielle est discrétisé en un ensemble fini de points appelé réseau. Les fonctions à argument continu deviennent des fonctions à argument discret. Les dérivées figurant dans les équations sont substituées par des formules discrètes des combinaisons linéaires de valeurs prises par la fonction discrète en certains nœuds. L'ensemble des nœuds utilisés pour décrire l'opération de dérivation, constitue le stencil. Considérons le domaine de variation du temps $[0, \tau]$; il est alors divisé en N_D parties égales de durée Δt et appelé pas de temps :

$$\tau = \Delta t \cdot N_D = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} , \quad (2.55)$$

où m est la masse d'une particule, σ son diamètre, et ε l'échelle d'énergie du potentiel d'interaction. Ce temps représente le temps nécessaire à un atome pour parcourir une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide. Dans ce cas, le réseau est dit régulier et est noté : $\{t_i = i \Delta t; i = 0, 1, 2, \dots, N_D\}$. Le temps de la dynamique moléculaire τ , le pas de temps Δt lié à la finesse du réseau ainsi que le schéma aux différences choisies sont capitaux dans la précision des calculs. Le temps de calcul nécessaire à la résolution des équations discrètes obtenues est limité. Il faudra donc utiliser des schémas élémentaires ayant un stencil minimal assurant une approximation suffisante à l'ordre deux ou quatre. La dérivée première, par exemple, nécessite un stencil à deux nœuds. Elle peut être substituée par l'une des trois formules discrètes suivantes :

- différence régressive :

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

(2.56a)

- différence progressive :

$$\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_i)}{\Delta t} \quad (2.56b)$$

- différence centrale :

$$\frac{df(t_i)}{dt} \rightarrow \frac{f(t_{i+1}) - f(t_{i-1}))}{2\Delta t} \quad (2.56c)$$

L'ordre d'approximation est égal à un pour les schémas des différences régressive et progressive et égal à deux pour celui correspondant à la différence centrale. Trois formules discrètes permettent alors d'approcher la dérivée première. Alors cette dérivée n'a qu'une seule expression dans le cas continu. C'est un des inconvénients de la discrétisation. Il en sera de même pour une dérivée seconde. Cela conduit à la diversité des schémas de discrétisation existant dans la littérature, qui conduisent autant d'algorithmes. Les plus connus sont l'algorithme «predictor-corrector» de Gear (1971) et l'algorithme de Verlet (1967). Ce dernier, n'étant pas approprié au calcul des vitesses, a été amélioré par Swope *et al.* (1982). Voici le schéma de l'algorithme de Swope *et al.* que nous avons utilisé :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \Delta t + \vec{\gamma}(t) \Delta t^2 / 2 , \quad (2.57)$$

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

Par conséquent, dans la mesure où les positions, les vitesses et les accélérations des atomes à l'itération i sont connues, alors ces mêmes quantités peuvent être calculées à l'itération

suivante $i + 1$, grâce aux équations (2.57), (2.58) et (2.53). A chaque itération, la température de l'échantillon est évaluée à partir de la loi d'équipartition :

$$T_{Ech} = \frac{1}{3(N-1)k_B} \sum_{\mu=1}^N m_{\mu} v_{\mu}^2, \quad (2.59)$$

dans laquelle intervient $(N - 1)$ du fait que le nombre de particules de l'échantillon est limité. Cette température T_{Ech} n'est pas forcément égale à la température imposée T . Les vitesses sont renormalisées par le facteur T_{Ech}/T .

6.5 Extraction des grandeurs structurales

La fonction de corrélation de paire $g(r)$ peut s'écrire à partir de l'équation (2.8) de la manière suivante :

$$g(r) = \frac{dn(r)}{4\pi r^2 \rho_0 dr}. \quad (2.60)$$

Elle représente alors le rapport entre le nombre $dn(r)$ d'atomes du liquide se trouvant dans la couche sphérique de volume $4\pi r^2 dr$ et le nombre $4\pi r^2 \rho_0 dr$ d'atomes qui se trouverait dans cette même couche si ce liquide était totalement désordonné. C'est par une méthode conforme à l'équation (2.60) que les programmes de dynamique moléculaire ou Monte Carlo calculent les fonctions de distribution de paire au moyen d'une double moyenne :

$$g(r) = \frac{\Omega}{NN_{\Gamma}} \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \sum_{\Gamma} \sum_i N_i(r, \Delta r, \Gamma). \quad (2.61)$$

Dans laquelle $N_i(r, \Delta r, \Gamma)$ est le nombre d'atomes dont la distance par rapport à un atome μ quelconque, est comprise entre les distances discrétisées r et $r + \Delta r$. Une des deux moyennes porte sur les N_{Γ} de configurations Γ qui ont été calculées et mémorisées. En effet, les configurations ne sont pas calculées à chaque itération. Le facteur de structure $S(q)$ est calculé par transformée de Fourier à partir de la fonction $g(r)$ suivant l'équation (2.11).

Le fait d'avoir calculé la fonction $g(r)$ par cette double moyenne est à l'origine des fluctuations statistiques apparaissant sur sa courbe représentative. Ces fluctuations peuvent être atténuées en augmentant le nombre de particules N ou le nombre de configurations retenues intervenant dans la moyenne. Cela entraîne une augmentation du temps d'exécution du programme. En effet, le calcul de la fonction $g(r)$ nécessite des opérations sur un nombre

de paires égal à $N(N-1)/2$, ce nombre est proportionnel au carré du nombre de particules. Il en est de même pour le calcul de l'énergie ou des forces entre deux particules, c'est pourquoi la zone de calcul sera restreinte. C'est-à-dire qu'au lieu de comptabiliser tous les atomes autour d'un atome choisi, on ne considère que les atomes se trouvant dans une sphère de rayon r_c . Cela revient à tronquer le potentiel au delà de la distance r_c . Pour conserver la symétrie du potentiel, il faut que $r_c < L/2$ (L est la longueur de l'arête de la boîte de simulation). Dans le cas du système pur, on fera en sorte que la valeur de r_c corresponde à un extremum du potentiel de façon à ce que la force soit nulle. Les méthodes de calcul des grandeurs structurales se généralisent aux alliages. Les fonctions partielles de corrélation de paires $g_{\alpha\beta}(r)$ se calculent à partir de l'équation (2.19). Les facteurs de structure partiels $a_{\alpha\beta}(q)$ sont obtenus à partir des fonctions $g_{\alpha\beta}(r)$ par l'équation (2.20).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons défini les grandeurs structurales du corps simple et de l'alliage binaire qui sont, dans l'espace direct, la fonction de corrélation de paire, et, dans l'espace réciproque, le facteur de structure. Le facteur de structure de l'alliage s'écrit en fonction de trois facteurs de structure partiels et peut être défini dans deux formalismes. Il faudra alors être particulièrement explicite dans la définition du formalisme. Les confusions sont parfois fréquentes et sources d'erreurs. Nous avons présenté les différentes méthodes analytiques et numériques permettant de calculer une structure à partir du potentiel effectif, en insistant tout particulièrement sur la dynamique moléculaire. C'est cette dernière que nous avons utilisée pour calculer la structure des métaux purs polyvalents et de leurs alliages. Ayant maintenant à disposition les deux outils essentiels (potentiel effectifs et DM), nous allons présenter nos calculs de structure simulés dans le chapitre suivant en y discutant tout particulièrement les problèmes de transférabilité.

Bibliographie

- Alder B.J and Wainwright T.E., J. Chem. Phys. (1957) **27**, 1208; (1959) **31**, 459
- Allen M.P. and Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids* Clarendon Press Oxford New-York (1987)
- Amokrane S. Ayadim A., and Malherbe J. G., J. Chem Phys. (2005) **123**, 174508
- Ashcroft N. W. et Langreth D. C. (1967) *Phys. Rev.* **159**, 500
- Ashcroft N. W. et Lekner J., *Phys. Rev.* (1966) **145**, 83
- Ashcroft N. W. et Langreth D. C., *Phys. Rev.* (1967) **156**, 685
- Bhatia A.B. and Thornton D.E., *Phys. Rev. B* (1970) **2**, 3004
- Car R. and Parrinello M., *Phys. Rev. Lett* (1985) **55**, 2471
- Chieux P. J., *Mol. Struct.* (1993) **296**,177
- Costa Cabral B. J and Martins J. L., *J. Chem Phys.*(1999) **111**,5067
- Crawley A. F., *Int. Met. Rev.* (1974) **19**, 32
- Enderby J.E and North D.M., *Phys. Chem. Liquids.* (1968) **1**, 1
- Faber T.E. and Ziman J.M., *Phil. Mag.* (1965) **11**, 153
- Gear C.W., *Numerical Initial value Problems in Ordinary Differential Equations* Prentice-Hall, Englewoods Cliffs NJ (1971)
- Hansen J. P. and Mac Donald I.R., *Theory of simple liquids*, Academic press, London (1986)
- Lado F, Foiles S. M. and Ashcroft N. W., *Phys. Rev. A.* (1983) **28**, 2374
- Lebowitz J. L., *Phys. Rev. A.* (1964) **133**, 895
- Louis A.A., *J. Phys Cond. Matter.* (2002) **14**, 9187
- Ornstein L. S and Zernick F., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* (1914) **17**, 793
- Percus J.K. and Yevick G.J. *Phys. Rev.* (1958) **110**, 1
- Rahman A., *Phys. Rev. A.* (1964) **136**, 405
- Regnaut C., *Thèse de Doctorat d'Etat* (Université Paris VI, 1981).
- Shimoji M., *Liquid metals*, Academic press. New York (1977)
- Silbert M. and Young W.H., *Phys. Lett* (1976) **27**, 469
- Stillinger F. H., Sakai H., Torquato S., *J. Chem. Phys.* (2002) **117**, 288
- Swope W. C., Andersen H. C., Berens P. H. and Wilson K. R., *J. Chem. Phys.* (1982) **76**, 637
- Verlet L., *Phys. Rev.* (1967) **159**, 98
- Waseda Y. *The structure of non crystalline Materials*, Mc Graw Hill. New-York (1980)
- Watabe M. and Young W. H. *J. Phys. F : Metal. Phys.* (1974) **4**, L29
- Wertheim M . S., *Phys. Rev. Letters*, (1963) **10**, 321

Chapitre 3

Résultats et discussions

1 Introduction

Après avoir présenté dans le premier chapitre la démarche de construction du potentiel effectif à partir de la méthode des pseudo-potentiels, nous avons calculé les potentiels effectifs pour les métaux polyvalents à partir des différents pseudo-potentiels qui ont été présentés précédemment (BHS (1982), Fiolhais et al. (1995), Ashcroft (1966) et Shaw local (1972), et en utilisant plusieurs fonctions diélectriques. Notre but est de choisir le pseudo-potentiel et la fonction diélectrique qui conviennent le mieux parmi les multiples solutions proposées dans la littérature pour décrire ce type des métaux et de tester leur transférabilité aux alliages.

Après avoir testé différents pseudo-potentiels afin d'étudier la structure des métaux polyvalents (Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi) et plusieurs modèles de la correction de champ local, $G(q)$, nous avons constaté que la structure est mieux décrite avec le potentiel de Shaw local et la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi (1981), et qu'une étude systématique dans ces conditions pourra se faire pour tous les éléments cités ci-dessus.

Dans ce chapitre, nous utiliserons essentiellement le potentiel de Shaw local et nous comparerons les résultats ainsi calculés avec ceux obtenus à partir du pseudo-potentiel de Fiolhais pour les éléments (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb), et avec ceux obtenus à partir du pseudo-potentiel d'Ashcroft pour le bismuth, et pour lequel nous avons utilisé une charge effective tenant en compte de l'existence du gap dans sa densité d'état électronique à l'état liquide. Les résultats obtenus à partir du pseudo-potentiel de Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS) qui

s'est avéré inadapté pour décrire la structure des métaux polyvalents, ainsi que l'influence de la fonction diélectrique sur la forme du potentiel effectif, ne seront pas présentés. Des travaux antérieurs dans ce sens ont été effectués par Boulahkbak (1996) et Nigon (2002). Après le calcul de potentiel effectif, nous utiliserons la dynamique moléculaire (cf. chapitre 2) afin d'obtenir la structure. Nous confronterons ensuite nos résultats à ceux des expériences de diffraction des rayons X et de diffusion des neutrons.

Le présent chapitre sera présenté de la manière suivante. Dans la première section concernant les métaux simples, nous présenterons les potentiels effectifs obtenus avec des différents pseudo-potentiels pour la plus part des éléments précédemment. Ensuite, nous donnerons les résultats des fonctions de distribution radiale de ces métaux déduites des potentiels effectifs grâce à la DM, puis nous présenterons les facteurs de structure de ces métaux calculés au moyen des mêmes méthodes que celles qui ont permis de déterminer les fonctions de corrélation de paire en utilisant la transformé de Fourier. La deuxième section sera consacrée aux présentations des résultats des études relatives aux potentiels effectifs et aux grandeurs structurales ($U_{\alpha\beta}(r)$, $g_{\alpha\beta}(r)$, $S_{\alpha\beta}(q)$) pour les alliages liquides (Pb-Bi, Pb-Sn et Ga-Pb).

2 Métaux liquides purs

2.1 Présentation des potentiels effectifs

La forme générale du potentiel effectif des métaux purs est composée d'une partie fortement répulsive donnée par la théorie de Thomas-Fermi (1966) et d'une partie oscillante à longue distance, connue sous le nom d'oscillations de Friedel (1954), qui a pour origine l'existence d'une singularité logarithmique en $q = 2k_F$ de la fonction diélectrique de Lindhard-Hartree. Suivant le choix du pseudo-potentiel et de la fonction diélectrique, on trouve trois types de potentiels métalliques aux profils différents : ceux qui présentent un minimum principal négatif (première catégorie), ceux qui présentent un premier minimum positif (deuxième catégorie) et ceux qui présentent un point d'inflexion au voisinage des premiers voisins (troisième catégorie). Ces deux derniers cas sont typiques des métaux polyvalents. Les paramètres des potentiels locaux de Shaw et d'Ashcroft sont calculés par un ajustement sur le facteur structure expérimental des liquides purs. Le tableau (3.1) fournit les paramètres des potentiels locaux qui ont été utilisés dans ce travail :

Model de potentiel	Fiolhais et coll (1996)		Shaw local (1972)	Ashcroft (1966)
paramètres	α_{ind}	$R_{ind} (\text{Å})$	$R_C^{OMP} (\text{Å})$	$R_C^{ECP} (\text{Å})$
Cd			1.111	0.555
Al	3.572	0.317	0.926	0.463
Ga	3.278	0.318	0.846	0.423
In	3.150	0.387	1.074	0.537
Tl	2.948	0.400	1.164	0.582
Sn	3.084	0.386	1.005	0.502
Pb	2.950	0.403	1.143	0.571

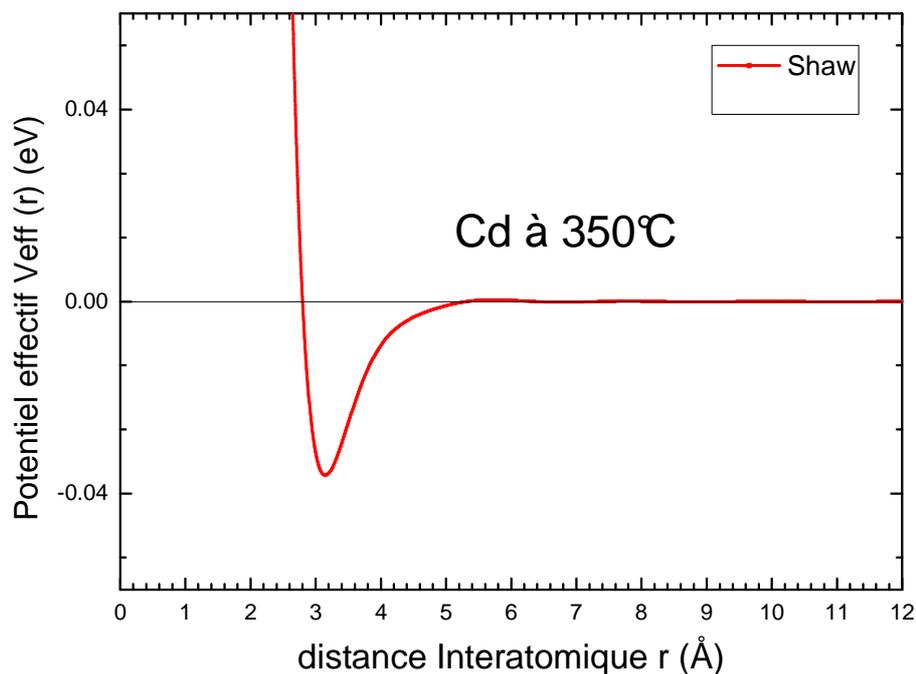
Tableau 3.1 : Paramètres des pseudo-potentiels locaux. Les paramètres R_C^{ECP} et R_C^{OMP} sont ici choisis de sorte que la position du premier zéro des facteurs de forme soit la même. L'indice ind (individuel) indique que l'on considère ici le paramétrage prenant en compte la structure du métal solide.

Éléments	T (°C)	T_f (°C)	a ($g\text{ cm}^{-3}$)	$b \times 10^{-4}$ ($g\text{ cm}^{-3}k^{-1}$)	$\rho_0 = (at/\text{Å}^3)$
Cd	350	321.1	7.974	10.773	0.0425
Al	750	660.0	2.368	2.750	0.0523
Ga	686	029.8	6.082	6.000	0.0491
In	160	156.6	7.008	7.300	0.0367
Tl	315	304.0	11.290	14.800	0.0332
Sn	250	231.9	6.986	7.143	0.0353
Pb	340	327.4	10.665	12.640	0.0309

Tableau 3.2 : Données spécifiques relatives aux métaux polyvalents. T est la température de travail, T_f celle de fusion, a et b sont les paramètres tabulés par Lucas servant au calcul de la densité selon la relation : $\rho_0 (at/\text{Å}^3) = a - b(T - T_f)$.

Les potentiels effectifs, présentés ci-dessous, sont calculés pour les densités correspondantes aux éléments liquides sous pression normale et températures indiquées dans le tableau 3.2.

Le potentiel effectif du cadmium a été calculé uniquement à partir du pseudo-potentiel de Shaw local, et non à partir de celui de Fiolhais, car les paramètres pour cet élément ne sont pas disponibles. Ce potentiel effectif (figure 3.1) présente un premier minimum négatif d'intensité inférieure à ($k_B T = 0.053$ eV) au voisinage des premiers voisins, et il a le même profil que celui calculé par Jank et Hafner (1990) dans le cas non relativiste.



S

Figure 3.1 : *Potentiel effectif du cadmium liquide à 350 °C calculé par le pseudo-potentiel local du Shaw et avec l'utilisation de la fonction diélectrique d'IU.*

Nous comparons, sur la figure 3.2 pour l'aluminium et sur la figure 3.3 pour le gallium, les potentiels effectifs de paire issus des modèles de Fiolhais et al. et de Shaw local. Ces deux figures montrent que les potentiels obtenus par Shaw présentent un premier minimum positif au voisinage des premiers voisins et un deuxième minimum négatif décalé aux grandes valeurs de q au-delà de la zone des premiers voisins, avec une profondeur inférieure à $k_B T$ (≈ 0.058).

Les potentiels effectifs obtenus à partir du modèle de Fiolhais et al. présentent pour ces deux métaux liquides un minimum principal négatif dont la profondeur est toujours inférieure à l'énergie $k_B T$, et exceptionnellement pour le gallium, une amplitude plutôt grande dans le premier maximum.

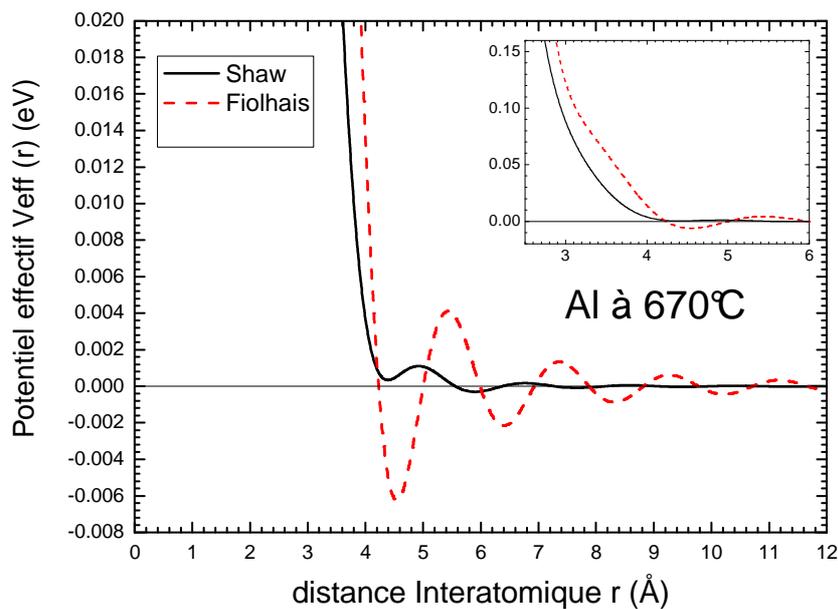


Figure 3.2 : Potentiels effectifs de l'aluminium liquide à 670 °C calculés à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw : ligne continue, et de Fiolhais et coll : pointillé et avec l'utilisation de la fonction diélectrique d'IU.

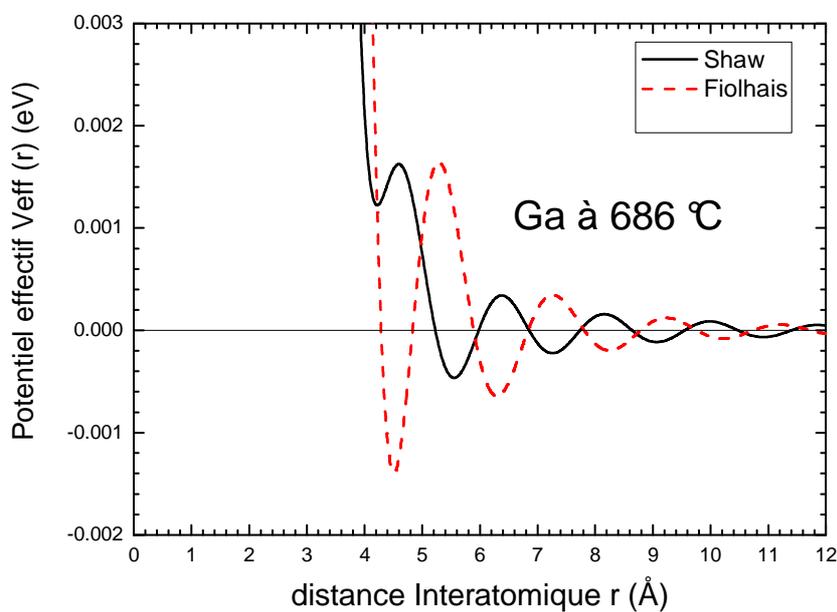


Figure 3.3 : Potentiels effectifs du gallium liquide à 686 °C calculés à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw : ligne continue, et de Fiolhais et coll : pointillé et avec l'utilisation de la fonction diélectrique d'IU.

Nous comparons, sur les figures 3.4 pour l'indium, 3.5 pour le thallium, et 3.6 pour le plomb, les potentiels effectifs de paire issus des modèles de Fiolhais et al. et de Shaw local. Au voisinage de la température de fusion, ces figures agrandies montrent que les potentiels de ces trois métaux obtenus par les deux modèles présentent un point d'inflexion au voisinage de la position des premiers voisins. Les minimums négatifs se trouvent encore poussés aux grandes valeurs de r au-delà de la zone des premiers voisins. La profondeur est toujours comparable à l'énergie $k_B T$. Les potentiels effectifs obtenus à partir du modèle de Shaw local sont plus profonds dans les cas du thallium et du plomb, et moins profond dans le cas d'indium par rapport à ceux obtenus à partir du modèles de Fiolhais et al.. La profondeur de ces potentiels effectifs est toujours comparable à l'énergie $k_B T$.

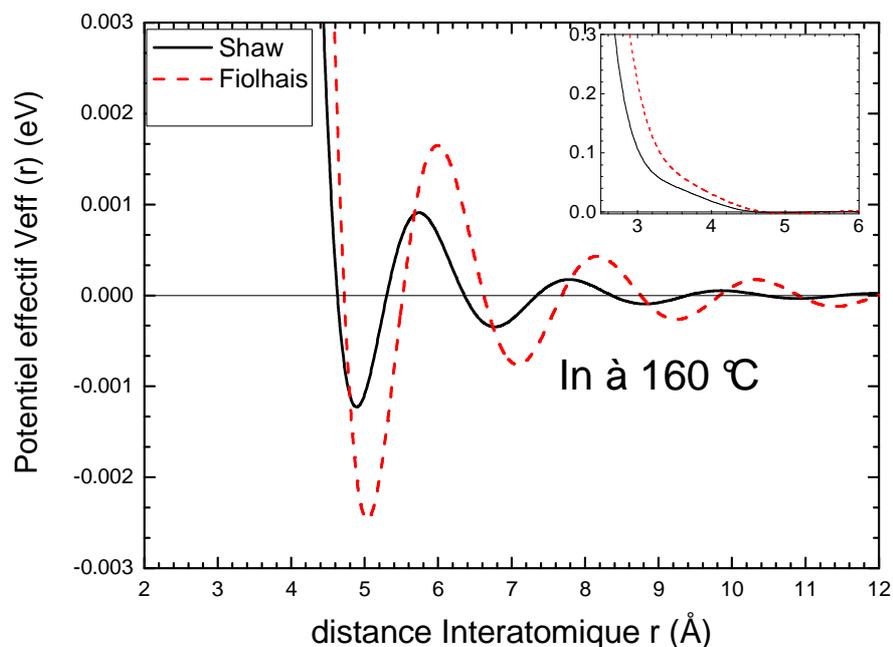


Figure 3.4 : Potentiels effectifs de l'indium liquide à 160 °C calculés à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw : ligne continue, et de Fiolhais et coll : pointillé et avec l'utilisation de la fonction diélectrique d'IU.

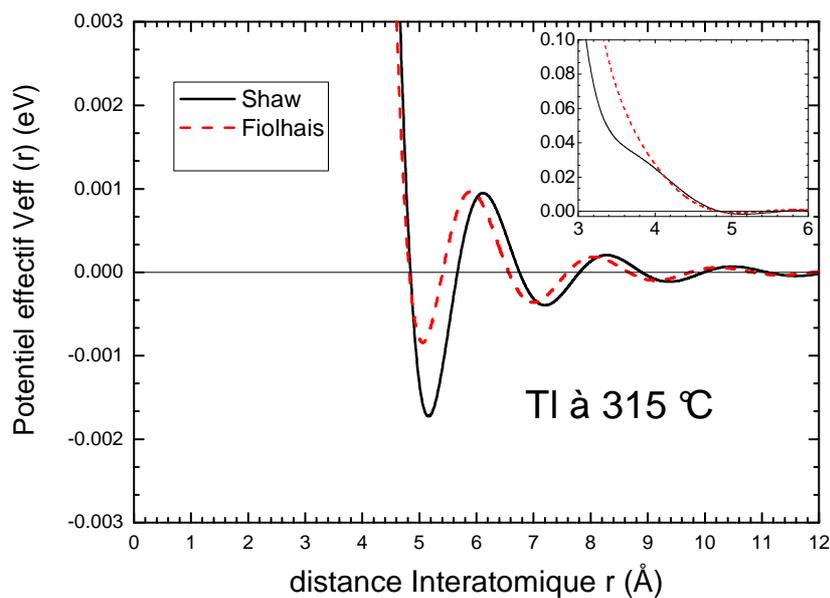


Figure 3.5 : Potentiels effectifs du thallium liquide à 315 °C calculés à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw : ligne continue, et de Fiolhais et coll : pointillé et avec l'utilisation de la fonction diélectrique d'IU.

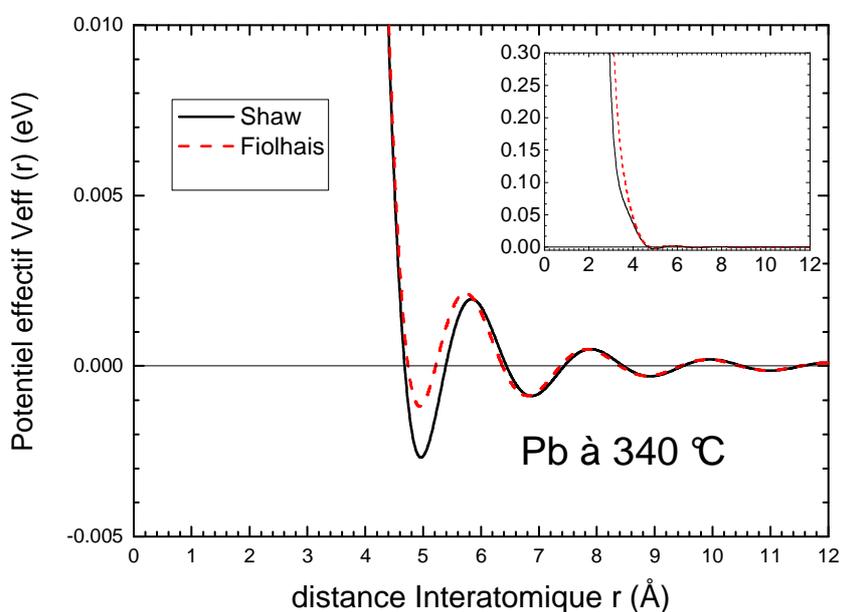


Figure 3.6 : Potentiels effectifs du plomb liquide à 340 °C calculés à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw : ligne continue, et de Fiolhais et coll : pointillé et avec l'utilisation de la fonction diélectrique d'IU.

Nous comparons sur la figure 3.7 les potentiels effectifs de paire issus des modèles de Fiolhais et al. et de Shaw local de l'étain au voisinage de la température de fusion. Ces figures montrent que les potentiels obtenus par les deux modèles présentent un minimum négatif au voisinage des premiers voisins, et dont la profondeur est comparable à $k_B T$

Le potentiel effectif obtenu à partir du modèles Fiolhais et al. est le plus profond. L'amplitude de son premier maximum est plutôt grande, comme nous l'avons déjà constaté dans le cas du gallium.

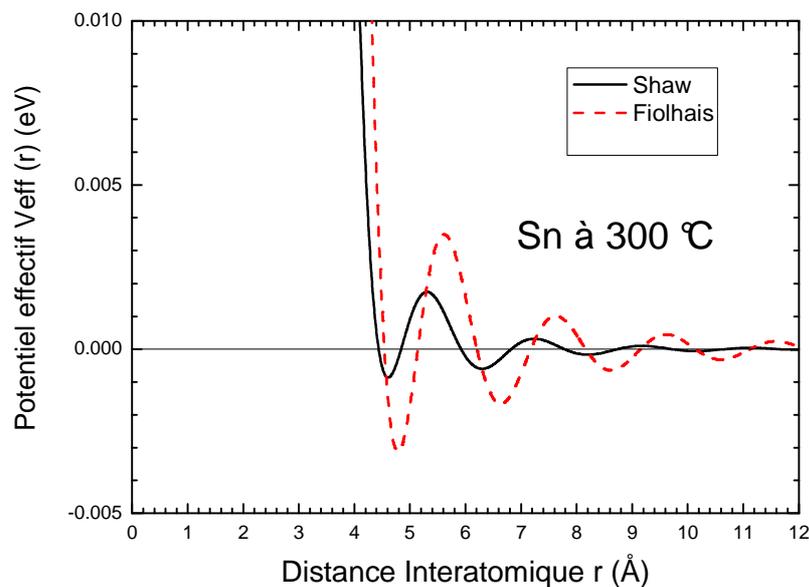


Figure 3.7 : Potentiels effectifs de l'étain liquide à 300 °C calculés à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw : ligne continue, et de Fiolhais et coll : pointillé et avec l'utilisation de la fonction diélectrique d'IU.

2.2 Présentation des fonctions de corrélation de paire

Waseda (1980), dans son étude expérimentale systématique des métaux liquides, a classifié la leurs structures métalliques en trois catégories différentes.

• Première catégorie :

La structure des métaux liquides appartiennent aux groupes IA et IIA, ainsi que celle de Al, et Pb entrent dans cette catégorie et présentent les caractéristique suivantes :

a) les premiers pics de $g(r)$ et $S(q)$ sont symétriques,

b) les rapports des positions du deuxième pic sur le premier de $g(r)$ et de $S(q)$ sont de l'ordre 1.91 et 1.86, respectivement,

c) le nombre des premiers voisins est compris entre 9 et 11.

Nous présenterons dans cette catégorie les résultats de l'étude structurale de Al et du Pb.

- **Deuxième catégorie**

La structure des métaux liquides appartiennent aux groupes IIB (Zn, Cd, Hg) et de deux éléments (les plus lourds) du groupe IIIB (In, Tl) entrent dans cette catégorie, et présentent les caractéristique suivantes :

a) l'asymétrie du premier pic de $S(q)$ et ou $g(r)$,

b) les rapports des positions du deuxième pic sur le premier de $g(r)$ et de $S(q)$ sont légèrement variables de la première catégorie,

c) le nombre des premiers voisins est compris entre 10 et 11.

Nous présenterons dans cette catégorie les résultats obtenus pour Cd, In et Tl.

- **Troisième catégorie**

On trouve dans cette catégorie les éléments qui sont semi-conducteurs à l'état solide Si, Ge, Ga, Bi, Sb ainsi que Sn. Leur structure présentant une grande anomalie qui se traduit par :

a) la présence d'un épaulement à droite du premier pic du facteur de structure,

b) comme pour la deuxième catégorie, les rapports des positions du deuxième pic sur le premier de $g(r)$ et $S(q)$ sont légèrement variable,

c) le nombre de coordination faible (de 6 à 8) par rapport à celui des autres catégories,

Nous présenterons dans cette catégorie les résultats obtenus pour Ga, Sn et Bi.

Nous présentons nos résultats concernant la fonction de corrélation de paire des différents métaux polyvalents calculée par la dynamique moléculaire en utilisant les pseudo-potentiels locaux de Shaw et de Fiolhais. Dans le cas du bismuth, nous utiliserons le pseudo-potentiel d'Ashcroft à la place de celui Fiolhais pour la comparaison. La fonction diélectrique choisie est celle d'Ichimaru-Utsumi. Cette présentation se fera suivant la classification de Waseda.

En effet, à partir des potentiels effectifs présentés au paragraphe précédent, nous avons déduit la force d'interaction entre deux particules et, par dynamique moléculaire, nous avons simulé le comportement des métaux polyvalents pour chacun des cas présentés dans les tableaux (3.1) et (3.2). La simulation a porté sur un ensemble de 4000 particules pour le cas des

pseudo-potentiels locaux de Shaw et Ascroft et sur un ensemble de 2048 particules pour le cas du pseudo-potentiel local de Fiolhais. Ces particules sont enfermées dans une boîte cubique dont les dimensions sont accordées sur les densités des différents éléments. La fonction de distribution radiale $g(r)$ est directement obtenue par simulation alors que le facteur de structure est obtenu par transformée de Fourier de $g(r)$.

Nous présentons sur les figures ci-après nos résultats calculés de $g(r)$ comparés à ceux issus des mesures expérimentales des rayons X (Waseda (1980) et Chemnitz) et des neutrons (Bellissent (1989) et Itami (2003)). Notre but, dans cette section, est de définir quels sont, parmi ces modèles de pseudo-potentiels, ceux qui décrivent le mieux la structure des métaux polyvalents liquides purs. Cette étude préalable est nécessaire au calcul de la structure des alliages liquides.

2.2.1 Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ de la première catégorie (Al, Pb)

Les figures (3.8a) et (3.8b) présentent la fonction de corrélation de paire de l'aluminium au-dessus de la température de fusion. Ces fonctions ont été calculées à partir des modèles locaux de Shaw et de Fiolhais. Celle obtenue par Shaw local est en très bon accord avec l'expérience au regard de la position du pic principal, et au regard des positions et des amplitudes des oscillations successives. Néanmoins il y a une petite différence d'amplitude du pic principal. La fonction de corrélation de paire obtenue par le potentiel de Fiolhais et al. est aussi en accord avec l'expérience, sauf que la différence de l'amplitude du pic principal est cette fois-ci un peu plus grand. Notre résultat obtenu par le modèle de Shaw local apporte une amélioration au calcul de la structure de l'aluminium déjà réalisé précédemment par Hafner et Jank (1990) et Mendoub et al. (2007).

Les figures (3.9a) et (3.9b) présentent les fonctions de corrélation de paire du Plomb que nous avons calculées à partir des modèles locaux de Shaw et de Fiolhais. Celle obtenue par Shaw local est en très bon accord avec l'expérience. Par contre, celle obtenue par le modèle de Fiolhais est en désaccord avec l'expérience aux niveaux des positions des pics.

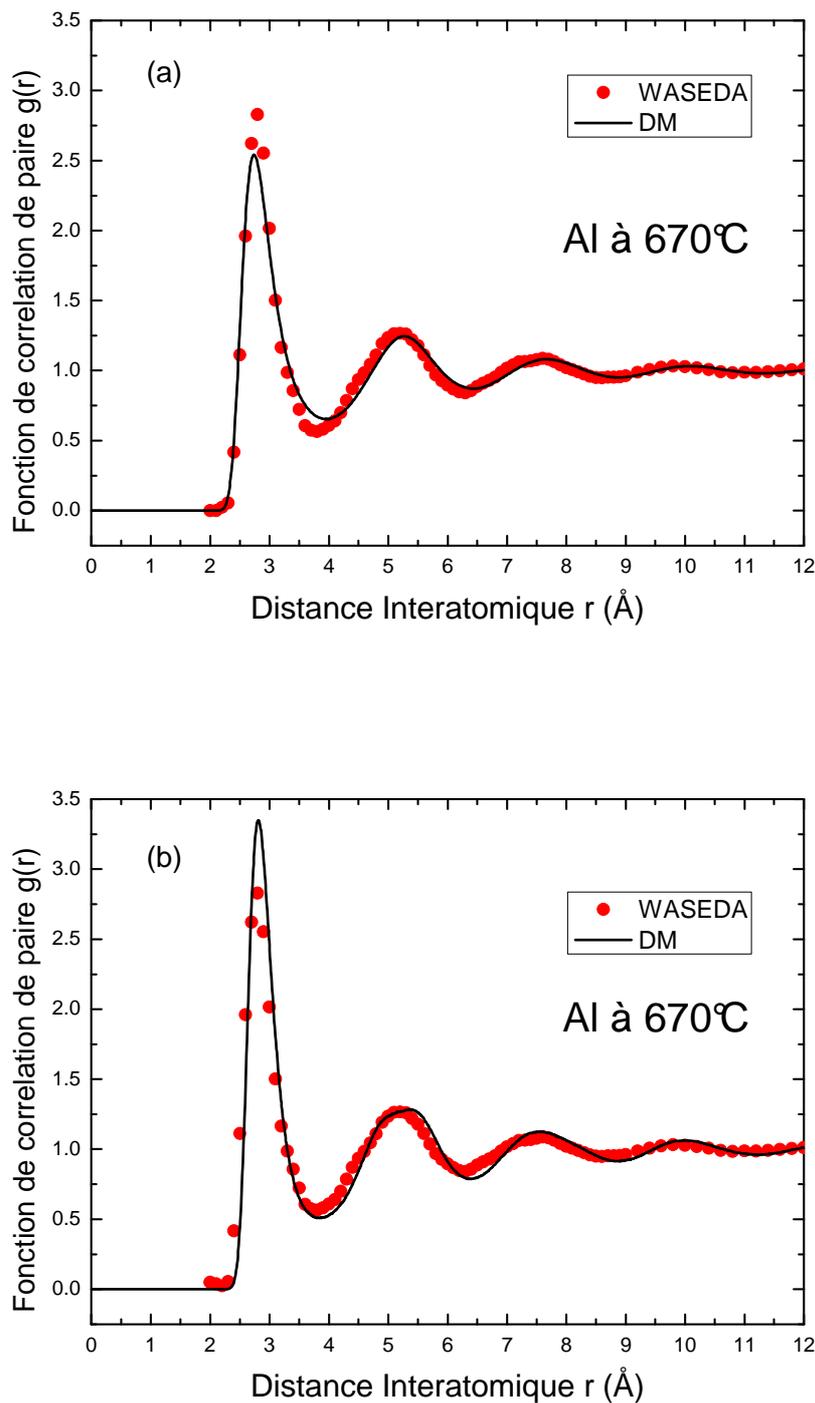


Figure 3.8 : Fonctions de corrélation de paire de l'aluminium liquide à 670 °C calculées par DM avec la fonction diélectrique d'IU et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et coll. (b); les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

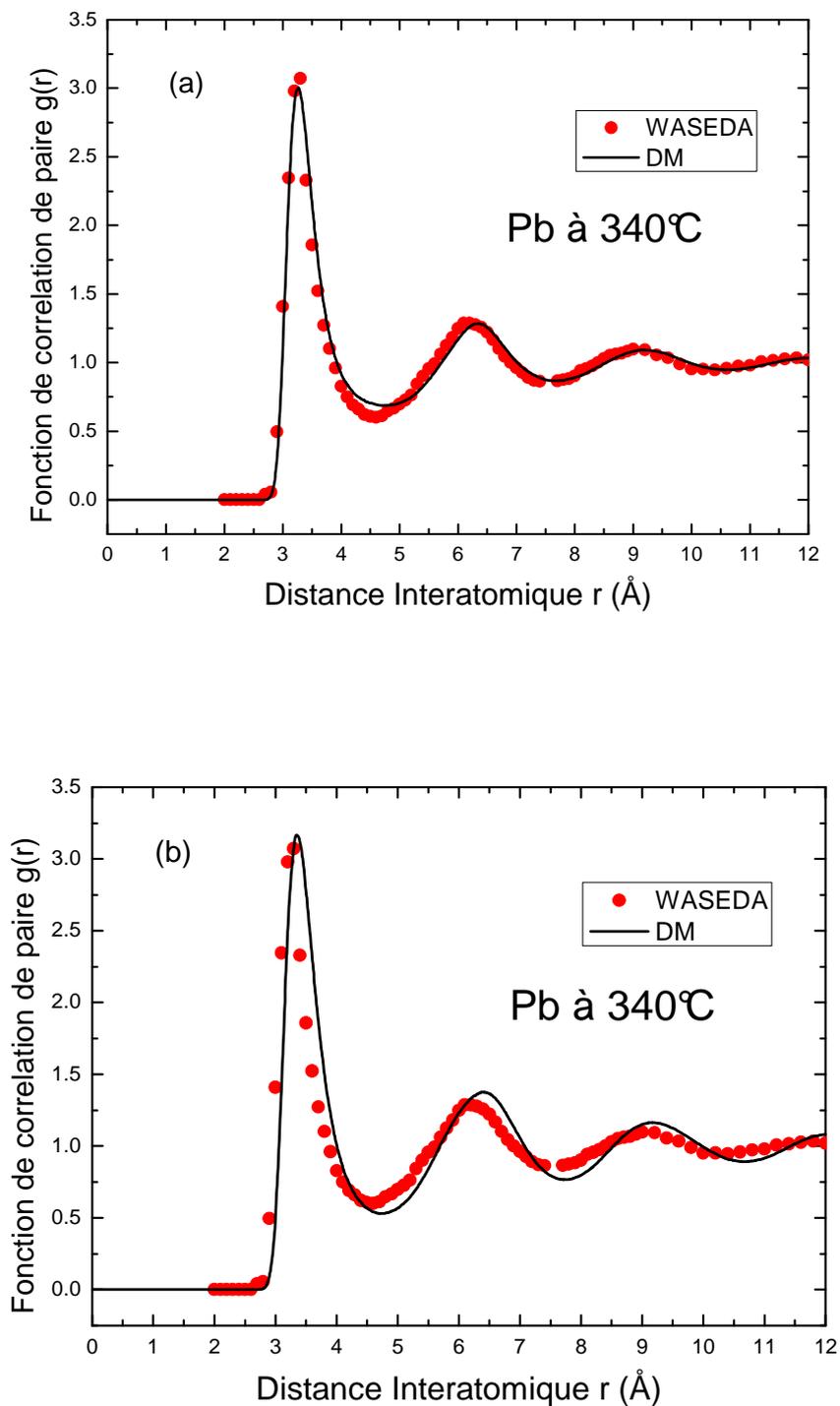


Figure 3.9 : Fonctions de corrélation de paire du plomb liquide à 340 °C calculées par DM avec la fonction diélectrique d'IU et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et al. (b); les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

Nous avons utilisé les fonctions de corrélation de paire obtenues par le modèle de Shaw local pour calculer le nombre des premiers voisins N_C^I , en intégrant la fonction de distribution radiale RDF (Radial Distribution Fonction) jusqu'à la position de son premier minimum, et en utilisant l'équation (2.9) du deuxième chapitre. Nous comparons ensuite les résultats ces résultats avec ceux de Waseda.

Le tableau 3.1 ci-dessous présente les paramètres caractéristiques des $g(r)$ calculées par DM, et par le modèle de Shaw local pour l'aluminium et le plomb.

<i>Elément</i> <i>T(°C)</i>	r_1 (Å)	$g(r_1)$	r_2 (Å)	$g(r_2)$	r_2/r_1	$g(r_2)/g(r_1)$	N_C^I (cal)	N_C^I (exp)
Al 670 °C	2.73 83	2.5412	5.2626	1.2458	1.92	0.49	11.56	11.5 (Waseda)
Pb 340 °C	3.27 02	3.0034	6.3603	1.2861	1.94	0.43	10.64	10.9 (Waseda)

Tableau 3.3 : Paramètres caractéristiques des fonctions $g(r)$ de l'aluminium et du plomb obtenus à partir du modèle de Shaw local au voisinage de la température de fusion.

2.2.2 Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ de la deuxième catégorie (Cd, In et Tl)

La figure (3.10) présente la fonction de corrélation de paire que nous avons calculée par le modèle local de Shaw. Elle est en très bon accord avec l'expérience, mais présente un petit décalage au niveau des oscillations successives. Ce décalage apparaît à partir du troisième pic.

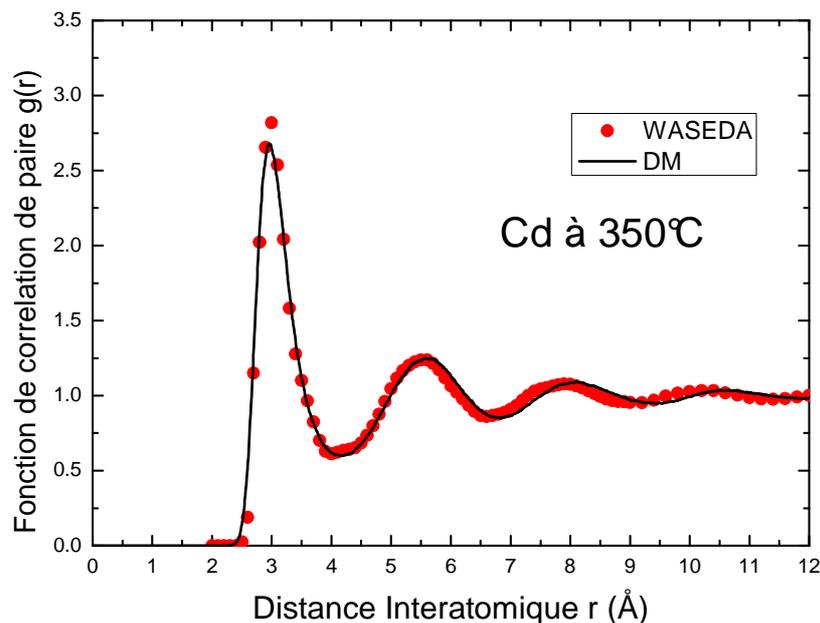


Figure 3.10 : *Fonctions de corrélation de paire du cadmium liquide à 350 °C calculée par DM à partir du pseudo-potential local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU (ligne) ; expérience de Waseda (1980) en disques pleins.*

Les figures (3.11) et (3.12) présentent successivement les fonctions de corrélation de paire que nous avons calculées à partir des modèles locaux de Shaw et de Fiolhais. Il apparaît clairement que le modèle de Shaw local donne de très bons résultats à la fois pour l'indium et le thallium au voisinage de leur température de fusion, avec une petite différence au niveau de l'amplitude du pic principal. Le modèle de Fiolhais, quant à lui, donne un bon résultat pour le thallium, mais avec une petite différence aux niveaux de l'amplitude et de la position du pic principal. Par contre, ce modèle s'avère inadéquat pour le calcul de la structure de l'indium.

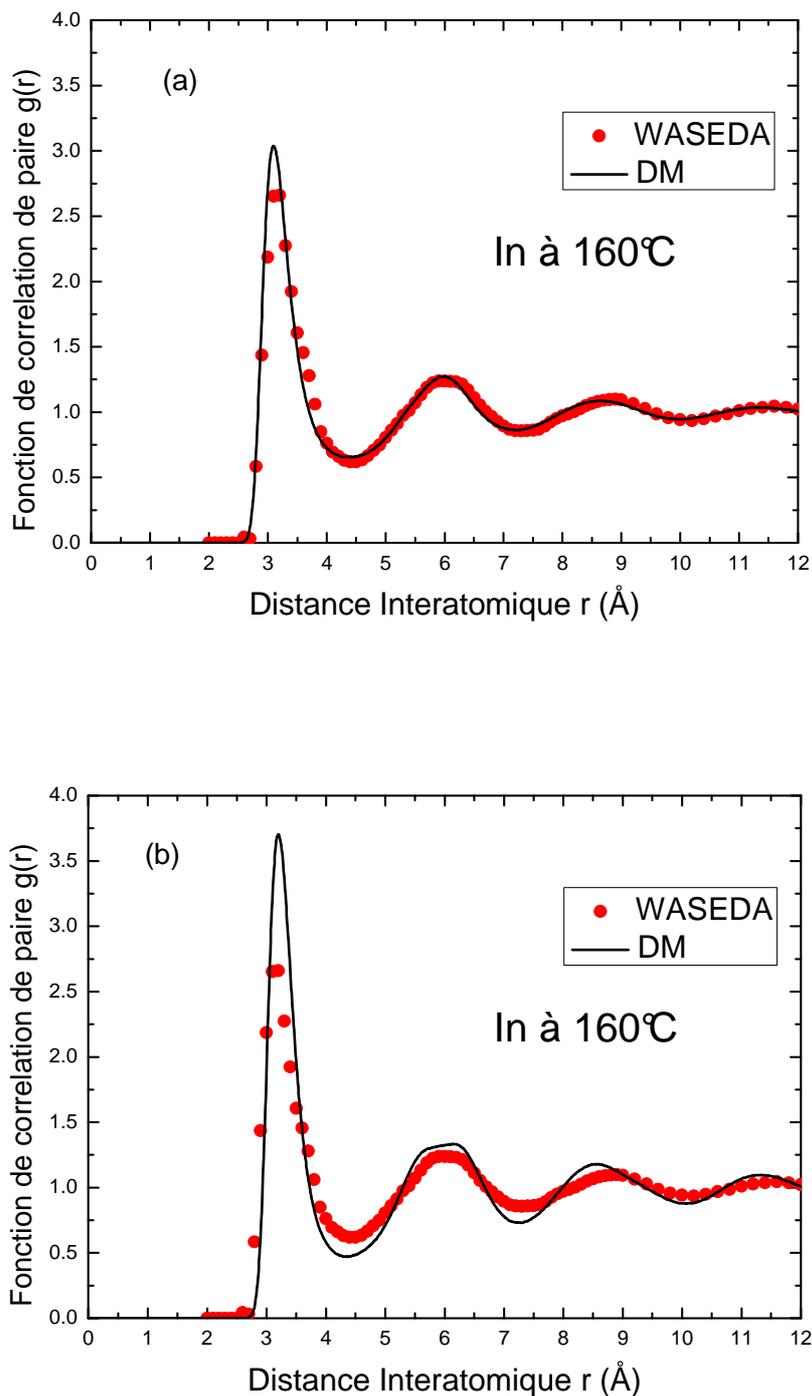


Figure 3.11 : Fonctions de corrélation de paire de l'indium liquide à 160 °C calculées par DM avec la fonction diélectrique d'IU à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et coll. (b); les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

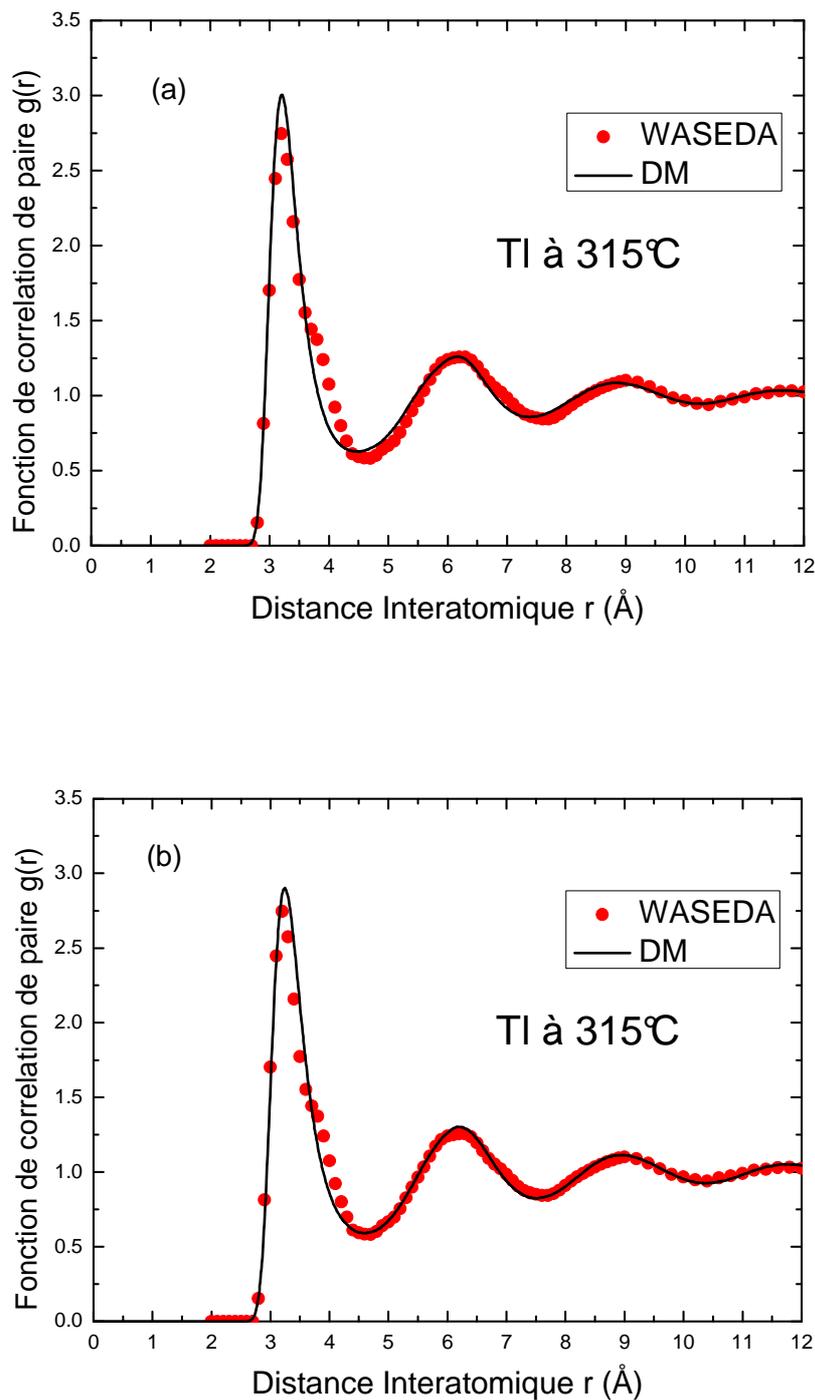


Figure 3.12 : Fonctions de corrélation de paire du thallium liquide à 315 °C calculées par DM avec la fonction diélectrique d'IU à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et coll. (b); les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

Le tableau 3.4 fournit les paramètres caractéristiques des fonctions $g(r)$ calculées par DM, à partir du modèle de Shaw local pour le cadmium, l'indium et le thallium, au voisinage de leur température de fusion.

<i>Elément</i> <i>T (°C)</i>	r_1 (Å)	$g(r_1)$	r_2 (Å)	$g(r_2)$	r_2/r_1	$g(r_2)/g(r_1)$	N_c^I (cal)	N_c^I (exp)
Cd 350 °C	2.9585	2.6793	5.5429	1.2458	1.87	0.47	11.43	10.3 (Waseda)
In 160 °C	3.0900	3.0364	5.9860	1.2711	1.93	0.42	10.96	11.6 (Waseda)
Tl 315 °C	3.2100	3.0055	6.1758	1.2615	1.92	0.42	10.89	11.6 (Waseda)

Tableau 3.4 : Paramètres caractéristiques des fonctions $g(r)$ du cadmium, de l'indium et de l'étain obtenues à partir du modèle de Shaw local au voisinage de leur température de fusion.

2.2.3 Fonctions de corrélation de paire $g(r)$ de la troisième catégorie (Ga, Sn et Bi)

Les figures (3.13) et (3.14) présentent respectivement les fonctions de corrélation de paire que nous avons calculées par DM, et à partir du modèle local de Shaw pour le gallium à 686 °C, et pour l'étain à 300 °C. Le résultat obtenu pour le gallium est en très bon accord avec l'expérience de diffusion des neutrons faite par Bellissent et al. (1989). Mais il subsiste un petit décalage au niveau du premier minimum et qui pourra influencer le calcul de nombre des premiers voisins. Il y a aussi une petite différence au niveau d'amplitude du pic principal. Le résultat obtenu pour l'étain est en bon accord avec l'expérience de diffusion des neutrons faite par Itami et al. (2003). Mais, cette fois-ci le décalage apparaît au niveau du deuxième maximum et n'aura pas de conséquence sur le calcul de nombre des premiers voisins.

Les résultats du bismuth seront présentés à la fin de ce chapitre sous forme d'une publication.

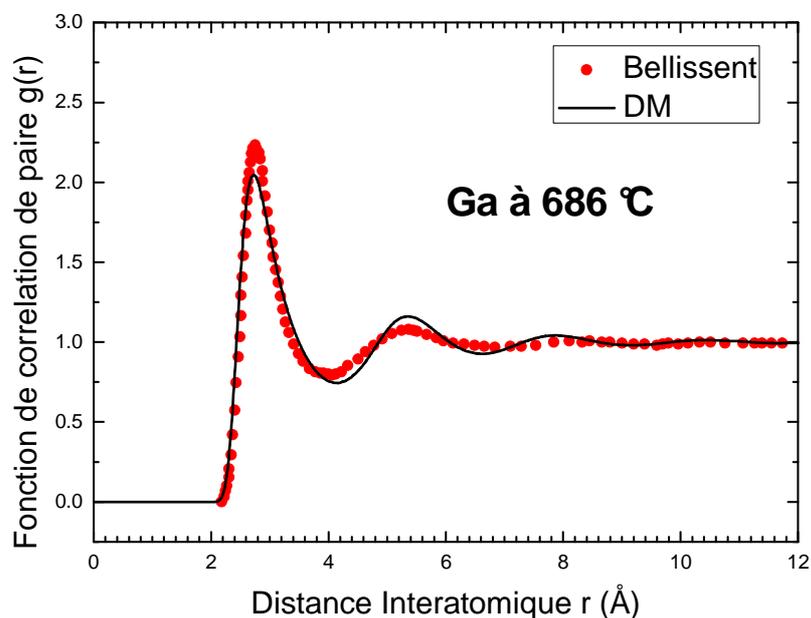


Figure 3.13 : Fonction de corrélation de paire du gallium liquide à 686 °C, calculée par DM à partir du pseudo-potentiel local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU; les disques pleins représentent l'expérience de Bellissent (1989).

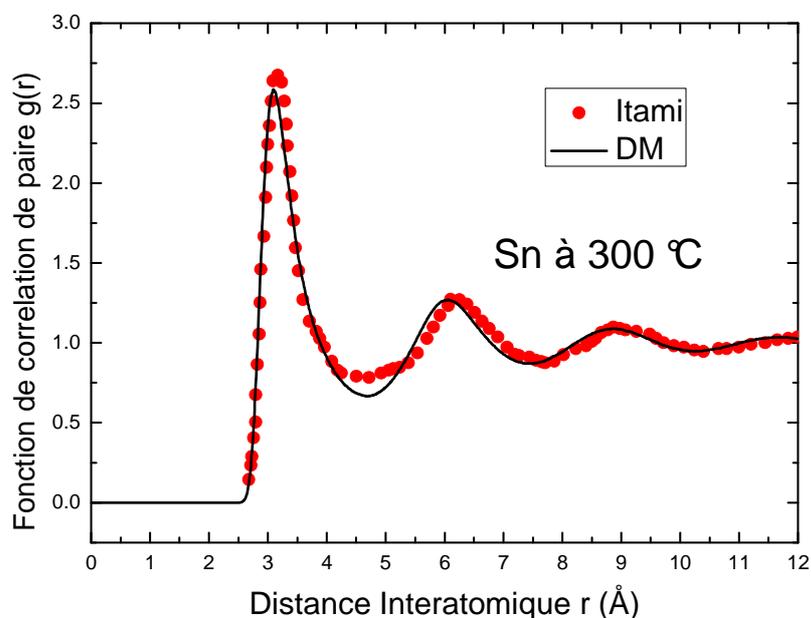


Figure 3.14 : Fonction de corrélation de paire de l'étain liquide à 300 °C, calculée par DM, à partir du pseudo-potentiel local de Shaw, et avec la fonction diélectrique d'IU; les disques pleins représentent l'expérience de Itami (2003).

Le tableau 3.5 présente les paramètres caractéristiques des fonctions $g(r)$, calculées par DM à partir du modèle de Shaw local pour le gallium à 686 °C et pour l'étain à 300 °C.

<i>Elément</i> <i>T (°C)</i>	r_1 (Å)	$g(r_1)$	r_2 (Å)	$g(r_2)$	r_2/r_1	$g(r_2)/g(r_1)$	N_C^I (cal)	N_C^I (exp)
Ga 686 °C	2.7366	2.0459	5.3486	1.1613	1.95	0.56	11.40	
Sn 300 °C	3.0923	2.5867	6.0529	1.2698	1.95	0.49	12.00	10.7 (Itami)

Tableau 3.5 : Paramètres caractéristiques des fonctions $g(r)$ du gallium à 686 °C et de l'étain à 300 °C.

2.3 Présentation des facteurs de structure

2.3.1 Facteurs de structure $S(q)$ de la première catégorie (Al, Pb)

Les figures (3.15a) et (3.15b) présentent le facteur de structure de l'aluminium par transformés de Fourier des fonctions de corrélation de paires calculées par DM. Le facteur de structure obtenu à partir du modèle de Shaw local est en excellent accord avec l'expérience au regard de la position du pic principal, des positions et des amplitudes des oscillations successives. Le facteur de structure obtenu par le potentiel de Fiolhais est en accord avec l'expérience, mais il présente des différences au niveau de l'amplitude du pic principal et des positions des pics qui suivent ce pic principal. Les figures (3.16a) et (3.16b) présentent les facteurs de structure calculés du plomb, au voisinage de la température de fusion. On constate, comme pour le cas de l'aluminium, que le résultat obtenu par Shaw local est en excellent accord avec l'expérience. Le modèle de Shaw local à paramètre ajustable apparaît donc comme le plus performant pour décrire la structure de l'aluminium et du plomb.

Notre résultat obtenu par le modèle de Shaw local apporte une amélioration au calcul de la structure de l'aluminium déjà réalisé par Hafner et Jank (1990), et Mendoub et al. (2007) . Pour le plomb, là aussi notre facteur de structure calculé présente une amélioration sur

l'amplitude du pic principal par rapport aux résultats obtenus précédemment par Hafner et Jank (1990), Zahid et al. (1999) et Mendoub et al.(2007).

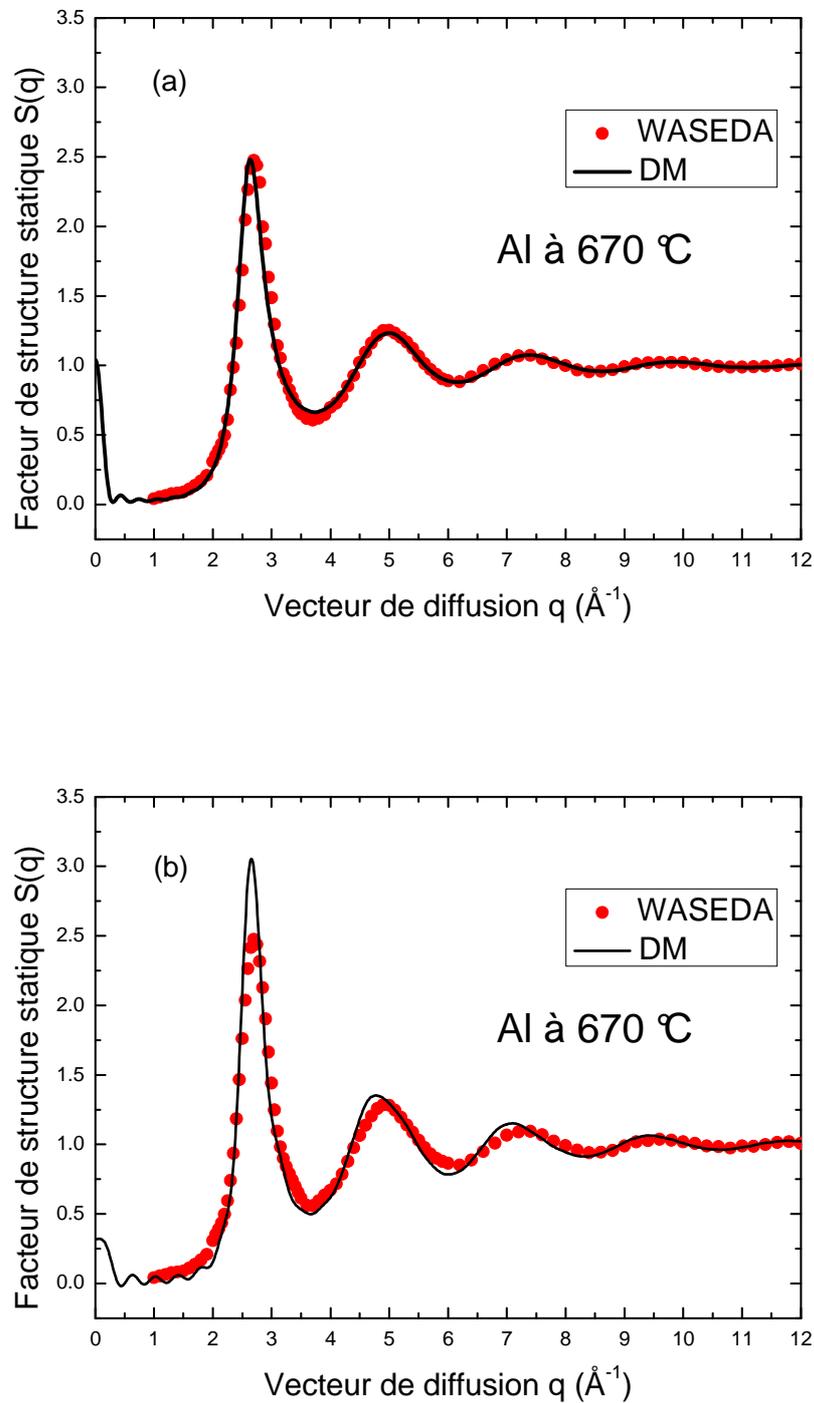


Figure 3.15 : Facteurs de structure de l'aluminium liquide à $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ calculés par DM avec la fonction diélectrique d'I-U et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et al. (b) ; les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

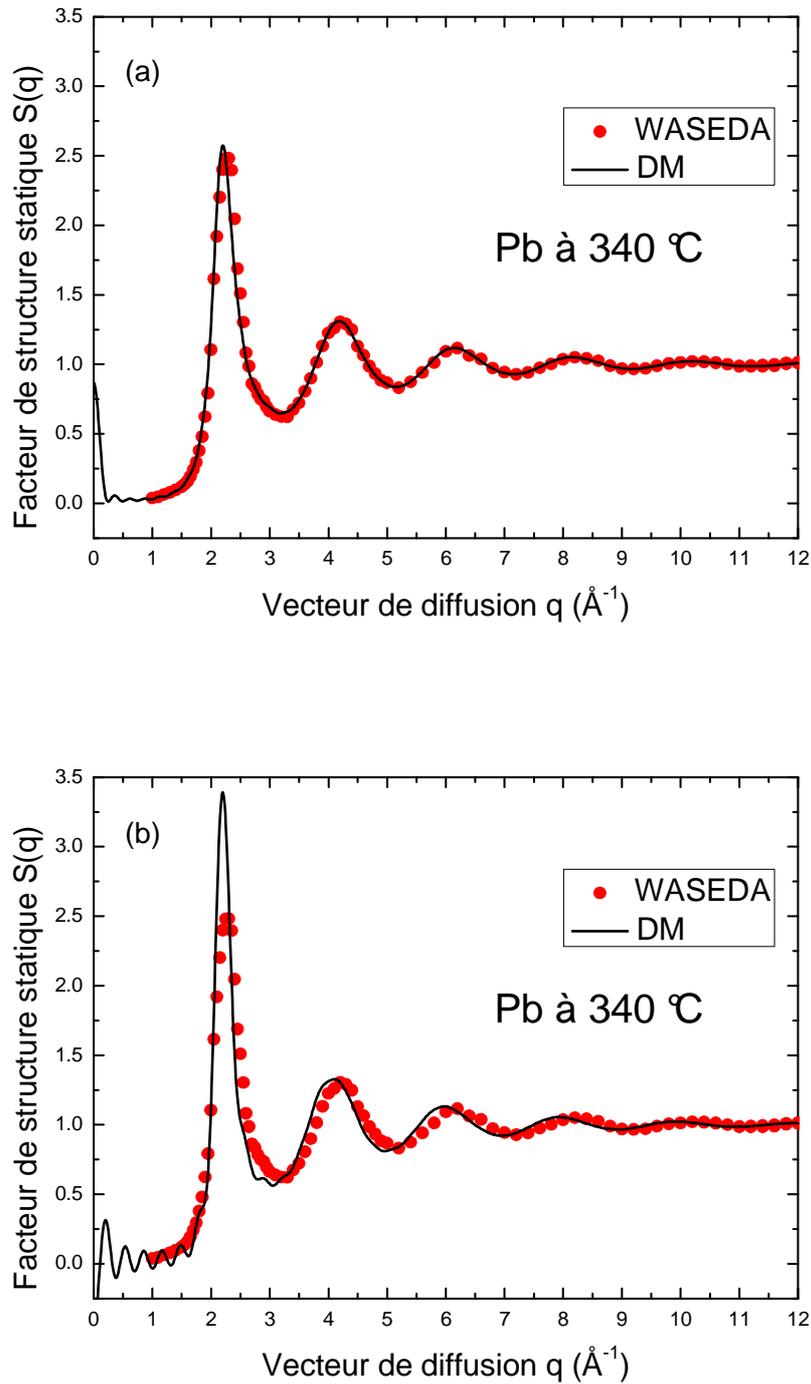


Figure 3.16 : Facteurs de structure du plomb liquide à $340\text{ }^\circ\text{C}$ calculés par DM avec la fonction diélectrique d'I-U et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et al. (b) ; les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

Le tableau 3.6 ci-dessous présente les paramètres caractéristiques des facteurs de structure $S(q)$ de l'aluminium et du plomb

<i>Elément</i> <i>T (°C)</i>	$q_1 (\text{Å}^{-1})$	$S(q_1)$	$q_2 (\text{Å}^{-1})$	$S(q_2)$	q_2/q_1	$S(q_2)/S(q_1)$
Al 670 °C	2.64	2.4805	5.00	1.2330	1.89	0.50
Pb 340 °C	2.20	2.5744	4.18	1.3089	1.90	0.51

Tableau 3.6 : Paramètres caractéristiques de $S(q)$ de l'aluminium et du plomb obtenus par transformée de Fourier de $g(r)$ à partir du modèle de Shaw local et au voisinage de la température de fusion.

2.3.2 Facteurs de structure $S(q)$ de la deuxième catégorie (Cd, In et Tl)

Dans cette catégorie de métaux, il est toujours difficile de calculer la structure de ses éléments qui présentent une asymétrie du pic principal. Cette asymétrie d'après Jank et Hafner (1990) provient des effets relativistes liés aux électrons.

La figure (3.17) présente le facteur de structure du cadmium au voisinage de la température de fusion que nous avons calculé par DM, et à partir de modèle locaux de Shaw. Le facteur de structure calculé est en très bon accord avec l'expérience. Sauf au niveau de la position du pic principal où il subsiste une petite différence.

Notre résultat obtenu par le modèle de Shaw local apporte une amélioration au calcul de la structure du cadmium au niveau de l'amplitude du pic principal par apport aux travaux déjà fait par Jank et Hafner (1990) et Zahid et al. (1999).

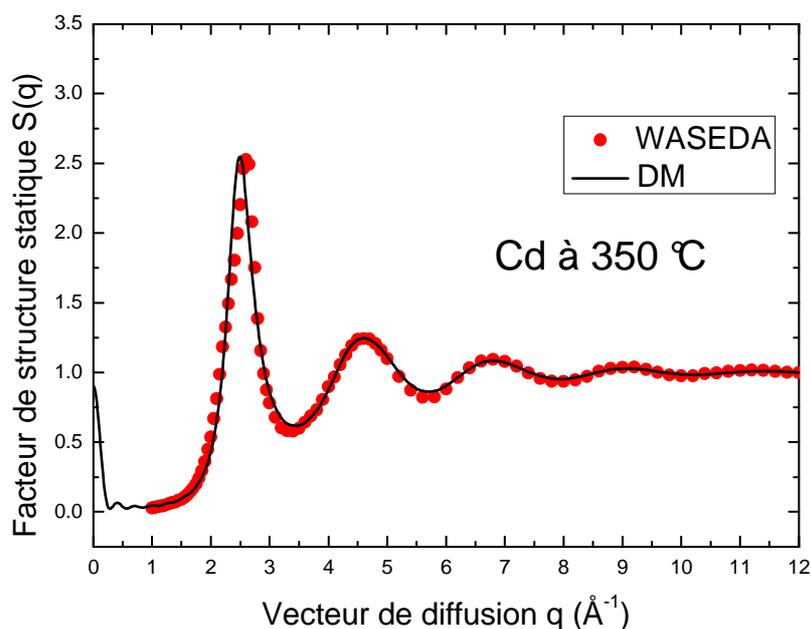


Figure 3.17 : Facteurs de structure du cadmium liquide à 350 °C calculé par DM en utilisant le pseudo-potential local de Shaw et la fonction diélectrique d'I-U (ligne pleine) ; expérience de Waseda (1980) (disques pleins).

Les figures (3.18a) et (3.18b) présentent les facteurs de structure de l'indium au voisinage de la température de fusion. Ces facteurs de structure correspondent aux fonctions de corrélation de paire calculées par DM dans les deux modèles locaux. Le facteur de structure obtenu à partir du modèle de Shaw local est en très bon accord avec l'expérience. Par contre, celui obtenu à partir du modèle de Fiolhais est en désaccord avec l'expérience.

Les figures (3.19a) et (3.19b) présentent les facteurs de structure calculés du thallium au voisinage de sa température de fusion. Nous constatons, comme pour le cas de l'aluminium, que le résultat obtenu par Shaw local, est très bon accord avec l'expérience. Cette fois-ci, le facteur de structure obtenu par le potentiel de Fiolhais est en accord avec l'expérience, mais présente une différence d'amplitude entre les pics principaux calculé et expérimental.

Comme pour l'aluminium et le plomb, là aussi, pour l'indium et le thallium, le modèle de Shaw local à paramètre ajustable apparaît donc comme le plus performant pour décrire la structure de deux métaux à l'état liquide. Nos résultats obtenus par le modèle de Shaw local apportent une amélioration au calcul de la structure de l'indium au niveau de l'amplitude du

pic principal par rapport au travail effectué par Hafner et Jank (1990), et à tous les niveaux par rapport au résultat obtenu par Zahid et al. (1999). Dans le cas du thallium, notre résultat est meilleur que celui obtenu par Hafner et Jank (1990), avec les deux méthodes relativiste et non relativiste.

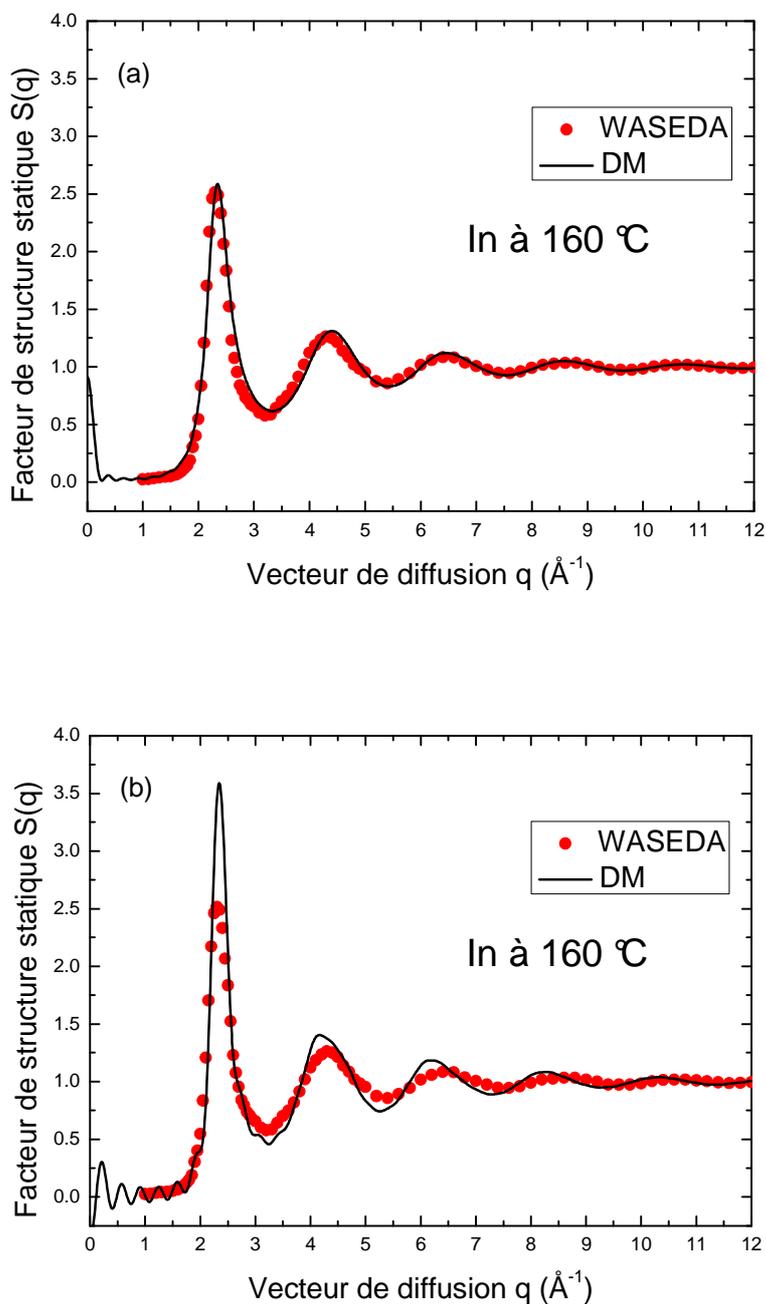


Figure 3.18 : Facteurs de structure de l'indium liquide à $160\text{ }^\circ\text{C}$ calculés par DM avec la fonction diélectrique d'IU et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et al. (b) ; les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

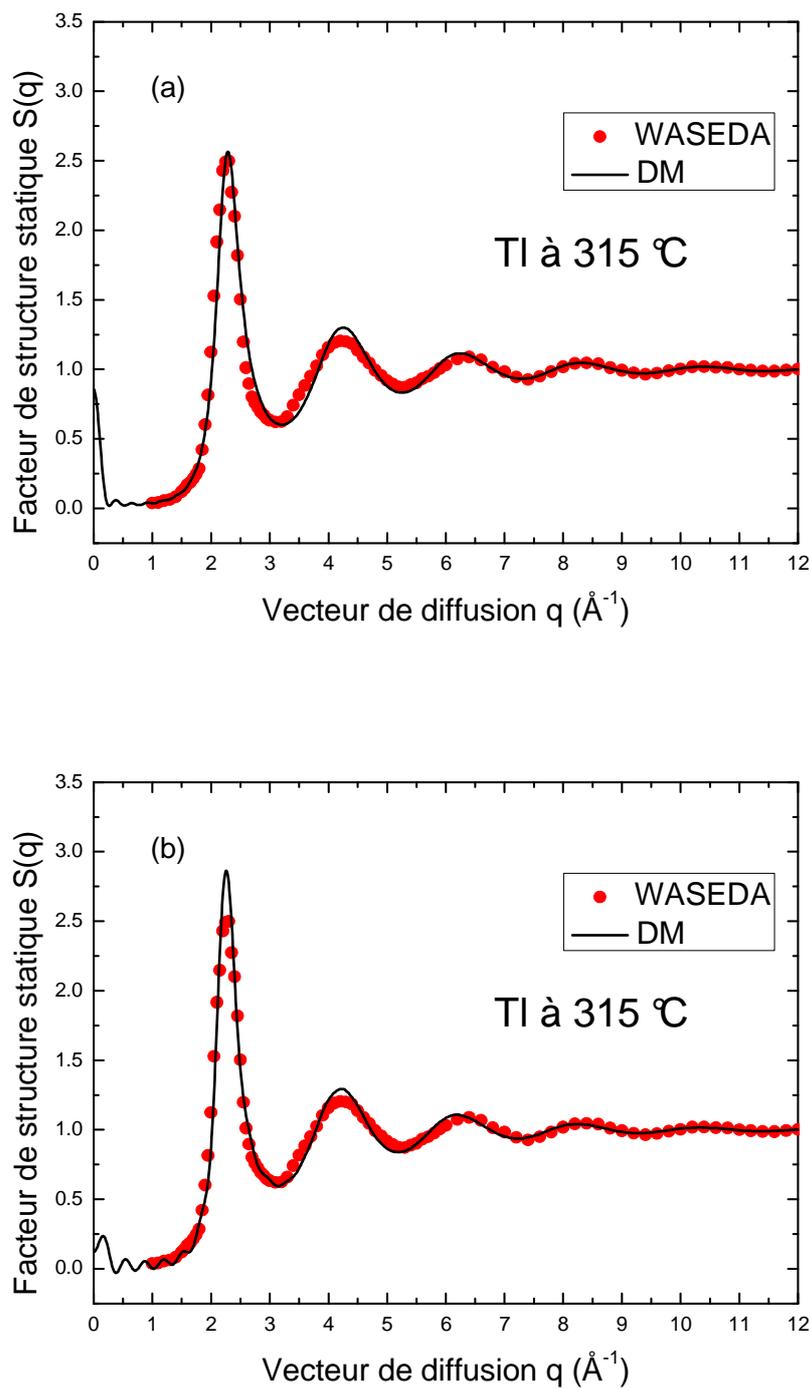


Figure 3.19 : Facteurs de structure du thallium liquide à 315 °C calculés par DM avec la fonction diélectrique d'IU et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et al. (b) ; les disques pleins représentent l'expérience de Waseda (1980).

Le tableau 3.7 indique les paramètres caractéristiques de $S(q)$ du cadmium, de l'indium et du thallium au voisinage de sa température de fusion.

<i>Elément</i> <i>T (°C)</i>	q_1 (Å ⁻¹)	$S(q_1)$	q_2 (Å ⁻¹)	$S(q_2)$	q_2/q_1	$S(q_2)/S(q_1)$
Cd 350 °C	2.49	2.5490	4.6	1.2465	1.84	0.49
In 160 °C	2.34	2.5866	4.41	1.3117	1.88	0.51
Tl 315 °C	2.29	2.5648	4.25	1.3000	1.86	0.51

Tableau 3.7 : Paramètres caractéristiques des facteurs de structure $S(q)$ du cadmium, de l'indium et du thallium obtenues par transformée de Fourier de $g(r)$ à partir du modèle de Shaw local au voisinage de la température de fusion.

2.3.3 Les facteurs de structure $S(q)$ de la troisième catégorie (Ga, Sn et Bi)

Les figures (3.20) et (3.21) présentent respectivement les facteurs de structure du gallium à 686 °C et de l'étain à 300 °C, calculés par DM, à partir de modèles locaux de Shaw et Fiolhais. Celui du gallium calculé à partir de Shaw local est en bon accord avec l'expérience de diffusion des neutrons réalisée par Bellissent et al. (1989). Néanmoins, une petite différence subsiste aux niveaux de l'amplitude du pic principal et de la profondeur du premier minimum. Le facteur de structure de l'étain calculé à partir de Shaw local est en bon accord avec l'expérience de diffusion neutronique Itami et al. (2003). Le modèle de Fiolhais n'est pas en mesure de reproduire la structure de ces deux éléments. Notre résultat obtenu pour le gallium à 686 °C est comparable à ce lui obtenu par Gonzalez et al. (2008). Pour le cas de l'étain notre facteur de structure calculé est meilleur que celui obtenu par Jank et Hafner (1990). Le modèle de Shaw local fournit de bons résultats pour les éléments de la troisième catégorie. Mais, il n'est pas en mesure de reproduire l'épaule situé à droite du pic principal. Par contre le modèle de Shaw non local est en mesure de reproduire l'épaule pour certains éléments (Regnaut, 1988). Cette épaule qui a pour origine physique la subsistance d'un ordre directionnel dans la structure des métaux à l'état liquide, provient des

liaisons covalentes formées entre certaines paires d'atomes (Gonzalez et al., 2008), ou bien d'après Hafner et Kahl (1984) cette épaulement a pour origine des interférences entre oscillations de Friedel et oscillations liées au cœur dur du potentiel.

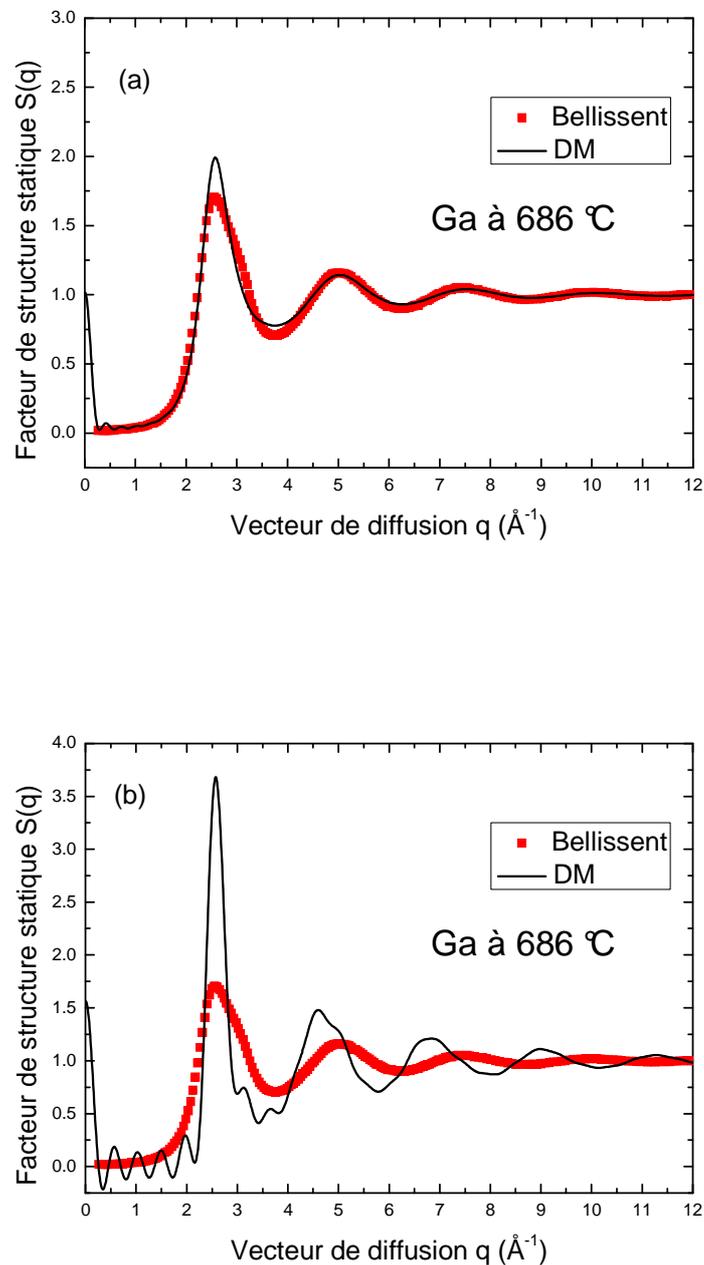


Figure 3.20 : Facteurs de structure du gallium liquide à 686 °C calculés par DM et la fonction diélectrique d'IU et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et al. (b) ; expérience de Bellissent-Funel et al. (1989) (disques pleins).

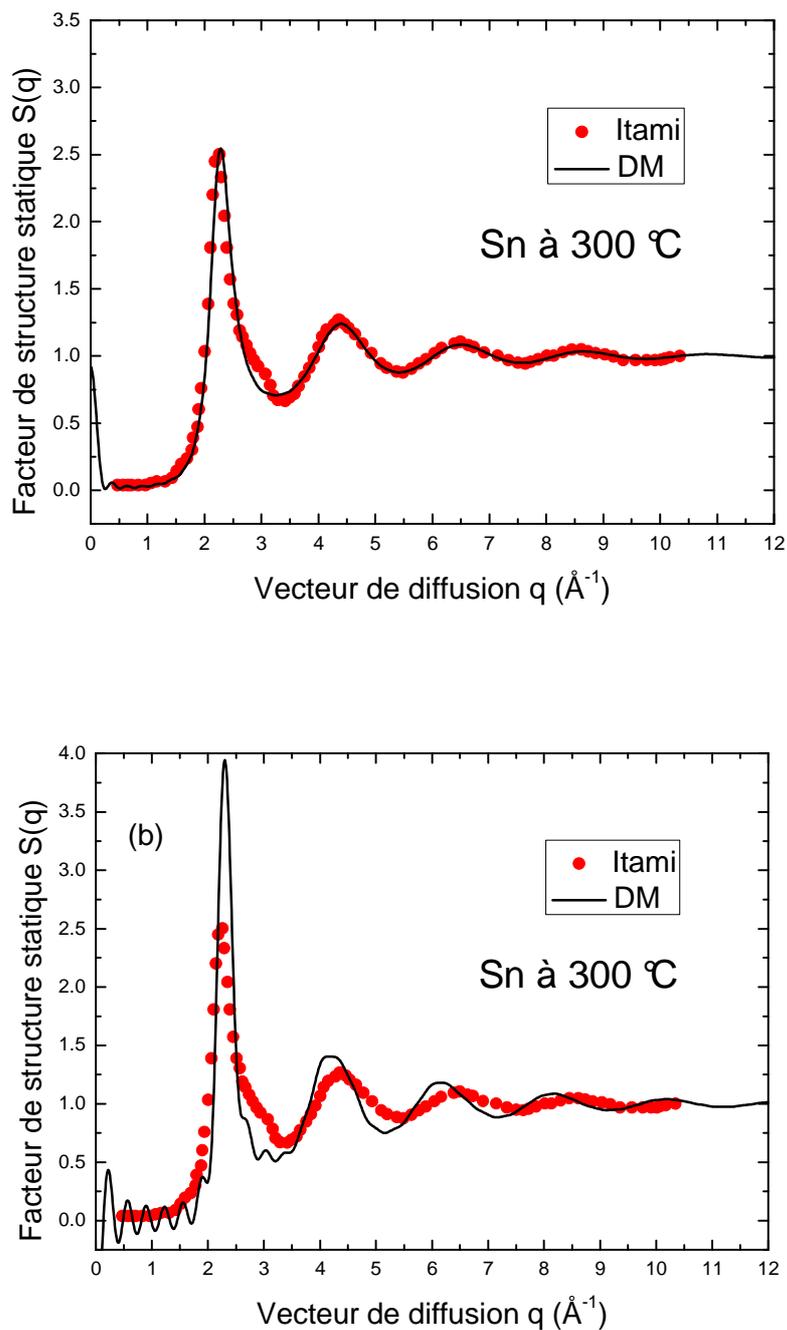


Figure 3.21 : Facteurs de structure de l'étain liquide à 300 °C calculés par DM et la fonction diélectrique d'IU et à partir des pseudo-potentiels locaux de Shaw (a), et de Fiolhais et al. (b) ; expérience de Itami et al (2003) (disques pleins).

Le tableau 3.8 présente les paramètres caractéristiques de $S(q)$ du gallium à 686 °C et de thallium à 300 °C.

<i>Élément</i> <i>T (°C)</i>	q_1 (Å ⁻¹)	$S(q_1)$	q_2 (Å ⁻¹)	$S(q_2)$	q_2/q_1	$S(q_2)/S(q_1)$
Ga 686 °C	2.57	1.9923	5.04	1.1432	1.96	0.57
Sn 300 °C	2.28	2.5457	4.4	1.2401	1.93	0.49

Tableau 3.8 : Paramètres caractéristiques des facteurs de structure $S(q)$ du gallium et de l'étain obtenus par transformée de Fourier des fonctions $g(r)$ calculées à partir du modèle de Shaw local.

AUTHOR QUERIES

Journal id: TPHM_A_440727

Corresponding author: B. Grosdidier

Title: Structure of liquid bismuth calculated from pseudo-potentials and molecular dynamics

Dear Author

Please address all the numbered queries on this page which are clearly identified on the proof for your convenience.

Thank you for your cooperation

Query number	Query
1	Please supply details of all authors for this reference, replacing et al.
2	References [21] and [26] – There is no mention of these references in the text; please confirm that they are required and insert appropriate mention.

Structure of liquid bismuth calculated from pseudo-potentials and molecular dynamics

D. Es Sbihi^a, B. Grosdidier^{a*}, A. Ben Abdellah^{ab} and J.G. Gasser^a

^a*Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Institut de Chimie, Physique et Matériaux, Université Paul Verlaine - Metz, 1, Bd D. F. Arago, 57078 Metz Cedex 3, France;*

^b*Groupe de Recherche de Physique-Mécanique, Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, B.P. 416 Tanger, Morocco*

(Received 21 August 2009; final version received 12 October 2009)

Earlier calculations on liquid bismuth have been done by using five conduction electrons. However, this metal presents, in the liquid state, a gap in its electronic density of states that clearly separates the s and the p bands. Thus the number of free electrons to be considered is affected by the existence of the gap. Previous calculations on the structure of liquid bismuth with five conduction electrons did not give satisfactory results. Molecular dynamics calculations using an effective potential derived from the empty core potential (ECP) and from the local optimised model potential (OMP) are presented and compared the results obtained with three (p) and five ($s + p$) conduction electrons. The results, obtained for the first time to our knowledge for liquid bismuth at different temperatures, with three conduction electrons and OMP are in very good agreement with the Waseda structural experimental data. This approach using three conduction electrons is confirmed by resistivity calculations using the t-matrix model.

Keywords: liquid metal; bismuth; atomic structure; pseudo-potentials; molecular dynamics

1. Introduction

Bismuth–lead alloys are used as coolant in nuclear reactors [1]. Knowledge of the physical properties of this heavy metal is thus essential for this technology [2,3]. In this paper we propose a new approach, never used to our knowledge, which allows modelling correctly the structure of liquid bismuth. The structure factor has been calculated by several authors [4,5] who had some difficulties in explaining simultaneously the position and the amplitude of the first peak and the large q scattering vector oscillatory behaviour. The pseudo-potential formalism [6–9] for bismuth has been used by Hafner and Jank [5]. Their results, regarding the peaks positions, are quite satisfactory but discrepancies appear on their amplitudes.

*Corresponding author. Email: grosdidi@univ-metz.fr

We used two pseudo-potentials. The local Ashcroft empty core potential (ECP) [8] as used by Hafner and Heine [10] and the local optimised model potential (OMP) proposed by Shaw [9], but never used to our knowledge for structure calculations. The form factors and the effective potentials were calculated with the Ichimaru–Utsumi [11] dielectric screening function. With these ECP and OMP local pseudo-potentials it is necessary to choose the relevant parameters. Often these parameters are fitted from the experimental data, such as the electrical resistivity. This choice is not the best one because the resistivity is a scalar quantity and is written as an integral in the Ziman formula [12]. Several compensations may appear in this integral. The fit of the parameters on the experimental structure is more pertinent; indeed the agreement of the two functions must be achieved over a large range. We wished to consider the density of states (DOS) data measured by Indlekofer et al. [13] and that calculated by Hafner and Jank [5] which are displayed in Figure 1. They show that there is a wide gap between the *s* and the *p* bands. In other words, a valence of 5 for bismuth must be replaced by a valence of 3, which is physically coherent with DOS data. On the other hand, according to Tamaki et al. [14], the effective ionic radius of Bi ion in liquid Bi–Zn alloys is estimated to be 1.23 Å, which is very close to that of the Bi³⁺ ion (1.20 Å) and very different from that of the Bi⁵⁺ ion (0.74 Å). The best agreement is obtained on the transport electronic properties of liquid Cu–Bi alloys by Khalouk et al. using three conduction electrons [15].

We took into account these experimental results in order to carry out our structure calculations. To our knowledge, there is no pseudo-potential for which the parameters for bismuth have been calculated with valence 3. We have been led to determine ourselves these parameters for these two local pseudo-potentials (ECP and OMP). The Ashcroft pseudo-potential is the simplest and the more known one but it exhibits the disadvantage of presenting discontinuities that induce

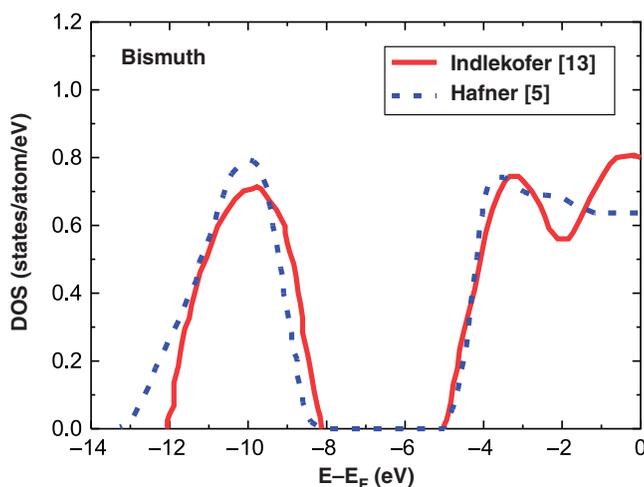


Figure 1. Indlekofer et al. [13] experimental (full line) and Hafner–Jank [5] calculated (dashed line) density of states (DOS) of liquid bismuth.

unphysical oscillations. It is for this reason that we used, for the first time to our knowledge, the Shaw optimised local model pseudo-potential (OMP) [9].

65 The structure calculation was performed by molecular dynamics (MD) on a 4000 particles NVT system. Our calculated pair correlation functions and structure factors are compared to the experimental ones (Waseda [16]). The paper is written as follows. In the second and theoretical section we present briefly the calculation of the ion–ion effective potential from ECP and OMP pseudo-potentials and
70 the numerical code that calculates the structure from these effective potentials. The results are presented and discussed in the third section. We show firstly that it is impossible to model the structure of liquid bismuth with both three and five conduction electrons from the Ashcroft ECP pseudo-potential. The results are improved with OMP and five conduction electrons but do not fit on the experimental
75 data. We finally show the very good agreement between the experimental structure factor and the calculated one for liquid bismuth with OMP using three conduction electrons. We also discuss the coherence with the electronic transport properties such as the resistivity. Then we conclude.

2. Theory and theoretical tools

80 2.1. Effective potential

The local pseudo-potential theory and the definition of the ingredients are given in the references [6–9]. The expression of the ion–ion effective potential $V(r)$ calculated from the pseudo-potential is given by:

$$V(r) = \frac{Z^2}{r} \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F^N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right), \quad (1)$$

85 where Z is the chemical valence and r is the interionic distance. The normalised energy wave number characteristic, $F^N(q)$, in reciprocal space is defined from the Fourier transform of the local electron–ion model potential $w_0(q)$:

$$F^N(q) = \left(\frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z} \right)^2 w_0(q)^2 \frac{1}{1 - G(q)} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right), \quad (2)$$

90 where Ω_0 is the mean atomic volume, the quantity $\varepsilon(q)$ is the dielectric screening function and the function $G(q)$ is the local field correction. This correction becomes more important when the electronic density increases. A lot of expressions for the local field correction have been developed in the literature. In this work, we shall choose the Ichimaru–Utsumi [11] (IU) expression, which is considered as one of the best. We use the local pseudo-potential, the expression in the real space of which is:

$$w_0(r) = \begin{cases} A & r < R_C \\ -\frac{Z}{r} & r > R_C \end{cases}, \quad (3)$$

95 where R_C is the core radius, the value of which can be fitted to physical properties such as the resistivity [17]. The parameter A is equal to zero for the Ashcroft [6] empty core potential (ECP) or is related to the core radius R_C by the optimisation

condition for the local Shaw [9] optimised model potential (OMP) ($A = \frac{-Ze^2}{R_C}$). The Fourier transform, $w_0(q)$, of $w_0(r)$ is expressed as:

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \cos(qR_C) = w_0^{ECP}(q) \quad (\text{ECP}), \quad (4)$$

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \frac{\sin(qR_C)}{qR_C} = w_0^{OMP}(q) \quad (\text{OMP}). \quad (5)$$

100 In order to have the same node of the $w_0^{ECP}(q)$ and $w_0^{OMP}(q)$ form factors, the condition $R_C^{OMP} = 2R_C^{ECP}$ must be achieved. Equations (1)–(5) show that the chemical valence Z plays a determinant role in the expression of the effective potential.

2.2. Molecular dynamics

105 The structure is calculated by a simulation code. This code uses the standard Verlet [18,19] algorithm and processes in NVT ensemble. The number of involved particles in the cubic simulation box is equal to 4000. The side length is equal to 35 Å. The time step δt is equal to 7×10^{-15} s and the number of iterations after thermalisation is equal to 40,000. The code computes the pair correlation function, $g(r)$, for each configuration and gives its mean value. The static structure factor, $S(q)$, is simply
110 obtained from the pair correlation function $g(r)$ by Fourier transform.

3. Results and discussion

For each run temperature the bismuth density is calculated using Lucas [20] compilation of density as a function of temperature under the form: $d = a - b(T - T_M)$, where T_M is the melting temperature of the metal. The calculated density values for
115 the three temperatures 300, 550 and 800°C are respectively 0.02890, 0.02795 and 0.02700 (atom/Å³).

We first calculate the four effective potentials for liquid bismuth, for both values ($Z = 3$ and $Z = 5$) of the number of conduction electrons using ECP and OMP local pseudo-potentials. The same node q_0 of the form factor has been used for ECP and
120 OMP for each valence. This induces the relation $R_{OMP} = 2R_{ECP}$. The effective potentials are presented in Figure 2. We observe that with five conduction electrons the effective potentials obtained from ECP and OMP are attractive and oscillate normally. Those calculated with ECP are deeper than those calculated with OMP. When we use the valence 3, the position of the hard part of the effective potentials
125 decreases and a shoulder (OMP) or a pre-well (ECP) appears. For the potential obtained by ECP the pre-well is deeper than $K_B T$. We shall see that it leads to the system solidification.

We calculated the bismuth structure using ECP pseudo-potential and valence 5 for both values of the core radius $R_{ECP} = 0.529$ Å and $R_{ECP} = 1.005$ Å, and with
130 valence 3, taking into account the existence of the gap, for both values of the core radius $R_{ECP} = 0.587$ Å and $R_{ECP} = 0.878$ Å. The various effective potentials are presented in Figure 3 and the corresponding pair correlation functions in Figure 4.

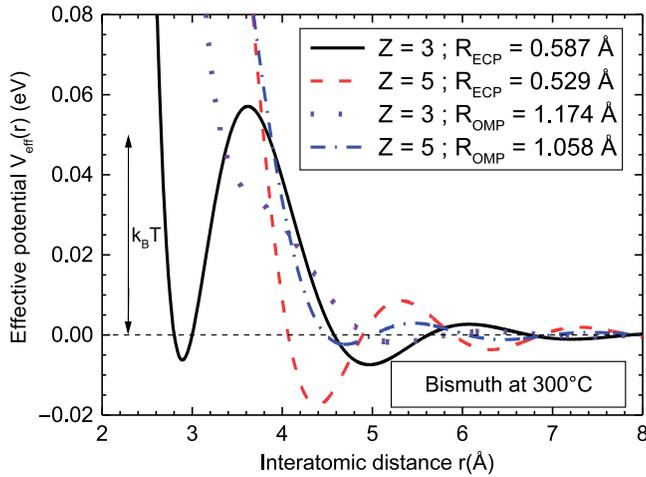


Figure 2. Liquid bismuth effective potentials calculated at $T = 300^\circ\text{C}$ from ECP and OMP pseudo-potentials for different values of the valencies, Z (full line: ECP, $Z = 3$; dashed line: ECP, $Z = 5$; dotted line: OMP, $Z = 3$; dash-dotted line: OMP, $Z = 5$).

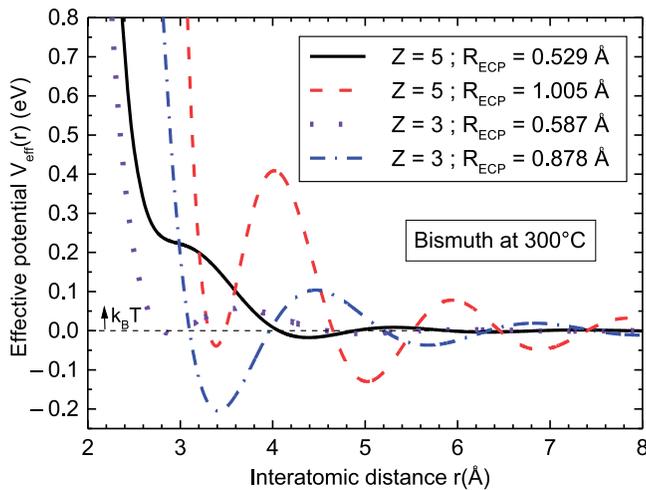


Figure 3. Liquid bismuth effective potentials calculated at $T = 300^\circ\text{C}$ from ECP pseudo-potential with the valence $Z = 5$ for both values of core radius (full line: $R_{ECP} = 0.529 \text{ \AA}$; dashed line: $R_{ECP} = 1.005 \text{ \AA}$) and with the valence $Z = 3$ for both values of core radius (dotted line: $R_{ECP} = 0.587 \text{ \AA}$; dashed-dotted line: $R_{ECP} = 0.878 \text{ \AA}$).

135 These values of the core radius have been chosen because both of them represent approximately the same height of the first peak of the experimental pair correlation function, whereas the others give the same position of the first peak. Figure 3 shows in the case of valence 5 that the effective potential calculated for $R_{ECP} = 1.005 \text{ \AA}$ exhibits a well, the energy depth of which is much higher than $k_B T$; the corresponding pair correlation functions (Figure 4) is tending to a solid like.

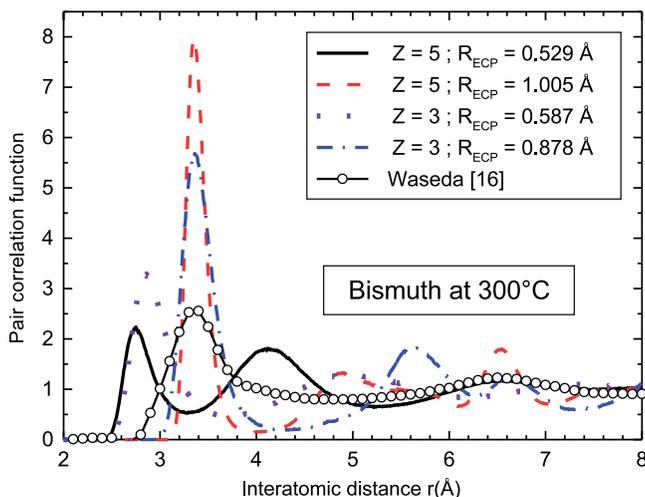


Figure 4. Liquid bismuth Waseda [16] experimental (circle) and computed pair correlation functions from the effective potentials calculated on Figure 3 (full line: $R_{ECP} = 0.529 \text{ \AA}$; dashed line: $R_{ECP} = 1.005 \text{ \AA}$; dotted line: $R_{ECP} = 0.587 \text{ \AA}$; dashed-dotted line: $R_{ECP} = 0.878 \text{ \AA}$).

140 The effective potential calculated with $R_{ECP} = 0.529 \text{ \AA}$ (Figure 3) exhibits a shoulder located at 3.13 \AA . The minimum depth is comparable to $k_B T$ and its position is pushed to a r value near 4.38 \AA . Two peaks with nearly the same height appear in its corresponding pair correlation function, the first at 2.75 \AA near the shoulder of the potential at 3.13 \AA , the second at 4.12 \AA near the first minimum of the potential at 4.38 \AA . Figure 4 shows well that, with valence 5, it is impossible to fit the radius parameter R_{ECP} , and to be reasonably near the experimental data. As soon as
145 we adjust the position we lose on the amplitude of the peaks on the pair correlation. In the case of valence 3, Figures 3 and 4 show that we are not able to reproduce the experimental structure of liquid bismuth. The potential leads to solidification, as shown in Figure 4 for the value of the core radius $R_{ECP} = 0.878 \text{ \AA}$. For
150 $R_{ECP} = 0.587 \text{ \AA}$, the pair correlation function is liquid-like. The position of the first peak is located at 2.75 \AA , the experimental one is at 3.40 \AA . We conclude that it is impossible to reproduce the structure of liquid bismuth from ECP pseudo-potential for the two values, 5 and 3, of the valence.

155 We now use the local Shaw potential, which has the advantage of having no discontinuity. We first present our results with valence 5. Figure 5 shows the effective potentials calculated for various values of Shaw core radius R_{OMP} (0.95 \AA , 1.00 \AA and 1.05 \AA). One observes that for $R_{OMP} = 1.00 \text{ \AA}$ and 1.05 \AA , the deepest minimum is located directly after the hard part, whereas for $R_{OMP} = 0.95 \text{ \AA}$ this minimum is shifted after the first oscillation of the potential. The minimum is much lower than
160 $k_B T$. This result hinders the possibility of adjusting the amplitudes of the calculated main peaks on the experimental curves. This can be seen clearly on the pair correlation functions (Figure 6) and on the corresponding structure factors (Figure 7). The OMP potential with valence 5 allows a satisfactory result to be

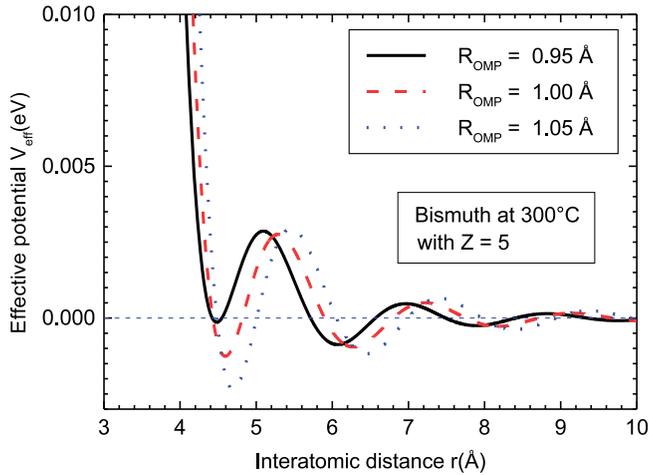


Figure 5. Liquid bismuth effective potentials calculated at $T = 300^\circ\text{C}$ with the valence $Z = 5$ and from OMP pseudo-potential for different values of core radius R_{OMP} (full line: $R_{\text{OMP}} = 0.95 \text{ \AA}$; dashed line: $R_{\text{OMP}} = 1.00 \text{ \AA}$; dotted line: $R_{\text{OMP}} = 1.05 \text{ \AA}$).

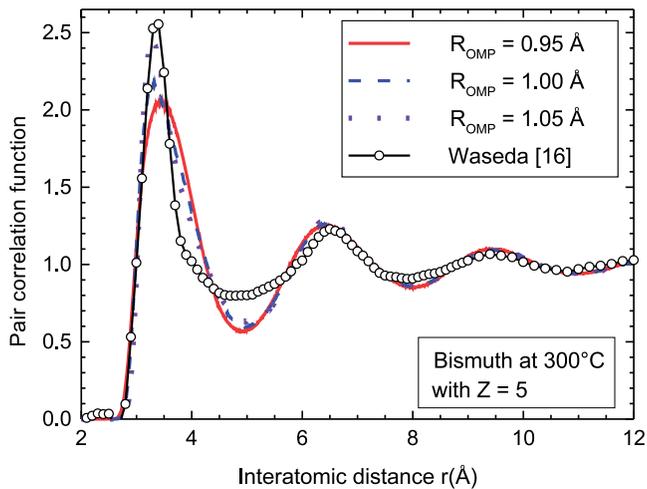


Figure 6. Liquid bismuth Waseda [16] experimental (circle) and computed pair correlation functions from the effective potentials calculated in Figure 5 (full line: $R_{\text{OMP}} = 0.95 \text{ \AA}$; dashed line: $R_{\text{OMP}} = 1.00 \text{ \AA}$; dotted line: $R_{\text{OMP}} = 1.05 \text{ \AA}$).

165 obtained for the different peaks positions. The amplitudes of the main peaks
of the pair correlation functions are lower than the experimental ones, whereas
the structure factors are higher than the experimental one. With $R_{\text{OMP}} = 1.05 \text{ \AA}$ we
obtain nearly the same height of the calculated and experimental pair correlation
functions main peaks (2.45 instead of 2.55). Nevertheless the first calculated
170 minimum is lower (0.63) than the experimental one (0.80). The oscillations are
in phase. The first maximum value of the experimental structure factor curve is 2.0;

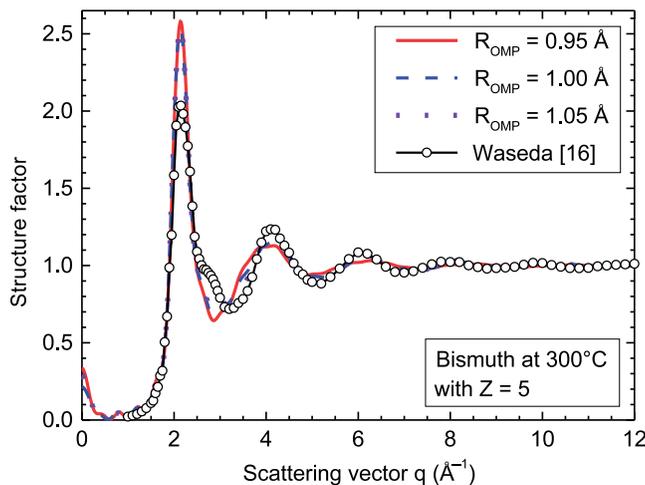


Figure 7. Liquid bismuth Waseda [16] experimental structure factor (circle) and our calculated structure factors obtained by Fourier transform from our pair correlation functions (full line: $R_{OMP} = 0.95 \text{ \AA}$; dashed line: $R_{OMP} = 1.00 \text{ \AA}$; dotted line: $R_{OMP} = 1.05 \text{ \AA}$).

our calculation gives 2.6, whereas Hafner and Jank [5] obtained 2.9. The oscillations of the structures factor are in phase, the best result being obtained with $R_{OMP} = 1.05 \text{ \AA}$.

We present in Figure 8a the effective potential of bismuth at 300°C obtained with $R_{OMP} = 1.174 \text{ \AA}$ using the OMP and three conduction electrons. Its shape is similar to those achieved by Dzugutov and Dahlborg [4] and Hafner and Jank [5]. We observe a shoulder on the effective potential, which characterises the repulsive nature, checked by the low experimental value (8.8) of the coordination number [16].

In figure 9a we plot the experimental and calculated pair correlation functions. A very good agreement is obtained. In figure 10a we display the experimental and calculated structure factors. Here again the agreement is excellent in the position, the height of the main peak and in the oscillations, but we cannot reproduce the experimental hump located on the right side of the main peak.

The results are an important improvement on earlier calculations, which proves that using $Z = 3$ for liquid bismuth gives a very good pair correlation function and structure factor. We performed the same calculations for liquid bismuth at 550°C and 800°C (Figures 8–10) using the same assumptions (OMP and valence 3).

In order to complete this study, we determined the characteristic parameters of $g(r)$ and $S(q)$ for the three temperatures. The results are shown in Tables 1 and 2. Here it is important to refer to the criterion of the classification of the structure of liquid metals due to Waseda [16]. According to this criterion the structure of liquid metals may be classified into three categories, “categories I, II and III”. The liquid structure of “category I” such as liquid lead is characterised by the symmetrical first peak of $S(q)$ and also by the fact that the ratio q_1/q_2 is 1.86, where q_1 and q_2 are, respectively, the positions of the first and second peak of $S(q)$. Waseda [16] showed that the structure of this “category I” can be well reproduced by the hard sphere structure factor. Also, this ratio, 1.86, keeps its value even at a low packing fraction,

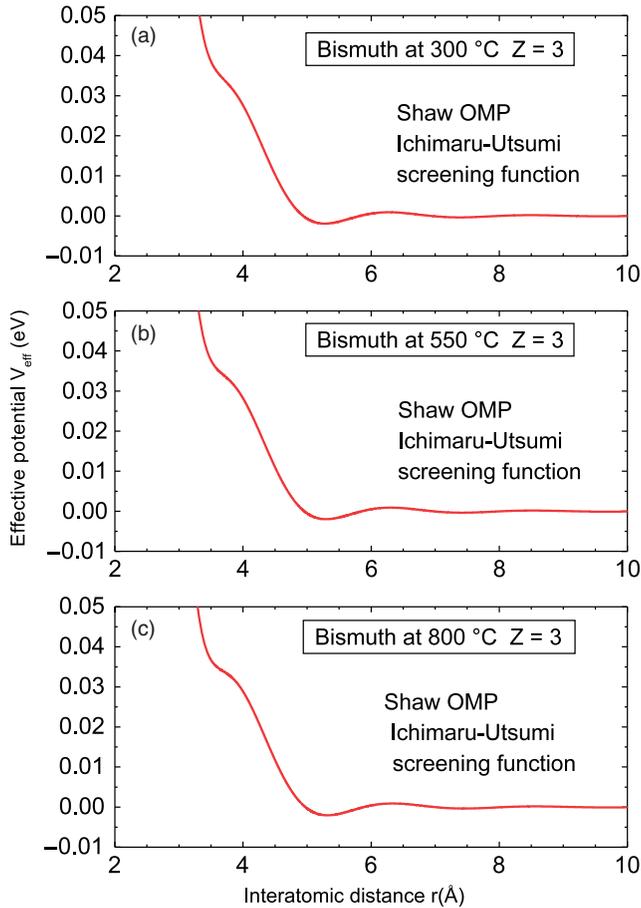


Figure 8. Ion-ion effective potential for liquid metal bismuth: (a) $Z = 3$, $T = 300^\circ\text{C}$; (b) $Z = 3$, $T = 550^\circ\text{C}$; (c) $Z = 3$, $T = 800^\circ\text{C}$.

η , or at a high temperature. Therefore, the liquid structure of “category I” is considered to be rather simple. The asymmetrical first peak is observed for the $S(q)$ of “category II” liquid metals such as liquids (Zn, Cd, Hg). A shoulder appears on the right side of the first peak of the $S(q)$ for “category III” liquid metals. Liquid bismuth can be classified into this “category III”. The ratio q_1/q_2 of both “categories II and III” differs considerably from 1.86. The temperature dependence of this ratio has not yet been investigated for “category III”, and especially for bismuth.

Therefore, the temperature dependence of this ratio, q_1/q_2 , was investigated in detail for this liquid metal at three temperature. This ratio is found to remain close to 1.86 even at higher temperatures than the melting temperature, as can be seen in Table 2. This indicates that the deviation from the simple liquid metals is significant for liquid bismuth even at a high temperature.

The characteristic parameters of these $g(r)$ functions are shown in Table 1, in which the first coordination numbers are also shown. The first coordination

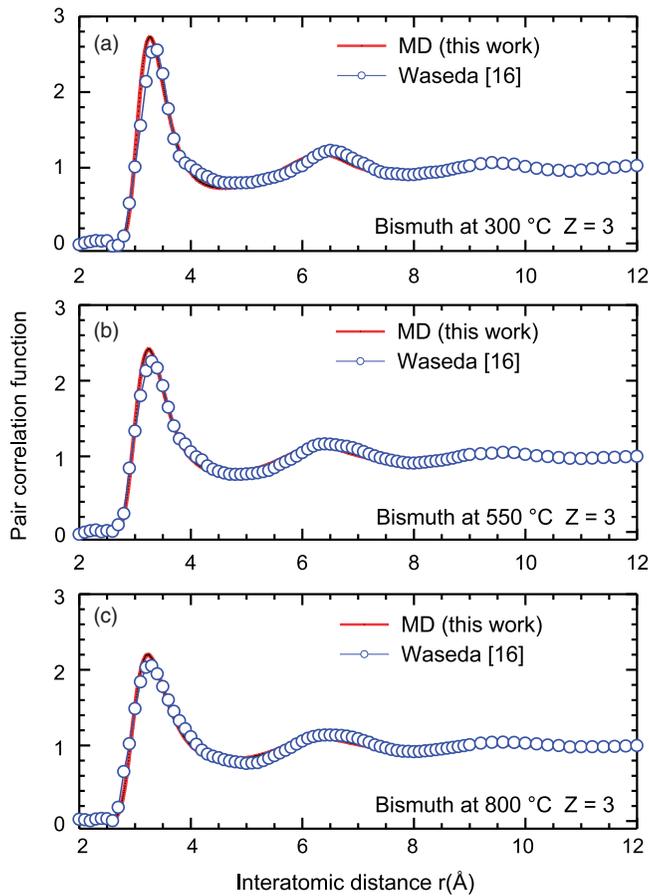


Figure 9. Waseda [16] experimental (circle) and computed (full line) pair correlation functions for liquid metal bismuth: (a) $Z = 3$, $T = 300^\circ\text{C}$; (b) $Z = 3$, $T = 550^\circ\text{C}$; (c) $Z = 3$, $T = 800^\circ\text{C}$.

numbers, which represent the numbers of atoms around the first peak of $g(r)$, were calculated from the fourth method of Waseda's book [16]. The height of the first peak in $g(r)$ becomes lower with the increase of the temperature for liquid bismuth, as is the case of many other liquid metals. The characteristic behaviour of the pair correlation function $g(r)$ for liquid bismuth appears between the first and second peak positions located at r_1 and r_2 . In this range $[r_1, r_2]$, this function $g(r)$ exhibits a flat shape without deep minimum. Its behaviour is different of that of "category I" liquid metals which present clear minimum, such as liquid aluminium or lead. The first coordination number of liquid bismuth decreases monotonously from 9.47 to 8.21 with the increase of temperature from 300°C to 800°C , as explicitly shown in Table 1.

The choice of the number of p electrons as the number of conduction electrons considerably improves structure factor calculations. These values are consistent with the presence of the gap of the experimental DOS [13]. We checked our choice by calculating the electrical resistivity based on the extended Ziman formalism [22].

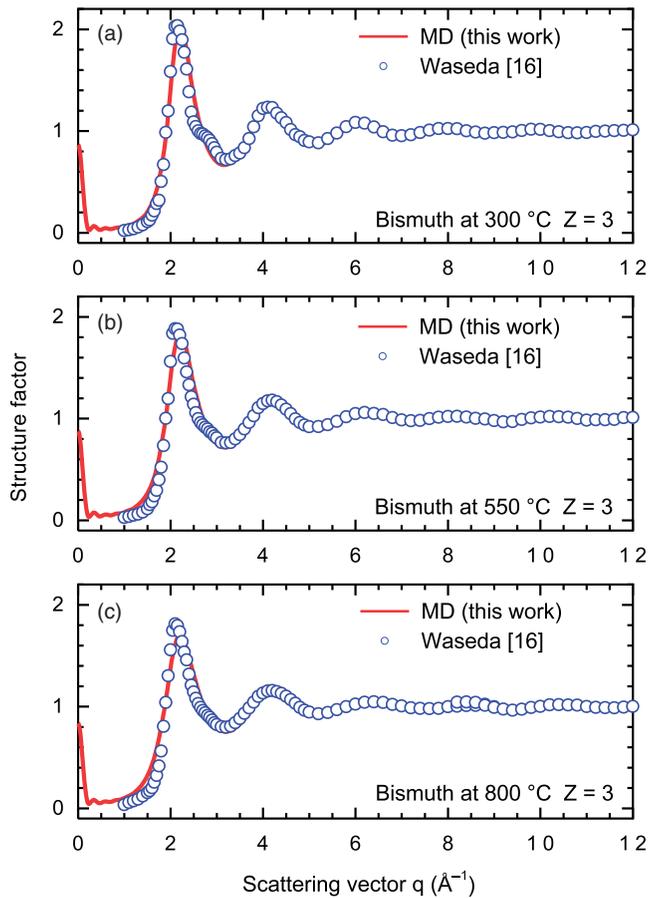


Figure 10. Waseda [16] experimental structure factor (circle) and calculated static structure factors (full fine) obtained by Fourier transform from our pair correlation function for liquid metal bismuth: (a) $Z = 3$, $T = 300^\circ\text{C}$; (b) $Z = 3$, $T = 550^\circ\text{C}$; (c) $Z = 3$, $T = 800^\circ\text{C}$.

Table 1. The characteristic parameters of the radial distribution function, $g(r)$, of liquid bismuth; $g(r_1)$ and r_1 indicate the first peak value of $g(r)$ and the corresponding r value; $g(r_2)$ and r_2 indicate the second peak value of $g(r)$ and the corresponding r value.

T ($^\circ\text{C}$)	r_1 (\AA)	$g(r_1)$	r_2 (\AA)	$g(r_2)$	r_2/r_1	$g(r_2)/g(r_1)$	First coordination number
300	3.2709	2.7227	6.3265	1.1835	1.93	0.434	9.47
550	3.2563	2.4147	6.3048	1.1390	1.93	0.471	8.99
800	6.3050	2.1998	3.2356	1.1064	1.95	0.50	8.21

We started by constructing the muffin potentials necessary for electron scattering. The muffin tin potential built following the method of Mukhopadhyay et al. [23] is explained elsewhere [24]. We calculated the resistivity for liquid bismuth at 300, 550 and 800 $^\circ\text{C}$ with the two sets of valences, 5 and 3. All calculations were performed

Table 2. The characteristic parameters of the structure factor, $S(q)$, of liquid Bi; $S(q_1)$ and q_1 indicate the first peak value of $S(q)$ and the corresponding q value; $S(q_2)$ and q_2 indicate the second peak value of $S(q)$ and the corresponding q value.

T (°C)	q_1 (Å ⁻¹)	$S_1(q)$	q_2 (Å ⁻¹)	$S_2(q)$	q_2/q_1	$S(q_2)/S(q_1)$
300	2.21	2.0576	4.16	1.2538	1.88	0.609
550	2.21	1.8487	4.20	1.1981	1.90	0.648
800	2.20	1.7130	4.22	1.1595	1.92	0.676

Table 3. Experimental [15] electrical resistivity of liquid bismuth and that calculated using five and three conduction electrons.

Temperature (°C)	Experimental resistivity ρ ($\mu\Omega$ cm)	$s + p$ valence resistivity ρ ($\mu\Omega$ cm)	p valence resistivity ρ ($\mu\Omega$ cm)
3000	[15]	$Z = 5$	$Z = 3$
	128.54	57.77	143.65
550	[15]	$Z = 5$	$Z = 3$
	141.78	59.59	145.65
800	[15]	$Z = 5$	$Z = 3$
	155.00	70.94	197.60

in the frame of the Esposito approach [25] and are clearly explained in [24]. Our results are presented in Table 3 together with experimental values [15]. It appears clearly that the values calculated with only p conduction electrons are always closer to the experimental resistivities. In every case our assumption improves the resistivity calculation by a factor nearly equal to 2.5.

4. Conclusion

Calculations of properties of bismuth liquid metals with the Shaw local pseudo-potentials and three conduction electrons as valence give good results. The results are improved and better than those obtained earlier by using other local pseudo-potentials [3,4]. This new approach using the local OMP may serve for the study of other properties such as the dynamical structure factor [27]. These assumptions may also be used to calculate the structure of bismuth-lead liquid alloys, which are of increasing interest as coolant and spallation source in the conversion of radioactive element in accelerator-driven systems (ADS) or for nuclear reactor cooling.

References

- [1] B.F. Gromov et al., Nucl. Eng. Des. 173 (1997) p.207.
- [2] I. Kaban, W. Hoyer, Y. Plevachuk and V. Sklyarchuk, Phys.: Condens. Matter (2004) p.6335.

- 250 [3] F. Sar, S. Mhiaoui and J.G. Gasser, *J. Non-Crystalline Solids* 353 (2007) p.3622.
[4] A.M. Dzugutov and U. Dahlborg, *Phys. Rev. A* 40 (1989) p.4103.
[5] J. Hafner and W. Jank, *Phys. Rev. B* 45 (1992) p.2739.
[6] W.A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York, 1966.
[7] A.O.E. Animalu, *Phil. Mag.* 11 (1965) p.379.
- 255 [8] N.W. Ashcroft, *Phys. Lett.* 23 (1966) p.48.
[9] R.W. Shaw, *Phys. Rev. B* 5 (1972) p.4742.
[10] J. Hafner and V. Heine, *J. Phys: Met. Phys.* 13 (1983) p.2479.
[11] S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* 24 (1981) p.7385.
[12] J.M. Ziman, *Phil. Mag.* 6 (1961) p.1013.
- 260 [13] G. Indlekofer, A. Pflugl and P. Oelhafen, *J. Non-Crystalline Solids* 117–118 (1989) p.351.
[14] S. Tamaki, S. Takeda, S. Harada, Y. Waseda and E. Matsubara, *J. Phys. Soc. Jpn* 55
(1979) p.4296.
[15] K. Khalouk, C. Chaib and J.G. Gasser, *Phil. Mag.* 89 (2009) p.249.
[16] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- 265 [17] A. Bath, J.G. Gasser, J.L. Bretonnet, R. Bianchin and R. Kleim, *J. Phys. Colloques* 41
(1980) pp. C8–519.
[18] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159 (1967) p.98.
[19] L. Verlet, *Phys. Rev.* 165 (1968) p.201.
[20] L.D. Lucas, *Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques*, Formulaire
M65, France.
- 270 [21] A. Witkowska, J. Rybicki, S. De Panfilis and A. Di Cicco, *J. Non-Crystalline Solids* 352
(2006) p.4351.
- [22] O. Dreirach, R. Evans, H. Güntherodt and H.-U. Kunzi, *J. Phys. F2* (1972) p.709.
[23] G. Mukhopadhyay, A. Jain and V.K. Ratti, *Solid State Commun.* 13 (1973) p.623.
- 275 [24] A. Ben Abdellah, J.G. Gasser, A. Makradi, B. Grosdidier and J. Hugel, *Phys. Rev. B* 68
(2003) p.184204.
[25] E. Esposito, H. Ehrenreich and S.D. Gelatt, *Phys. Rev. B* 18 (1978) p.3913.
[26] J.R. Wilson, *Met. Rev.* 10 (1965) p.381.
- 280 [27] L. Sani, L.E. Bove, C. Petrillo and F. Sacchetti, *J. Non-Crystalline Solids* 353 (2007)
p.3139.

2

2

3 Transférabilité du pseudo-potentiel de Shaw local à l'alliage

La structure des métaux liquides à liaison s-p est actuellement prédite par l'utilisation des pseudo-potentiels (first principles) et des modèles de potentiels locaux simples, mais souvent au niveau qualitatif. La transférabilité de ces pseudo-potentiels des métaux liquides purs aux alliages liquides donne des résultats encourageants Wax et al. (2003), Hellal et al. (2007). En effet, quelque soit la méthode de la théorie des liquides utilisée, il peut être appliquée à la description d'un vrai système, uniquement si nous avons la possibilité d'avoir un potentiel interatomique fiable. Bien que cela puisse être fourni par la simulation ab-initio par la dynamique moléculaire, néanmoins une étude quantitative exacte exige un grand nombre que, le calcul ab-initio ne fait pas pour le moment. Nous suggérons ici que la transférabilité pourrait être améliorée en considérant un modèle local simple à paramètre déterminé par l'ajustement sur la structure expérimentale des liquides purs. Ainsi après avoir testé avec succès l'adéquation du modèle de potentiel local de Shaw pour décrire la structure des métaux polyvalents, nous allons étudier maintenant sa transférabilité aux alliages à base de plomb. Nous allons centrer notre étude sur l'alliage Pb-Bi qui présente un intérêt majeur pour les réacteurs nucléaires, sur l'alliage Pb-Sn qui est utilisé dans la soudure et enfin sur l'alliage à seuil de démixtion Ga-Pb.

3.1 L'étude de L'alliage Pb-Bi

L'alliage Pb-Bi, à bas point de fusion, peut servir de liquide caloporteur et source de neutrons par spallation dans les réacteurs nucléaires européens de quatrième génération figure (3.22). Le plomb a déjà été utilisé comme échangeur thermique dans les réacteurs nucléaires à spallation. L'ajout du bismuth au plomb permet d'abaisser la température du point de fusion. La température de fusion minimum est obtenue à l'eutectique $Pb_{45}-Bi_{55}$ (figure 3.23). En effet, le point de fusion de $Pb_{45}-Bi_{55}$ est de $127^{\circ}C$ et le point d'ébullition de $1167^{\circ}C$. L'alliage Bi-Pb est ininflammable au contact de l'air et ne réagit pas de manière exothermique avec l'eau ou sa vapeur. Cet alliage a été utilisé avec succès pour la première fois, en 1952 en Russie et semble être le meilleur candidat pour le futur réacteur nucléaire européen Gromov BF (1997).

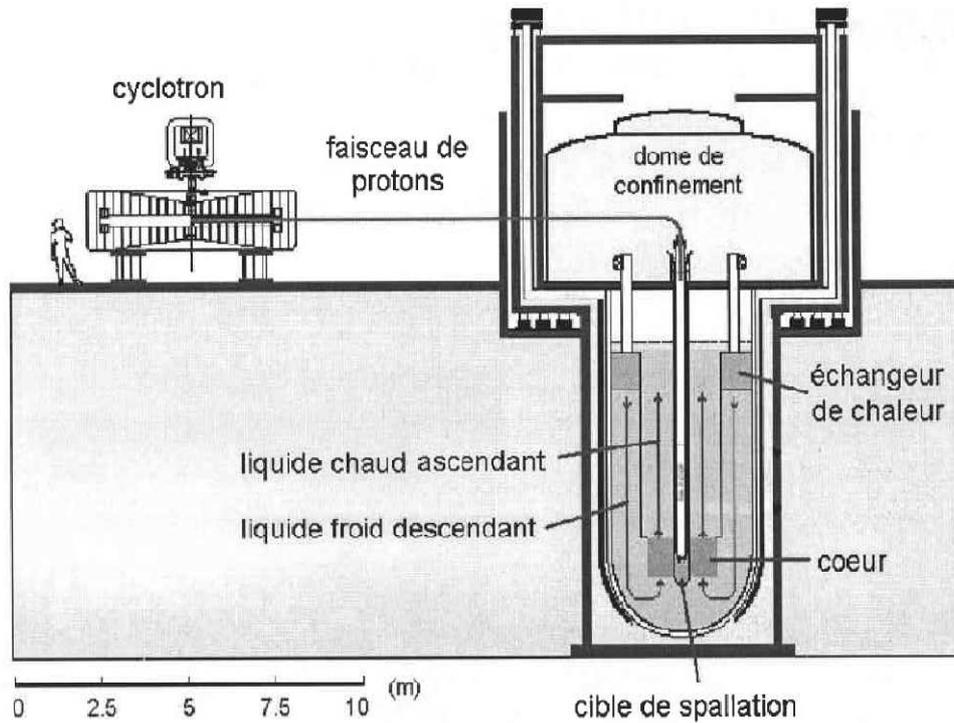


Figure 3.22 : Schéma d'un réacteur à spallation.

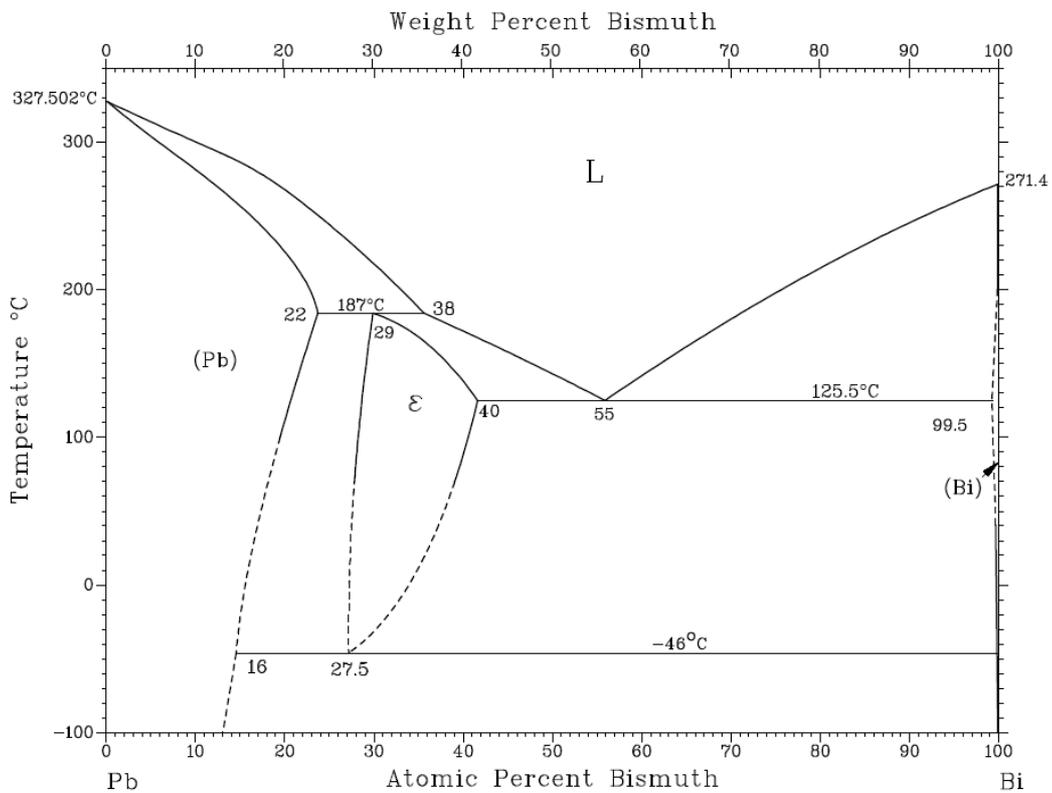


Figure 3.23 : Diagramme d'équilibre Pb-Bi, d'après T. Massalski (1986).

3.1.1 Potentiels effectifs partiels de l'alliage Pb-Bi

La figure (3.24) représente les potentiels effectifs partiels de l'alliage $\text{Pb}_{44}\text{Bi}_{56}$ calculés à partir du potentiel de Shaw local et de la fonction diélectrique Ichimaru-Utsumi (IU). Pour les alliages binaires (chapitre 1), trois potentiels effectifs sont nécessaires pour caractériser les interactions entre paires de particules : le potentiel effectif partiel $U_{\text{Pb-Pb}}(r)$ représente les interactions entre atomes de plomb, $U_{\text{Bi-Bi}}(r)$ celles entre atomes de bismuth et $U_{\text{Pb-Bi}}(r)$ représente les interactions croisées. Le potentiel effectif $U_{\text{Pb-Pb}}(r)$ présente le premier minimum le plus profond tandis que le potentiel effectif $U_{\text{Bi-Bi}}(r)$ présente le premier minimum le moins profond. Pour le terme croisé, le premier minimum est compris entre les deux précédents.

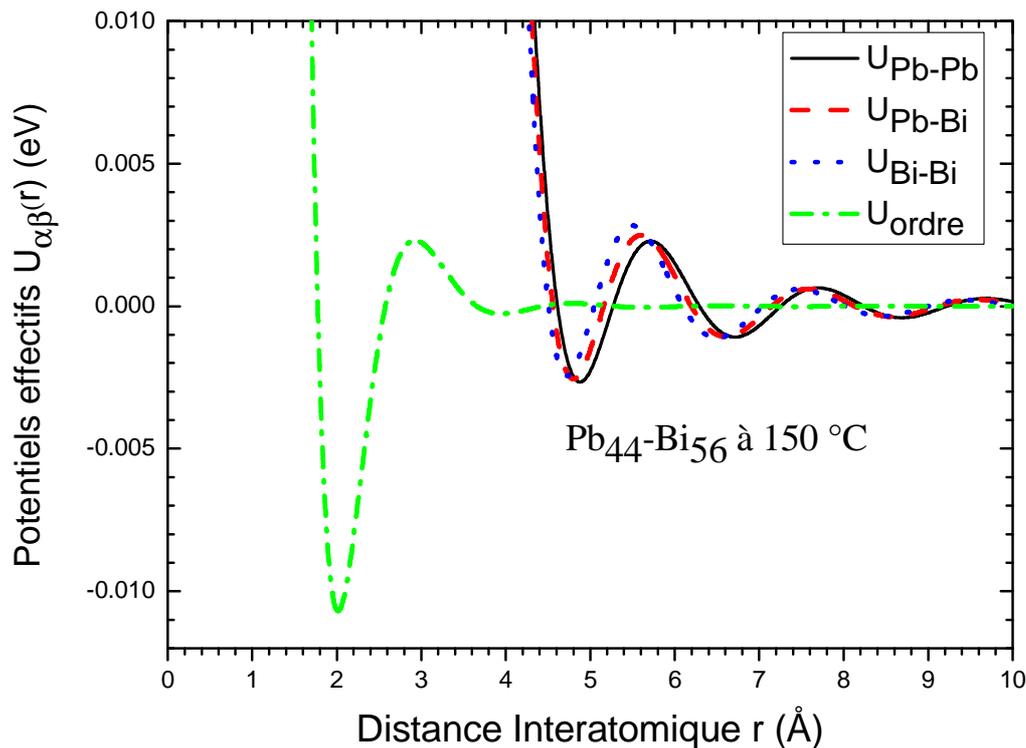


Figure 3.24 : Potentiels effectifs et potentiel d'ordre de l'alliage $\text{Pb}_{44}\text{Bi}_{56}$ liquide à 150 °C calculée par DM en utilisant le pseudo-potential local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU. $U_{\text{Pb-Pb}}$ (ligne continue), $U_{\text{Pb-Bi}}$ (tirets), $U_{\text{Bi-Bi}}$ (pointillés), U_{ordre} (point tirets).

3.1.2 Fonctions de corrélations de paires partielles de l'alliage Pb-Bi

Les fonctions de corrélation de paire partielles $g_{Pb-Pb}(r)$, $g_{Pb-Bi}(r)$ et $g_{Bi-Bi}(r)$ de la figure 3.25 sont obtenues par simulation numérique sur une boîte contenant 4000 particules à partir des potentiels effectifs partiels représentés sur la figure 3.24 et en utilisant la fonction diélectrique de IU.

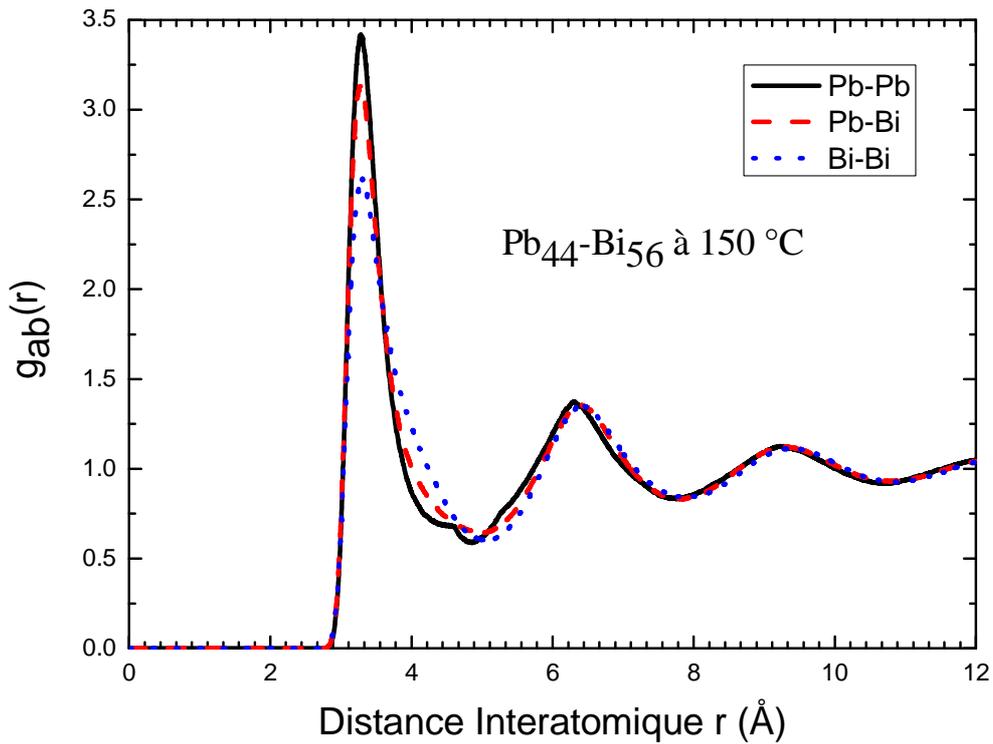


Figure 3.25 : Fonctions de corrélation de paire partielles de l'alliage $Pb_{44}Bi_{56}$ liquide à 150 °C calculée par DM à partir du pseudo-potentiel local de Shaw avec la fonction diélectrique d'IU.

Les fonctions de corrélation de paires calculées seront utilisées pour calculer les nombres de coordinations partiels de cet alliage suivant la relation 2.16 (chapitre II). Ces nombres permettent de déterminer le paramètre d'ordre local de Cargill-Speapen (1981) donné par :

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

Le tableau 3.9 donne les paramètres structuraux de l'alliage liquide $Pb_{44}Bi_{56}$ à 150 °C .

r_{ij} sont les distances interatomiques les plus probables. N_{ij}^1 sont les nombres de coordination des premiers voisins.

Coordination	r_{ij} (Å)	N_{ij}^1
Pb-Pb	3.28	4.96
Pb-Bi	3.28	6.42
Bi-Pb	3.28	5.04
Bi-Bi	3.28	7.89

Tableau 3.9 : Paramètres structuraux r_{ij} et N_{ij}^1 de l'alliage liquide $Pb_{44}Bi_{56}$ à 150 °C.

La valeur calculée de $\eta_{12} = \eta_{21} = 0.0324$ montre que l'alliage $Pb_{44}Bi_{56}$ a une légère tendance à l'hétéro-coordination.

3.1.3 Facteurs de structure partiels de l'alliage Pb-Bi

Les calculs de dynamique moléculaire ont été effectués avec un nombre maximum d'atomes $N = 4000$. La dynamique moléculaire donne des résultats très fiables dans l'espace direct mais seulement sur une distance faisant intervenir au mieux 4 à 5 couches de coordination. De ce fait, les fonctions de corrélation de paire doivent être soit tronquées à 4 ou 5 distances interatomiques, soit être éventuellement prolongées artificiellement, ce qui introduit alors des incertitudes artificielles dans les facteurs de structure notamment dans la région des petits q . Les facteurs de structure seront par conséquent indéterminés dans la région $q < 0.5 \text{ \AA}$. du fait de la dimension finie de la boîte de simulation et de la troncature des fonctions de corrélation. Nous présentons d'abord, sur la figure 3.26, les facteurs de structure partiels de Faber-Ziman et de Bhatia-Thornton sur la figure 3.27 obtenus par DM décrit par le modèle de Shaw local en utilisant la fonction diélectrique d'IU.

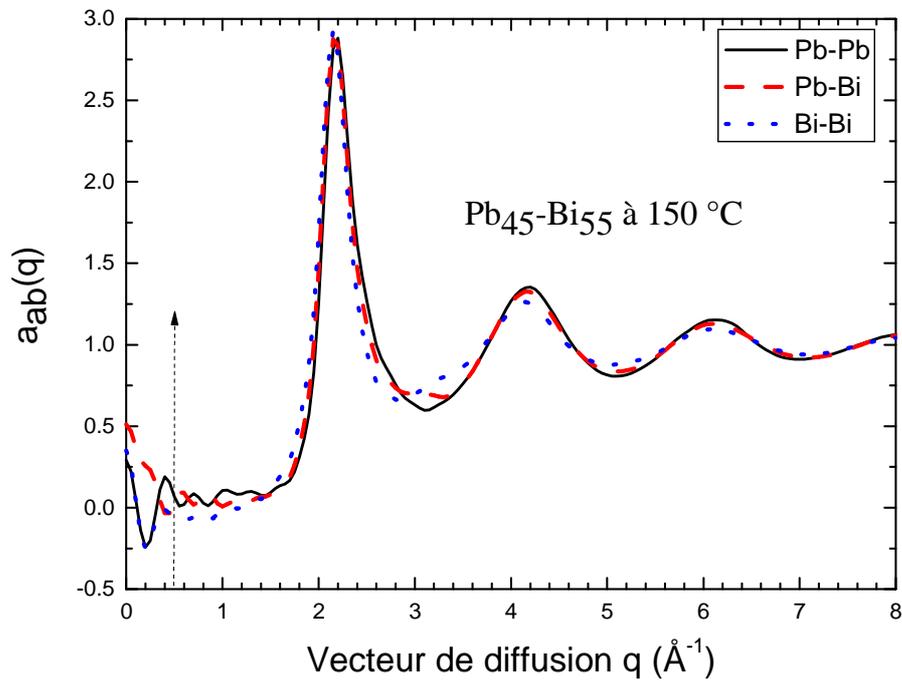


Figure 3. 26 : Facteurs de structure partiels de (Faber-Ziman) de l'alliage $\text{Pb}_{44}\text{-Bi}_{56}$ liquide à $150\text{ }^\circ\text{C}$ calculée par DM à partir du pseudo-potentiel local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU. $a_{\text{Pb-Pb}}$ (ligne continue), $a_{\text{Pb-Bi}}$ (tirets), $a_{\text{Bi-Bi}}$ (pointillés). La flèche délimite la région $q < 0.5\text{ \AA}^{-1}$ où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

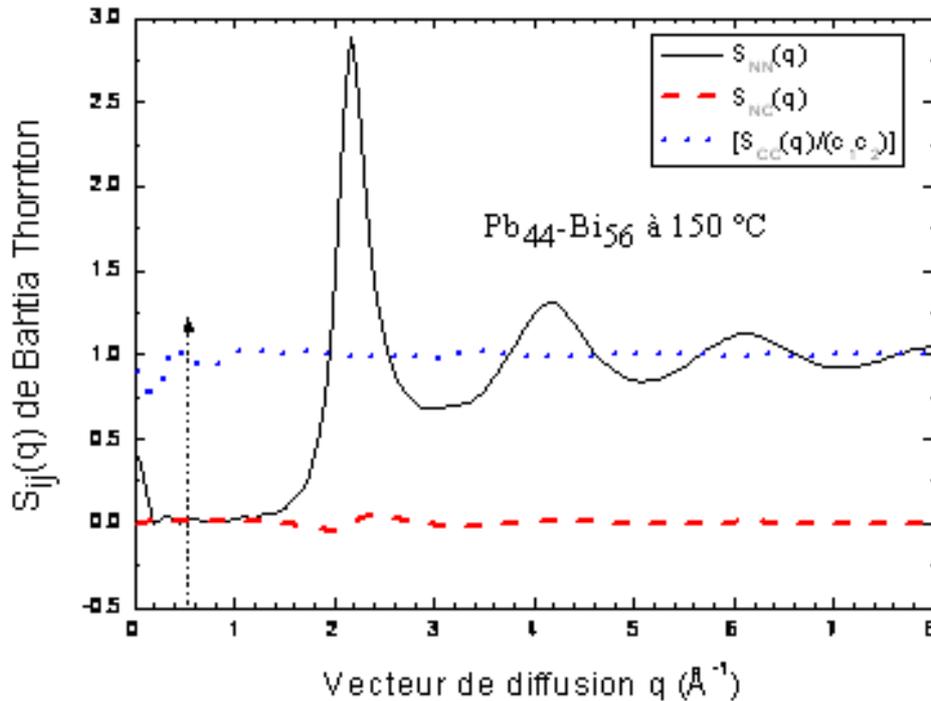


Figure 3. 27 : Facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton de l'alliage $Pb_{44}-Bi_{56}$ liquide à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ calculée par DM à partir du pseudo-potential local de Shaw (1972) et avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi. S_{NN} (ligne continu), S_{NC} (tirets), $[S_{CC}(q)/(c_1c_2)]$ (pointillés). La flèche délimite la région $q < 0.5\text{ \AA}$ où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

3.1.4 Facteur de structure total de l'alliage Pb-Bi

On constate qu'il y a un parfait accord entre le facteur de structure calculé et ce qui est mesuré par diffraction des rayons X (Kaban et al (2004)). Les valeurs expérimentales commencent à 1.5 \AA , car en dessous de cette valeur elles sont imprécises du fait des contraintes expérimentales. Donc la transférabilité de pseudo-potential local de Shaw des métaux liquides aux alliages est vérifiée. Cela nous permettra ensuite d'utiliser cette méthode afin de mener une étude complète de l'ordre local et en fonction de la température de cet alliage. Ce travail fera ultérieurement l'objet d'une publication très importante et très utile pour la compréhension du comportement structural de cet alliage liquide qui présente un intérêt majeur pour les réacteurs nucléaires de quatrième génération.

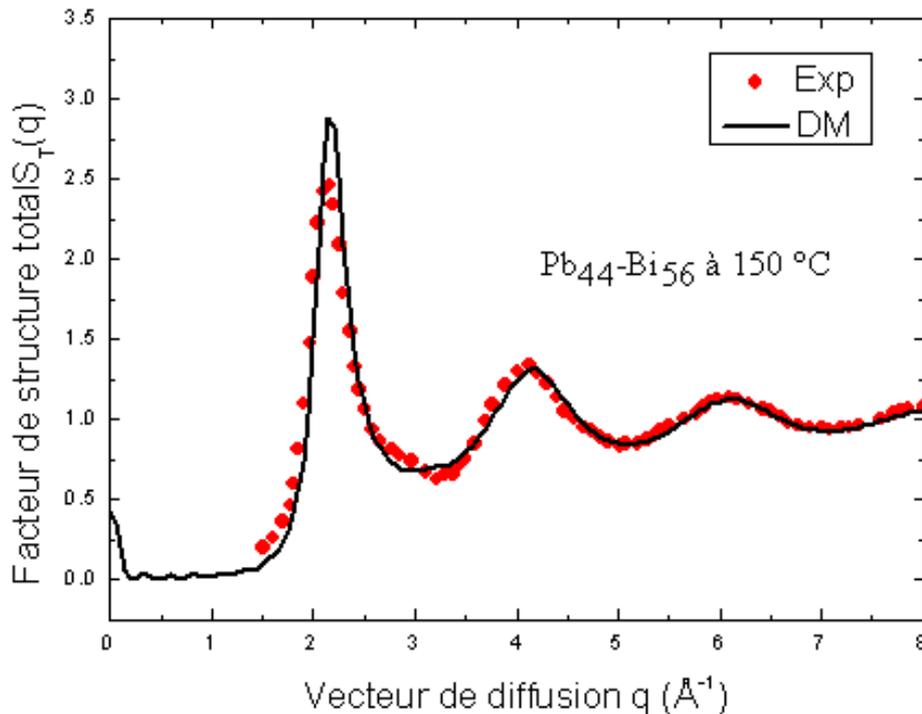


Figure 3.28 : Facteurs de structure de l'alliage liquide $Pb_{44}-Bi_{56}$ calculée par DM avec la fonction diélectrique d'IU et à partir du pseudo-potentiel local de Shaw; les disques pleins représentent l'expérience de Kaban et al. (2004).

3.2 Eude de l'alliage Pb-Sn

Le procédé qui consiste à assembler deux matériaux grâce à un troisième, que l'on va faire fondre entre les deux, à une température plus basse que la température de fusion des pièces à assembler, est appelé brasage. On le rencontre habituellement dans l'assemblage de composants électroniques (fil à souder) ou en plomberie. Un des systèmes d'alliages les plus courants pour le brasage est le système plomb-étain dont le diagramme de phase est présenté sur la figure 3.28. Le plomb reste un élément incontournable dans la soudure et ce, malgré ses problèmes de toxicité.

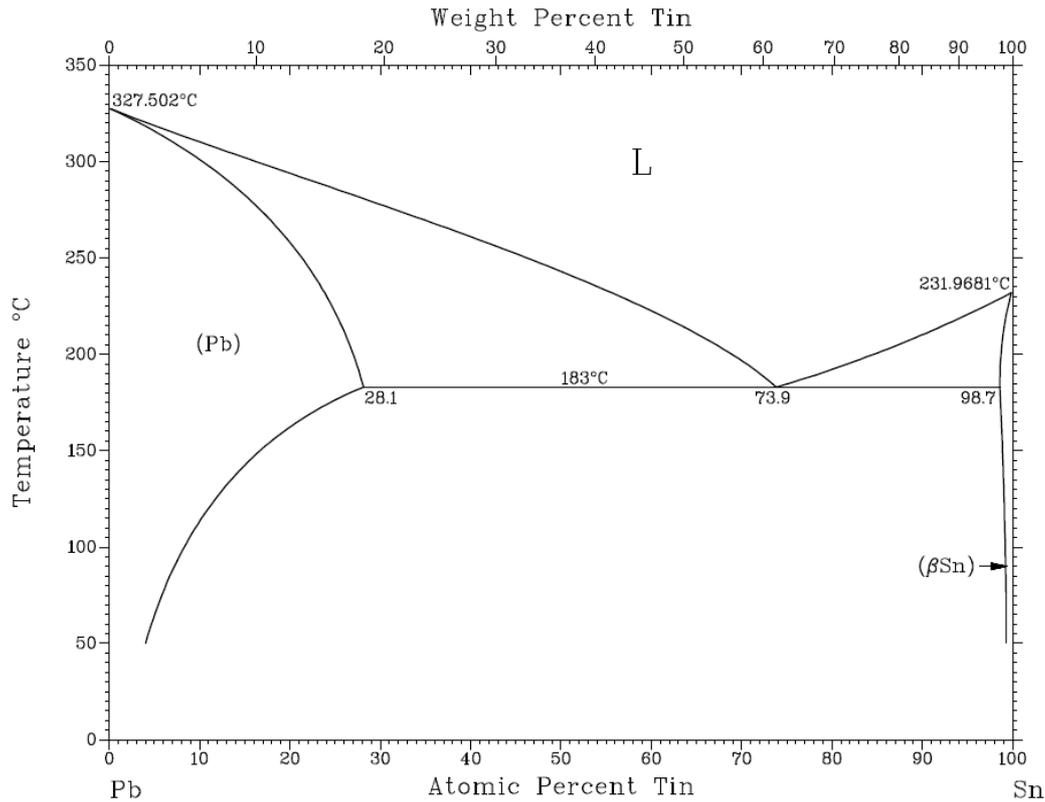


Figure 3.29 : Diagramme d'équilibre Pb-Sn, d'après T. Massalski (1986).

3.2.1 Potentiels effectifs partiels de l'alliage Pb-Sn

La figure (3.23) représente les trois potentiels effectifs partiels de l'alliage $\text{Sn}_{74}\text{-Pb}_{26}$ calculés en utilisant le potentiel de Shaw local et la fonction diélectrique Ichimaru-Utsumi (IU). Le potentiel effectif partiel $U_{\text{Sn-Sn}}(r)$ représente les interactions entre les atomes de l'étain, $U_{\text{Pb-Pb}}(r)$ celles entre les atomes de plomb et $U_{\text{Sn-Pb}}(r)$ représente les interactions croisées. Comme pour le cas de l'alliage $\text{Pb}_{44}\text{Bi}_{56}$, le potentiel effectif $U_{\text{Pb-Pb}}(r)$ présente le premier minimum le plus profond tandis que le potentiel effectif $U_{\text{Sn-Sn}}(r)$ présente le premier minimum le moins profond. Pour le terme croisé, le premier minimum est compris entre les deux précédents.

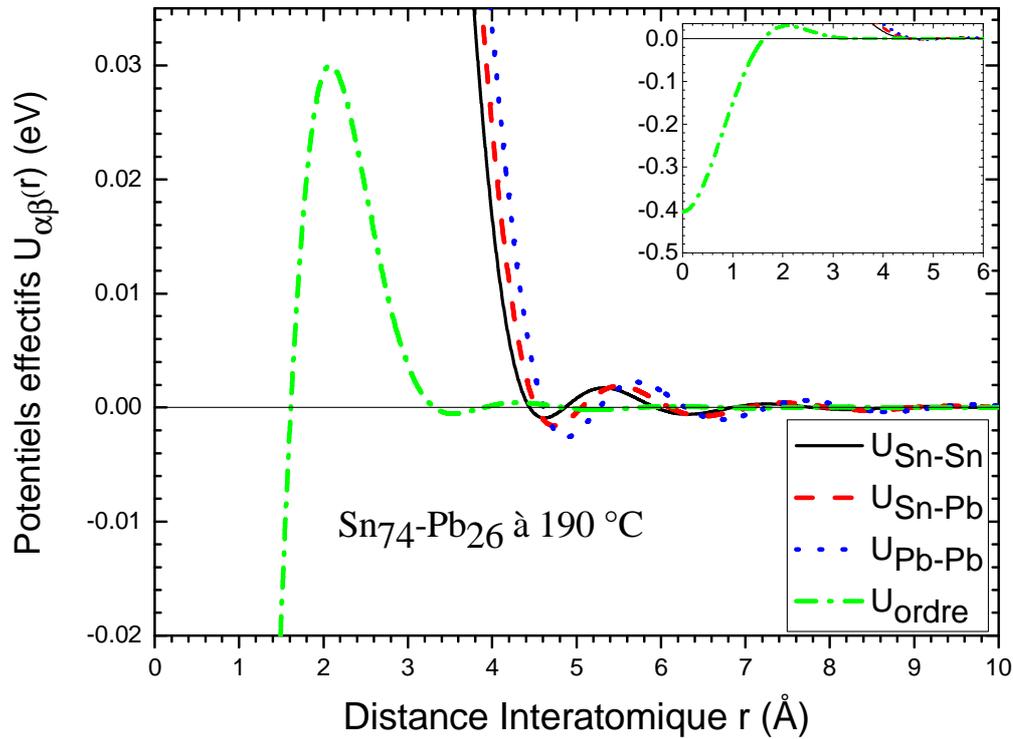


Figure 3.30 : Potentiels effectifs et potentiel d'ordre de l'alliage $\text{Sn}_{74}\text{-Pb}_{26}$ liquide à 190 °C calculés par DM à partir du pseudo-potential local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU. $U_{\text{Sn-Sn}}$ (ligne continue), $U_{\text{Sn-Pb}}$ (tirets), $U_{\text{Pb-Pb}}$ (pointillés), U_{ordr} (point tirets).

3.2.2 Fonctions de corrélations de paires partielles de l'alliage Sn-Pb

Les fonctions de corrélation de paires partielles $g_{\text{Sn-Sn}}(r)$, $g_{\text{Sn-Pb}}(r)$ et $g_{\text{Pb-Pb}}(r)$ présentées sur la figure 3.31 ont été obtenues par simulation numérique sur une boîte contenant 4000 particules à partir des potentiels effectifs partiels représentés sur la figure 3.30 et en utilisant la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.

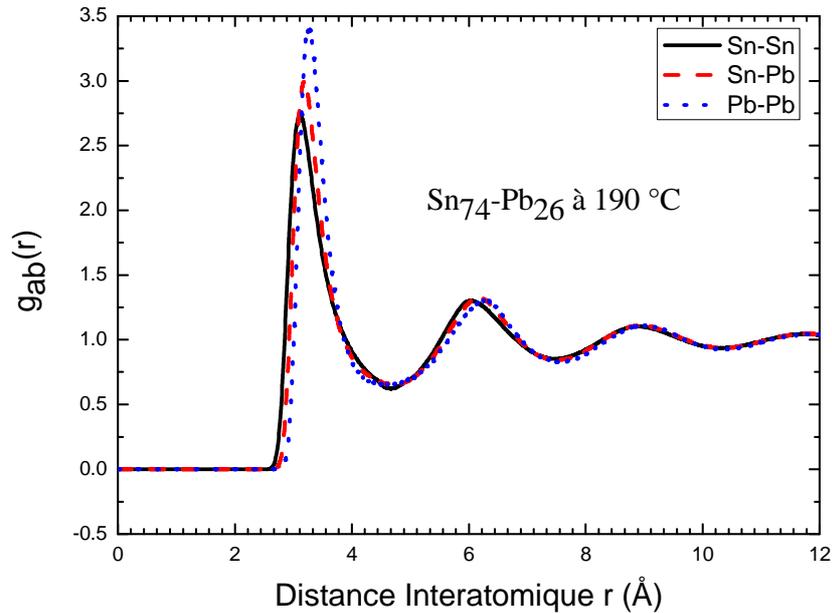


Figure 3.31 : Fonctions de corrélation de paire partielles de l'alliage $\text{Sn}_{74}\text{-Pb}_{26}$ liquide à 190 °C calculées par DM à partir du pseudo-potential local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.

Les fonctions de corrélation de paire calculées seront utilisées pour calculer les nombres de coordination partiels de cet alliage. Ces nombres permettent de déterminer le paramètre d'ordre local de Cargill-Speapen $\eta_{12} = \eta_{21}$ défini précédemment.

Le tableau 3.10 donne les paramètres structuraux de l'alliage liquide $\text{Sn}_{74}\text{Pb}_{26}$ à 190 °C .

Coordination	r_{ij} (Å)	N_{ij}^1
Sn-Sn	3.12	8.61
Sn-Pb	3.18	2.50
Pb-Sn	3.18	7.12
Pb-Pb	3.27	2.51

Tableau 3.10 : Paramètres structuraux r_{ij} et N_{ij}^1 de l'alliage liquide $\text{Sn}_{74}\text{Pb}_{26}$ à 190 °C .

La valeur calculée de $\eta_{12} = \eta_{21} = 0.035$ montre que l'alliage $\text{Sn}_{74}\text{Pb}_{26}$ a une tendance à l'hétéro-coordination. Ce résultat confirme les constatations de Yasushi et al. (2000) concernant le caractère typiquement métallique de cet alliage au voisinage de l'eutectique, ils ont estimé qu'il y a eu aucun signe de ségrégation dans cet alliage.

3.2.3 Facteurs de structure partiels de l'alliage Sn-Pb

Ces facteurs de structures partiels sont obtenus par la transformée de Fourier des fonctions de corrélations correspondantes et qui ont été calculées précédemment. Nous présenterons d'abord sur la figure 3.32 les facteurs de structure partiels de Faber-Ziman et ceux de Bhatia-Thornton sur la figure 3.33.

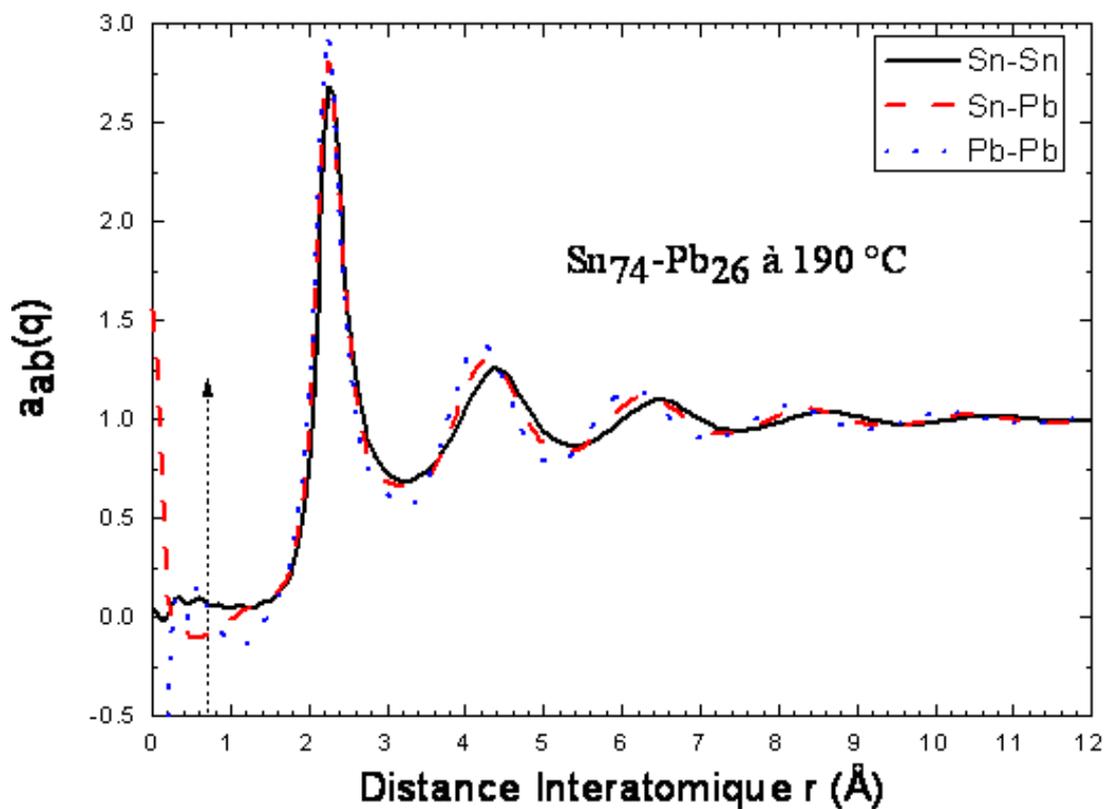


Figure 3.32 : Facteurs de structure partiels de Faber-Ziman de l'alliage liquide Sn₇₄-Pb₂₆ à 190 °C calculés par DM à partir du pseudo-potentiel local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU. a_{Sn-Sn} (ligne continue); a_{Sn-Pb} (tirets); a_{Pb-Pb} (pointillés). La flèche délimite la région $q < 0.5$ Å où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

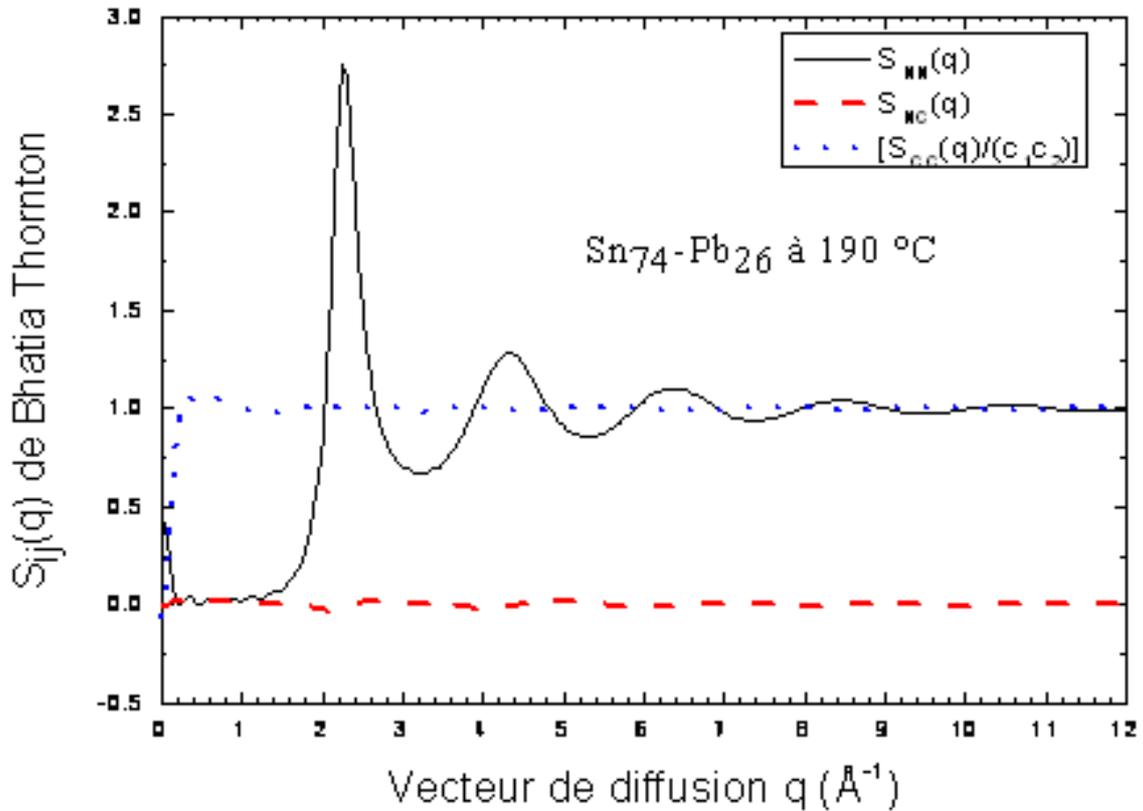


Figure 3.33 : Facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton de l'alliage liquide Sn₇₄-Pb₂₆ à 190 °C calculés par DM à partir du pseudo-potentiel local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU. S_{NN} (ligne continue); S_{NC} (tirets); $[S_{cc}(q)/(c_1c_2)]$ (pointillés). La flèche délimite la région $q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

3.2.4 Facteur de structure total de l'alliage Sn-Pb

Nous constatons qu'il y a un accord parfait entre les facteurs de structure calculés et ceux mesurés par diffraction des rayons X (XND Chemnitz university) aux deux températures 190 °C et 500 °C. Donc la transférabilité de pseudo-potentiel local de Shaw des métaux liquides aux alliages est confirmée. Cela autorisera ensuite d'utiliser cette méthode pour faire une étude complète de l'ordre local en fonction de la température de cet alliage

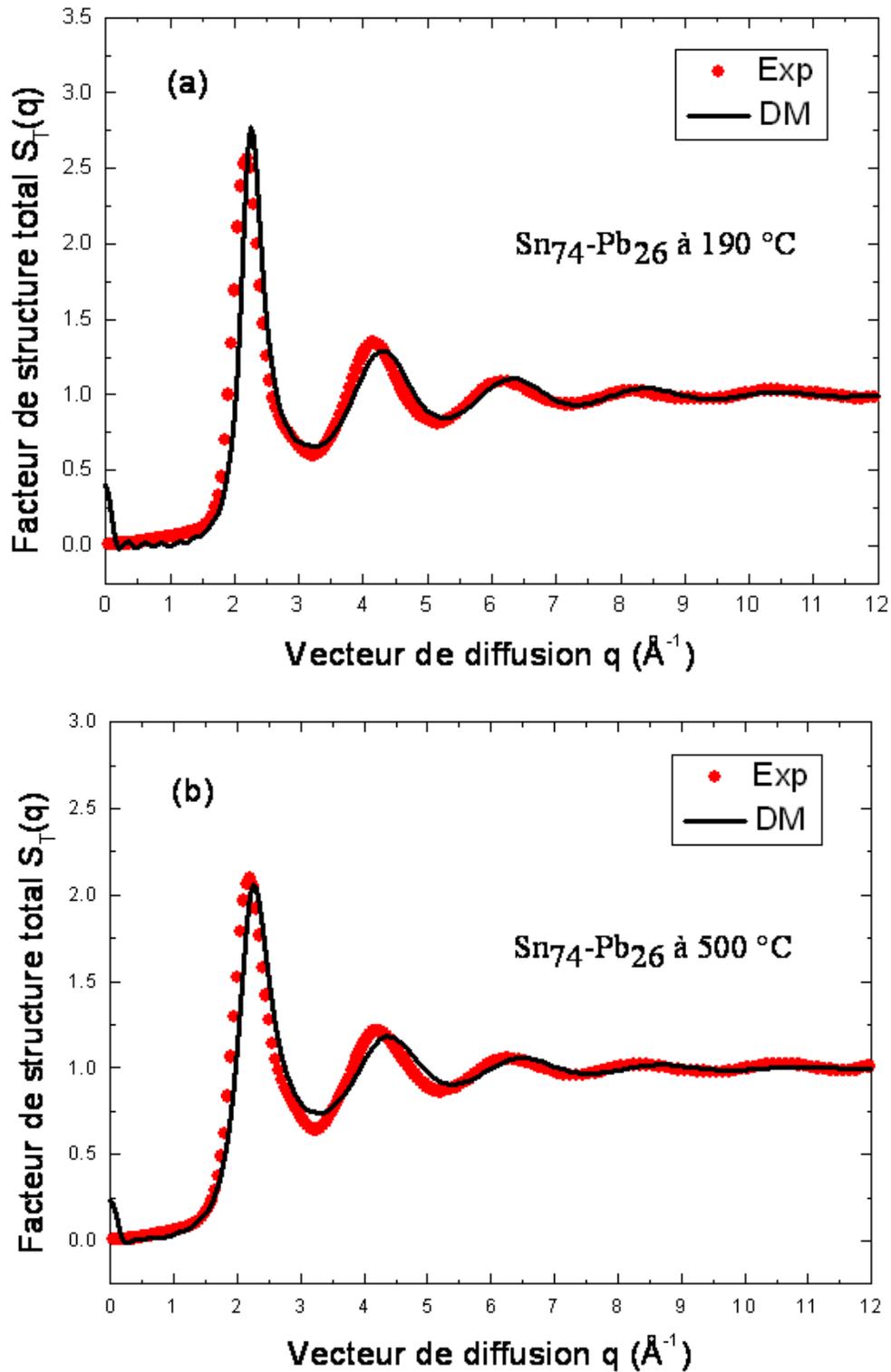


Figure 3.34 : Les facteurs de structure de l'alliage liquide $\text{Sn}_{74}\text{-Pb}_{26}$ à 190 °C (a) et à 500 °C (b), calculés par DM avec la fonction diélectrique d'IU à partir du pseudo-potentiel local de Shaw; les disques pleins représentent l'expérience de XND de Chemnitz.

3.3 L'alliage à seuil de démixtion Ga-Pb

L'alliage Ga-Pb fait partie des systèmes métalliques binaires qui possèdent la particularité de présenter une démixtion à l'état liquide sur une large gamme de compositions et pouvant atteindre des températures élevées figure (3.35). Ces alliages non miscibles à l'état liquide présentent des propriétés électriques, thermiques et mécaniques très spéciales. L'existence d'une lacune de miscibilité dans ces systèmes a toujours posé un problème majeur pour leur élaboration.

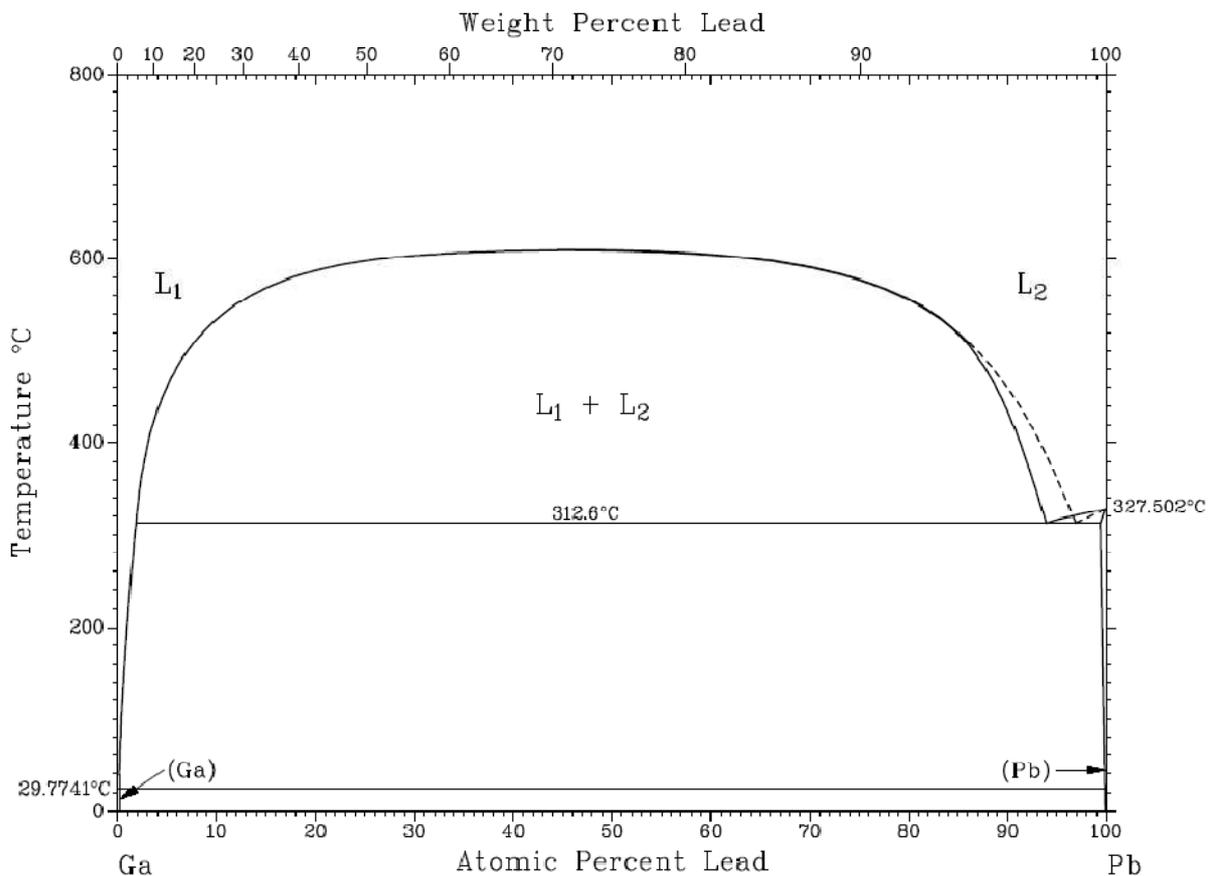


Figure 3.35 : Diagramme d'équilibre Ga-Pb, d'après T. Massalski (1986).

L'apparition de la lacune de miscibilité à l'état liquide dans les systèmes binaires est certainement liée aux propriétés physiques telles que, par exemple, la différence des masses volumiques des éléments constituant ces alliages (Singh et Sommer 1997). Tous les liquides binaires peuvent être rattachés à deux classes distinctes, suivant la nature (positive ou négative) de la déviation par rapport à la loi de Raoult. Si ces déviations sont considérablement grandes, elles peuvent aboutir à la formation d'une lacune de miscibilité à l'état liquide. Ce phénomène est fréquemment rencontré et mène à une séparation rapide

lorsque l'alliage se solidifie. Du point de vue de la chimie métallurgique ces comportements sont discutés en termes de différence d'électronégativité, de compatibilité de taille, du nombre d'électrons par atome. Le point de vue de la physique microscopique est très différent. En effet, il n'est pas évident que ségrégation et séparation de phase soient codifiés simplement par les concepts précédents (Singh et Sommer, 1997).

La démixtion est le cas ultime de l'homo-coordination. Elle apparaît dans l'espace réel sous la forme de critère de Hoshino. Ce critère est que le maximum de $g_{ab}(r)$ est inférieur à la demi-somme de $g_{aa}(r)$ et de $g_{bb}(r)$. Dans l'espace réciproque la démixtion apparaît par une divergence positive en zéro des facteurs de structure partiels $a_{aa}(q)$ et $a_{bb}(q)$ de Faber-Ziman ainsi que par une divergence négative en zéro de $a_{ab}(q)$. La signature de la démixtion est la remontée infinie en zéro du facteur de structure partiel $S_{CC}(q)$ de Bhatia-Thornton qui est le révélateur de l'ordre chimique. Ainsi, la compréhension détaillée des préférences structurales des atomes dans les systèmes métalliques liquides, binaires ou multicomposants, (au delà de nombreuses règles ou observations empiriques bien connues des métallurgistes) nécessite une approche microscopique complète fondée sur la théorie statistique des liquides et la théorie quantique des métaux. Une abondante littérature existe pour les alliages liquides ordonnés à courte distance (c'est à dire ceux pour lesquels l'hétérocoordination des premiers atomes voisins prédomine) et a été passée en revue par de nombreux auteurs Bhatia (1976), Sommer (1990), Saboungi et coll. (1993), Young (1992), Singh et Sommer (1997). En revanche, les alliages liquides dominés par une tendance à la ségrégation (c'est-à-dire ceux pour lesquels l'homocoordination des premiers voisins prédomine) ou présentant une zone de démixtion complète (Takhtoukh et al., 2008) ont été beaucoup moins étudiés (tableau 3.11).

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

Tableau 3.11 : Propriétés thermodynamiques des alliages liquides binaires présentant une ségrégation les références (i) à (iii) sont indiquées dans l'article de Singh et Sommer (1997), G_M^{XS} enthalpie libre d'excès, H_M^{XS} enthalpie d'excès, S_M^{XS} entropie d'excès.

3.3.1 Potentiels effectifs partiels de l'alliage Ga-Pb

La figure (3.36) représente les potentiels effectifs partiels de l'alliage $Ga_{50}Pb_{50}$ calculés en utilisant le potentiel de Shaw local et la fonction diélectrique Ichimaru-Utsumi (IU). Le potentiel effectif partiel $U_{Ga-Ga}(r)$ représente les interactions entre atomes de gallium, $U_{Pb-Pb}(r)$ celles entre atomes de plomb et $U_{Ga-Pb}(r)$ représente l'interaction croisé. Comme pour le cas des l'alliages $Pb_{44}Bi_{56}$ et $Sn_{74}Pb_{26}$, le potentiel effectif $U_{Pb-Pb}(r)$ présente un premier minimum le plus profond tandis que le potentiel effectif $U_{Ga-Ga}(r)$ présente un premier minimum positif et un minimum négatif moins profond que celui de $U_{Pb-Pb}(r)$. Pour le terme croisé, le premier minimum est compris entre les deux minimums négatifs des potentiels entre espèces identiques.

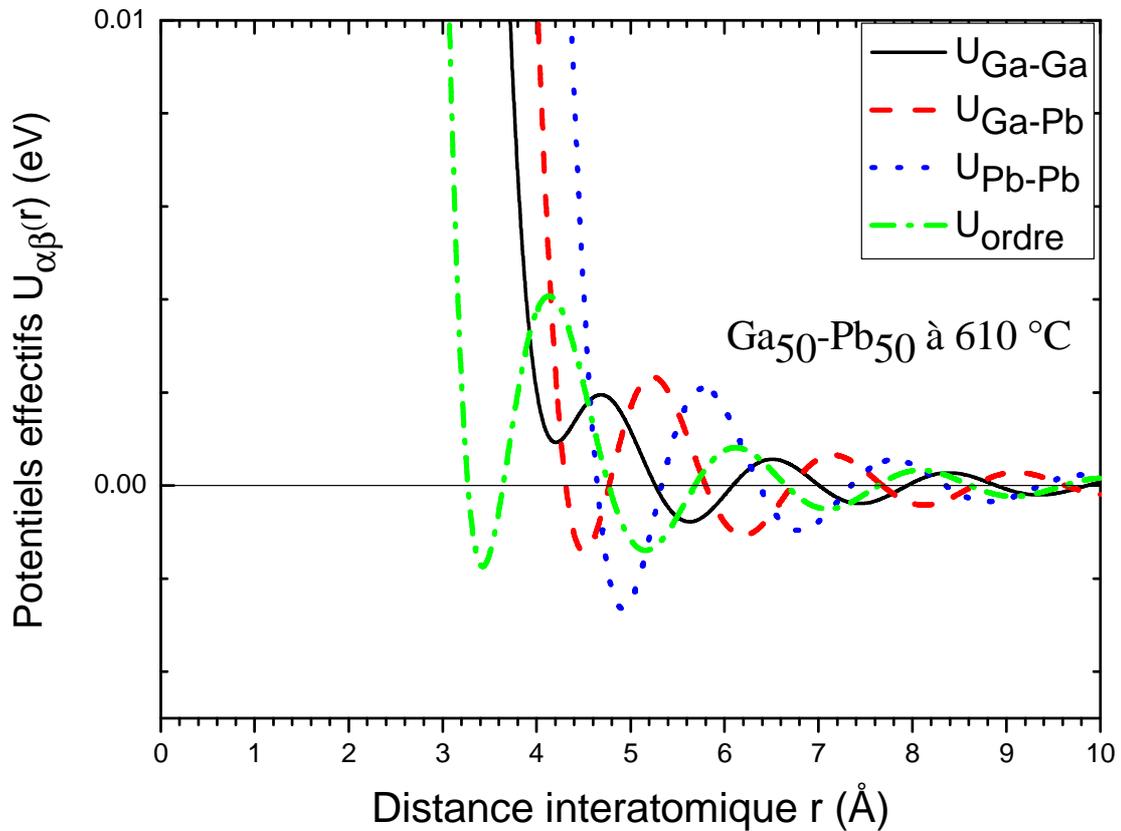


Figure 3.36 : Potentiels effectifs et potentiel d'ordre de l'alliage liquide $Ga_{50}Pb_{50}$ à $610\text{ }^{\circ}C$ calculés par DM à partir du pseudo-potential local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU. U_{Ga-Ga} (ligne continue), U_{Ga-Pb} (tirets), U_{Pb-Pb} (pointillés), U_{ordre} (point tirets).

3.3.2 Fonctions de corrélation de paires partielles de l'alliage Ga-Pb

Les fonctions de corrélation de paires partielles $g_{Ga-Ga}(r)$, $g_{Ga-Pb}(r)$ et $g_{Pb-Pb}(r)$ (figure 3.37) ont été obtenues par simulation numérique sur une boîte contenant 4000 particules à partir des potentiels effectifs partiels représentés sur la figure 3.36 et en utilisant la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.

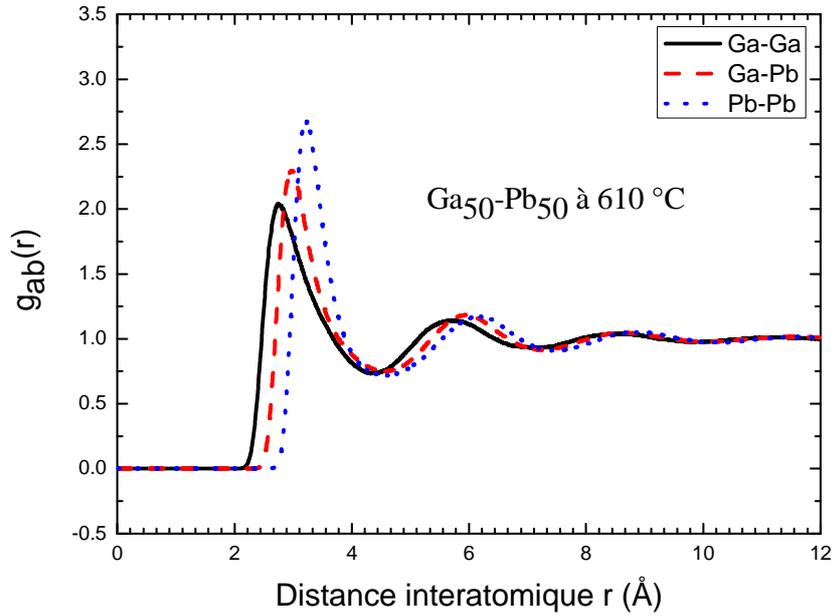


Figure 3.37 : Fonctions de corrélation de paire partielles de l'alliage liquide $Ga_{50}Pb_{50}$ à 610 °C calculées par DM à partir du pseudo potentiel local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU.

Les fonctions de corrélation de paire calculées seront utilisées pour déterminer les nombres de coordination partiels de cet alliage. Ces nombres permettent de déterminer le paramètre d'ordre local chimique de Cowley (1950) donné par :

$$\alpha = 1 - \frac{N_{12}^1}{c_2(c_1z_2 + c_2z_1)} \quad \text{ave} \quad z_1 = N_{11}^1 + N_{12}^1, \quad z_2 = N_{22}^1 + N_{21}^1$$

Ce paramètre d'ordre local de Cowley est le plus approprié pour étudier les alliages à seuil de démixtion. Les nombres de coordination partiels de cet alliage sont présentés sur le tableau 3.12. r_{ij} sont les distances interatomiques les plus probables, N_{ij}^1 sont les nombres de coordination des premiers voisins.

Coordination	r_{ij} (Å)	N_{ij}^1
Ga-Ga	2.75	5.31
Ga-Pb	2.97	4.91
Pb-Ga	2.97	4.91
Pb-Pb	3.22	5.97

Tableau 3.12 : Paramètres structurels r_{ij} et N_{ij}^1 de l'alliage liquide $Ga_{50}Pb_{50}$ à 610 °C .

La valeur calculée du paramètre d'ordre local de Cowley $\alpha=0.068$ montre que l'alliage $\text{Ga}_{50}\text{Pb}_{50}$ a une légère tendance à l'homo-coordination avec un pourcentage

$$p = \frac{c_2}{c_1} \alpha = 0.068 = 6.8\% .$$

3.3.3 Facteurs de structure partiels de l'alliage Ga-Pb

Ces facteurs de structure partiels sont obtenus par la transformée de Fourier des fonctions de corrélation de paires correspondantes qui ont été calculées précédemment. Nous présenterons d'abord, sur la figure 3.38, les facteurs de structure partiels de Faber-Ziman et ceux de Bhatia-Thornton sur la figure 3.39.

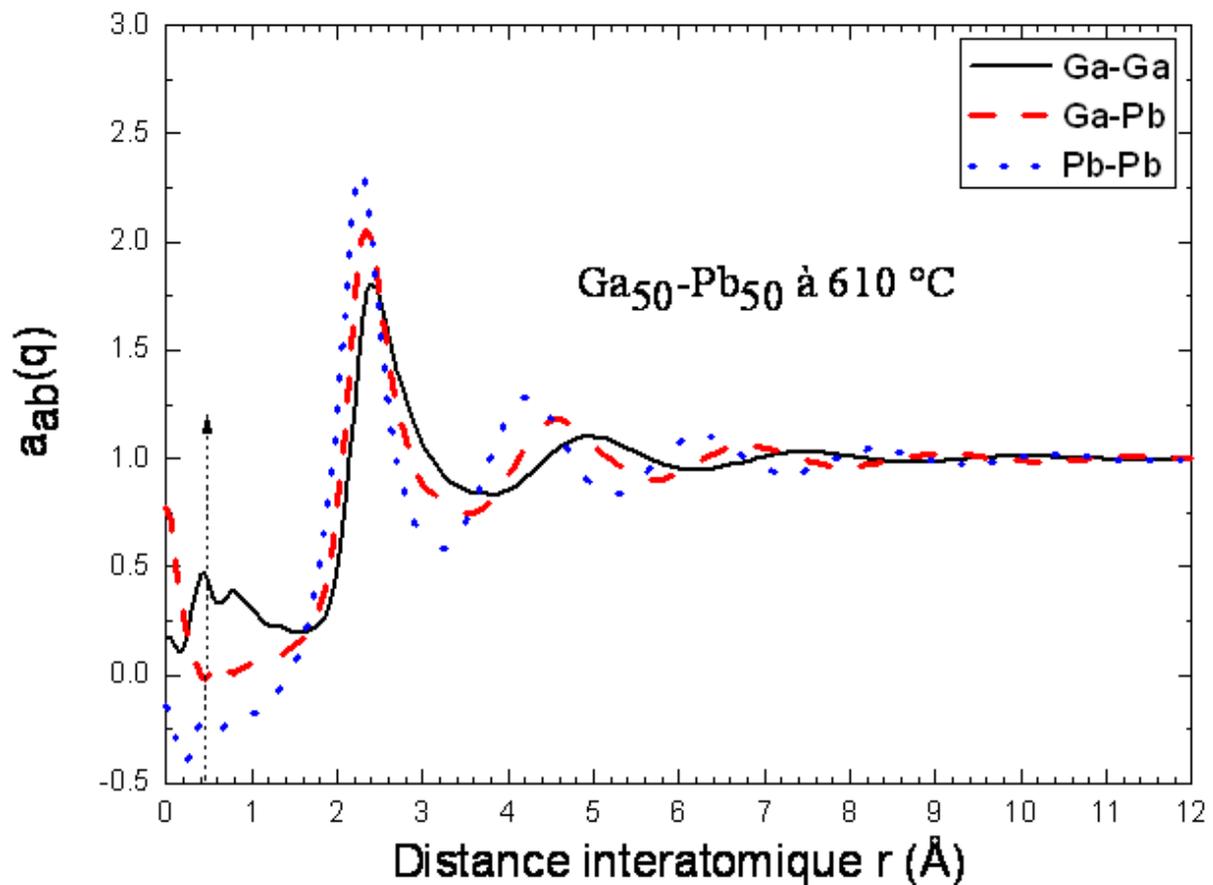


Figure 3.38 : Facteurs de structure partiels de (Faber-Ziman) l'alliage liquide $\text{Ga}_{50}\text{Pb}_{50}$ à $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ calculés par DM à partir du pseudo-potentiel local de Shaw et avec la fonction diélectrique d'IU $a_{\text{Ga-Ga}}$ (ligne continue); $a_{\text{Ga-Pb}}$ (tirets); $a_{\text{Pb-Pb}}$ (pointillés). La flèche délimite la région $q < 0.5\text{ \AA}^{-1}$ où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

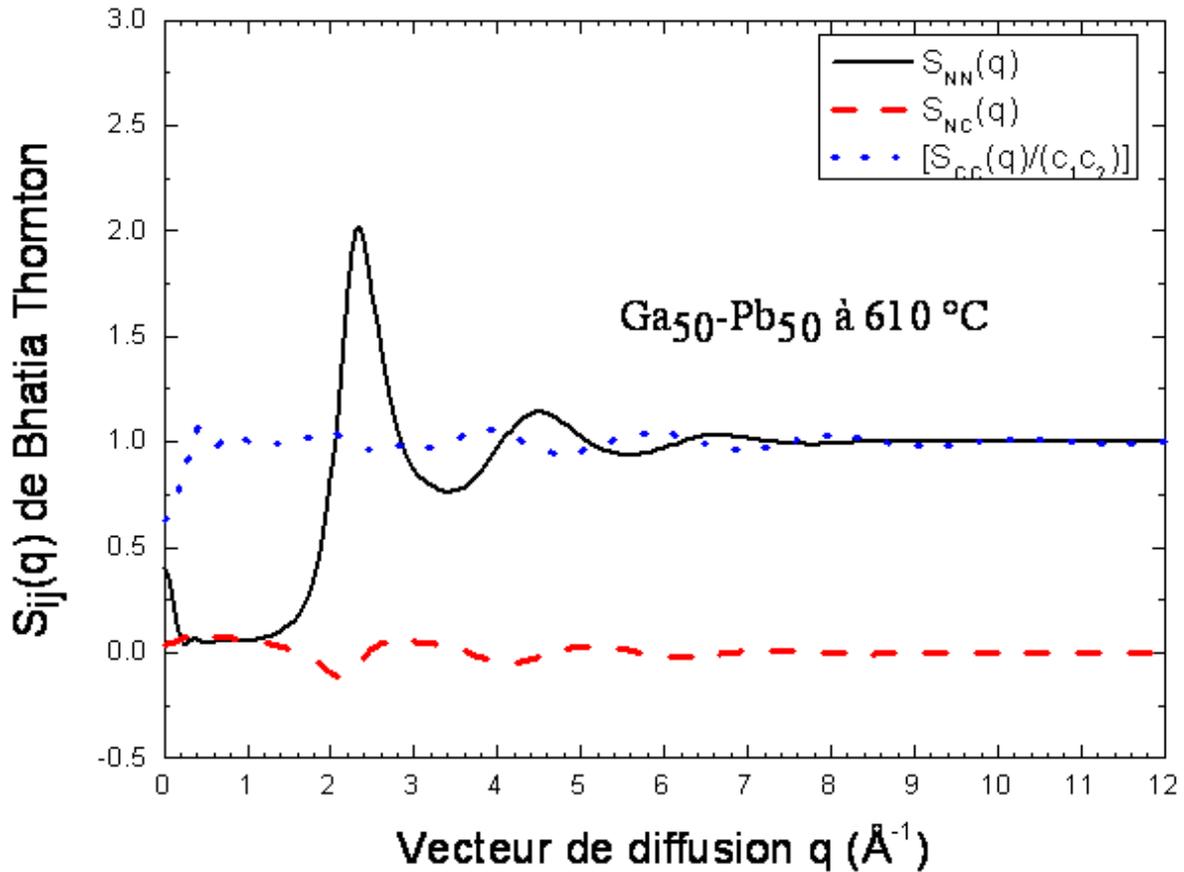


Figure 3.39 : Facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton l'alliage liquide $Ga_{50}-Pb_{50}$ à 610 °C calculés par DM à partir du pseudo-potentiel local de Shaw (1972) et avec la fonction diélectrique d'IU. S_{NN} (ligne continue); S_{NC} (tirets); $[S_{CC}(q)/(c_1c_2)]$ (pointillés). La flèche délimite la région $q < 0.5\text{ Å}^{-1}$ où la DM devient imprécise dans l'espace réciproque.

3.3.4 Facteur de structure total de l'alliage Ga-Pb

On constate qu'il y a un très bon accord entre le facteur de structure calculé et celui mesuré par diffraction des rayons X (Frigge Steffen 1996) donc là aussi, la transférabilité de pseudo-potentiel local de Shaw des métaux liquides aux alliages est confirmée de nouveau, ce qui nous permettra ensuite d'utiliser cette méthode pour faire une étude complète de l'ordre local en fonction de la température de cette alliage.

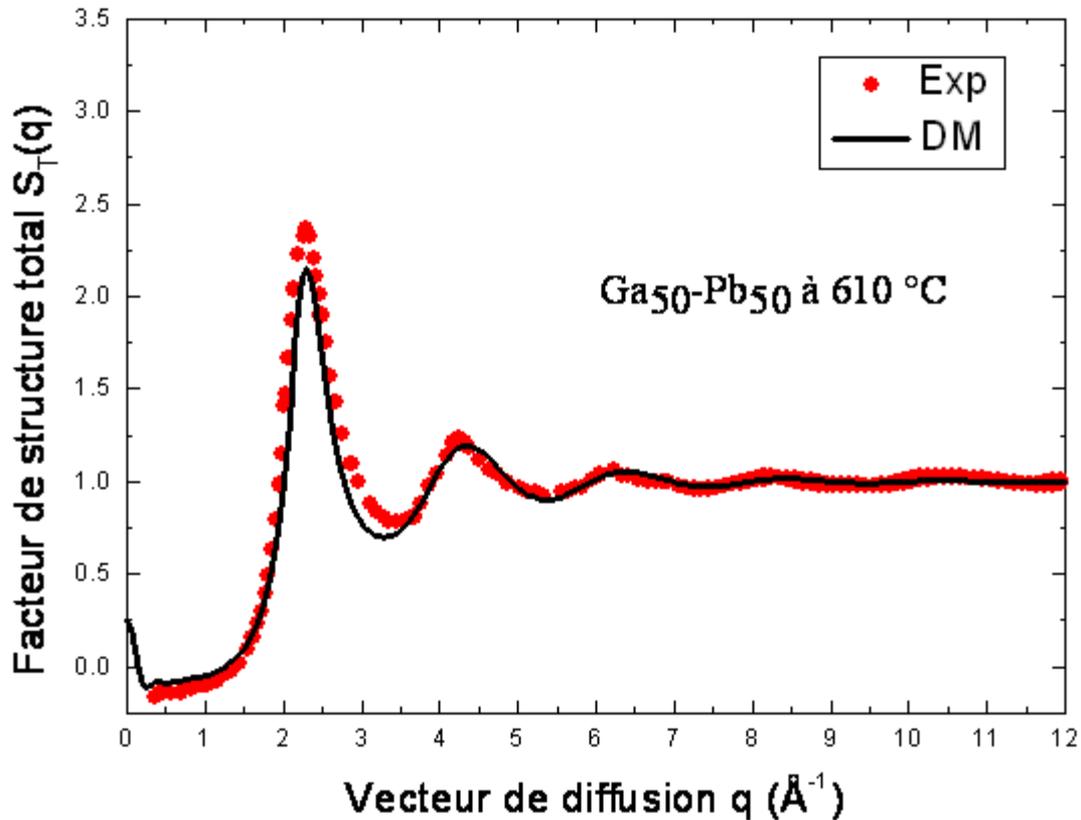


Figure 3.40 : *Facteurs de structure de l'alliage liquide Ga₅₀-Pb₅₀ à 610 °C calculé par DM avec la fonction diélectrique d'IU à partir du pseudo-potentiel local de Shaw; les disques pleins représentent l'expérience de Frigge Steffen (1996).*

Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, les potentiels effectifs calculés à partir de modèles locaux de Shaw, d'Ashcroft et de Fiohlais, les fonctions de corrélation de paire calculées par dynamique moléculaire, les coordinences et les facteurs de structure correspondants. La première partie a été consacrée aux métaux purs polyvalents et la seconde à certains de leurs alliages. Nos résultats obtenus dans la première partie montrent que le potentiel local à paramètre ajustable sur la structure atomique expérimentale est le plus performant par rapport aux autres modèles locaux (Fiohlais et Ashcroft) pour la décrire. De plus, nos facteurs de structure calculés pour le gallium, l'indium, l'étain et le bismuth sont en bon accord avec les expériences de diffusion de neutrons et de rayons X aux températures considérées dans ce travail. La structure de ces éléments a toujours fait l'objet de plusieurs tentatives parfois infructueuses. Le fait important d'avoir obtenu de bons résultats avec le même pseudo-

potentiel (Shaw local) et la même fonction diélectrique (Ichimaru-Utsumi) nous a permis de tester la transférabilité aux alliages de ce modèle de potentiel. Les résultats obtenus pour les alliages à base de plomb, au comportement différent, Pb-Bi, Pb-Sn et Pb-Ga, sont en accord avec les données expérimentales. Cela confirme l'idée que parmi les différents modèles locaux, celui de Shaw local ajusté sur le facteur de structure expérimental apparaît le plus adapté est le plus transférable.

Bibliographie :

- Ashcroft N. W. and Langreth D. C., *Phys. Rev.* (1967) **159**, 500
- Ashcroft N.W., *Phys. Lett.* (1966) **23**, 48
- Bachelet G.B., Hamann D.R, and Schlüter M., *Phys. Rev. B* (1982) **26**, 4199
- Bellissent-Funel M. C., Chieux P., levesque D. and Weis J. J., *phys. Rev. A* (1989) **39**, 6310
- Bhatia A. B. *Liquid Metals*, Inst Phys. Conf. Ser. 30 (1976), Bristol IOP
- Bhatia A.B. and Thornton D.E., *Phys. Rev. B* (1970) **2**, 3004
- Boulahkbak M., *Thèse de Doctorat*, Université de Metz, (1996)
- Bretonnet . J.L. and Boulahkbak M., *Phys. Rev. B* (1995) **53**, 6859
- El Mendoub E. B., Albaki R., Charpentier I., Bretonnet J. L, Wax J. F. and Jakse N., *J. Non-Cryst. Solids.* (2007) **353**, 3475
- Faber T.E. and Ziman J.M., *Phil. Mag.* (1965) **11**, 153
- Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M. and Brajczewska M., *Phys. Rev. B* (1995) **51**, 14001; *erratum* (1996)**53**, 13193
- Friedel J., *Advan. Pkys.* (1954) **3**, 446
- Frigge. Steffen., *thèse de l'université de Chemnitz* (1996)
- Gonzalez L. E., Gonzalez D.J., and Stott., *Phys. Rev. B* (2008) **77**, 14207
- Gromov B. F et al., *Nuclear Engineering and Design.* (1997) **173**, 207
- Hafner J. and Kahl G., *J. Phys. Rev. B* (1990) **42**, 11530
- Hafner J. and Jank W., *Phys. F* (1984) **14**, 2259
- Harrison W.A., *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York (1966)
- Hellal S., Gasser J.G., and Issolah A., *Phys. Rev. B* (2003) **68**, 94204
- Ichimaru S and Utsumi K, 1981 *Phys. Rev. B* **24**, 7385
- Jank W. and Hafner J., *Phys. Rev. B* (1990) **42**, 6926
- Jank W. and Hafner J., *Phys. Rev. B* (1990) **41**, 1497
- Koubaa N., *Thèse de Doctorat*, Université de Metz, (1990)
- Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R and Kacprzak., *Binary alloy phase diagrams*, A. S. M. Publ. I. B .S. N. n°: 0-87170-403-X and 0-87170-406-4, (1990)
- Nigon M., *Thèse de Doctorat*, Université de Metz, (2002)
- Regnaut C. and Bretonnet J.L, *Phys. Rev. B* (1988) **38**, 10922
- Saboungi M. L., Fortner J., Richardson J.W., Petric A., Goyle M. and Enderby J.E., *J. Non Cryst. Sol.* (1993) **156**, 356
- Shaw R W, *Phys. Rev. B* (1972) **5**, 4742

-
- Slimane Hellal., Marc Nigon., Aziza Takhtoukh., Benoît Grosdidier. and Christian Regnaut., J.Non-Cryst. Solids (2007) **353**, 3467
- Singh R. N. and Sommer F., Rep. Prog. Phys. (1997) **60**, 57
- Sommer F., J. Non Cryst Sol. (1990) **117**, 505
- T. Itami, S. Munejiri, T. Masaki, H. Aoki, Y. Ishii, T. Kamiyama, Y. Senda, F. Shimojo, and K. Hoshino, Phys. Rev. B (2003) **67**, 064201
- Takhtoukh A., Grosdidier B., Hellal S. and Regnaut C., J. Physic: Conference Series. (2008) **89**, 42003
- Takhtoukh A., *Thèse de Doctorat*, Université de Metz, (2007)
- Waseda Y, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, (1980) McGraw-Hill, New York
- Wax J. F., Jakse N. and Charpentier I., Physica. B (2003) **337**, 154
- Yasushi. Ishii and Teruhisa Takanaga; J. Phys. Soc. Jpn (2000) **69**, 3334
- Young W. H., Rep. Prog. Phys. (1992) **55**, 1769
- Zahid F., Bhuiyan G. M., Khaleque M. A., Rashid R. I. M. A., J. Non-Cryst. Solids (1999) **107**, 250-252



Chapitre 4

Méthodes expérimentales

1 Introduction

Dans les premiers deux premiers chapitres, nous avons fait état du facteur de structure $S(q)$ comme étant une grandeur représentative de l'ordre moyen, dans l'espace réciproque, de l'ensemble des atomes dans un système. Le facteur de structure a un rôle capital dans la physique des systèmes désordonnés tels que les métaux fondus. Le facteur de structure est accessible au moyen des expériences de diffusion élastique sur ces ensembles d'atomes. Une expérience de diffusion nécessite des « particules-ondes projectiles » et une cible qui sera l'échantillon de métal liquide. Ces « particules-ondes projectiles » pourront être des rayons X, des neutrons ou des électrons. Les deux techniques les plus utilisées sont les rayons X et les neutrons. Il faut précisément comprendre le formalisme de ces techniques de diffusion. De plus, la grandeur obtenue lors d'une expérience de diffusion est l'intensité en fonction de l'angle de diffusion 2θ . Des corrections, ayant des origines physiques précises et souvent complexes, sont nécessaires pour l'obtention du facteur de structure. En outre, des méthodes de simulation numérique permettent de compléter la connaissance de la structure du liquide, il s'agit de la méthode Reverse Monte Carlo (RMC).

Dans le second chapitre, nous avons vu que le facteur de structure d'un alliage binaire s'écrit comme une combinaison de trois facteurs de structure partiels (FSP) qui, séparément, rendent

compte de la structure de l'alliage. Leurs déterminations expérimentales nécessitent trois mesures indépendantes utilisant plusieurs techniques. La première utilise la diffraction des neutrons avec substitution isotopique, mais nécessite des isotopes qui n'existent pas pour tous les éléments et lorsqu'ils existent alors leur prix est prohibitif. La deuxième technique est la diffusion anormale des rayons X comme Y. Waseda (1984) qui permet de faire varier l'amplitude de diffusion d'une espèce atomique de sorte qu'elle apparaisse « un peu » comme différents isotopes. La troisième est tout simplement, la combinaison des données de la diffraction des neutrons (avec ou sans substitution isotopique) et de la diffraction des rayons X (avec ou sans diffusion anormale). En général, il est très difficile de disposer de trois expériences sur le même alliage binaire aux résultats très différents. Néanmoins, il est possible de déterminer de façon très fiable la structure de l'alliage à partir de deux expériences ayant la plus grande différence possible de contraste. La structure de l'alliage pourra alors être déterminée de façon quasi certaine grâce à la modélisation structurale par le code RMC. Nous avons appliqué cela à l'étude de la structure expérimentale de l'alliage liquide Bi₃₀-Ga₇₀ dont nous présenterons les résultats.

Dans ce chapitre nous présenterons les concepts de diffusion communs aux rayons X et aux neutrons. Nous décrirons les expériences de diffusions et détaillerons la méthode d'obtention du facteur de structure que nous appliquerons. Nous présenterons ensuite la méthode de modélisation structurale RMC. Nos résultats expérimentaux apparaîtront à la fin de ce chapitre sous la forme de deux articles.

2 La diffusion des neutrons et des rayons X

Ces deux techniques de diffusion servent à déterminer le facteur de structure $S(q)$ afin d'obtenir la fonction de distribution de paire $g(r)$ expérimentale. Le principe de base commun à ces deux techniques, que nous avons utilisées dans ce travail, est schématisé sur la figure 3.1. L'échantillon est bombardé par un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ et l'expérience consiste à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ . Le vecteur de diffusion \vec{q} est défini par la différence des vecteurs d'onde $\vec{k}_f - \vec{k}_0$ après et avant la diffusion. Si cette dernière est élastique, alors les modules de ces vecteurs sont égaux et permettent d'écrire le module du vecteur de transfert q :

$$\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_0\| = 2\pi/\lambda \quad \text{et} \quad q = \|\vec{q}\| = \left(4\pi/\lambda\right) \sin \theta . \quad (4.1)$$

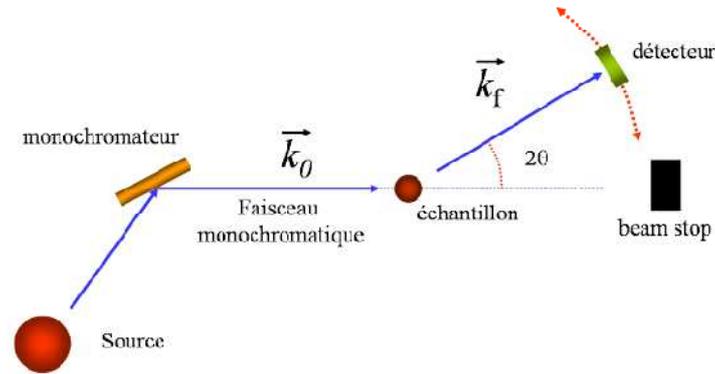


Figure 4.1 : Représentation schématique d'une expérience de diffraction des neutrons ou des rayons X.

Les interactions des photons ou rayons X et des neutrons avec la matière sont de natures différentes. Les photons interagissent avec les couches électroniques de l'atome tandis que les neutrons interagissent avec son noyau du fait de la neutralité de charge. L'intensité de ces interactions est caractérisée par une longueur de diffusion qui sera de façon commune $\ell(q)$.

Pour les neutrons, cette grandeur est généralement notée b (dans ce cas $\ell(q) = b$). Elle dépend du spin du noyau diffuseur lorsque ce spin est non nul. Les valeurs des amplitudes de diffusion en neutrons sont tabulées pour tous les éléments et leurs isotopes stables (Sears 1992). Cette grandeur $\ell(q)$, dans le cas des rayons X, est proportionnelle au facteur de diffusion atomique et, est notée f (dans ce cas $\ell(q) = \frac{e'^2}{mc^2} f(q)$, $\frac{e'^2}{mc^2}$ est la rayon classique de l'électrons). Elle dépend du type de l'atome et en particulier du nombre de ces électrons.

Les comportements des grandeurs b et $\frac{e'^2}{mc^2} f(q)$ en fonction de la masse atomique sont représentés la figure 3.2.

Le terme $\frac{e'^2}{mc^2} = r_e$ avec $e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 0.282 \text{ fm} \cdot$, est le rayon « électromagnétique classique de l'électron de charge élémentaire $-e$.

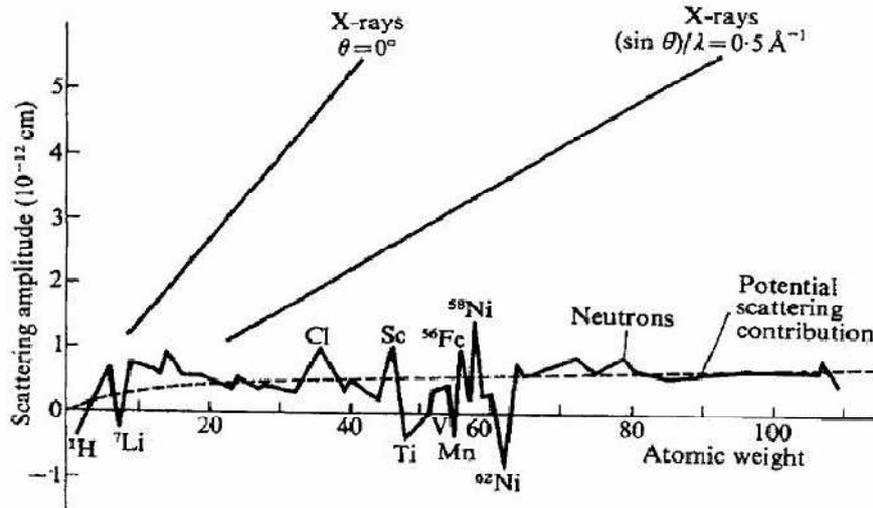


Figure 4.2 : Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion b pour les neutrons et $f(q)$ pour les rayons X, d'après Bacon (1975).

Pour les rayons X, l'amplitude de diffusion augmente quasi linéairement avec la masse et donc avec le numéro atomique Z de l'atome. Cette amplitude diminue avec l'augmentation de l'angle de diffusion et par conséquent avec le module du vecteur de transfert de q .

Les neutrons présentent des amplitudes de diffusion beaucoup plus faibles et contrairement aux rayons X, elles font apparaître d'importantes variations pour des valeurs successives du nombre atomique Z . Elles peuvent aussi être négatives (telles que celles relatives aux Li, Ti ou Mn par exemple). Cette propriété des neutrons, particulièrement intéressante, sera exploitée dans les expériences de diffraction de ces derniers sur les alliages et permettra parfois l'accès direct au FSP $S_{CC}(q)$ de Bhatia-Thornton révélateur de l'ordre chimique. Cette différence de sensibilité des deux types de diffusion au nombre atomique Z rend aussi ces deux techniques très complémentaires comme nous l'avons déjà mentionné.

Plus précisément, l'amplitude de diffusion pour les rayons X sur un atome α , dépend du vecteur q et de l'énergie du photon E_0 , et est complexe. Elle s'exprime par une somme de trois termes :

$$f_{\alpha}(q, E_0) = f_{\alpha}^0(q) + f_{\alpha}'(E_0) + if_{\alpha}''(E_0) \quad (4.2)$$

Le premier terme $f_{\alpha}^0(q)$ est le facteur forme, au profil caractéristique présenté sur la figure 4.3. Il est lié à la transformée de Fourier de densité de charge électronique de l'atome. Les deux autres termes $f_{\alpha}'(E_0)$ réel et $if_{\alpha}''(E_0)$ imaginaire présentent des variations

significatives au niveau des énergies de l'atome correspondant aux seuils d'absorption. Ce sont ces variations qui sont utilisées en diffusion anormale surtout avec les synchrotrons qui permettent de produire des photons sur un large éventail d'énergie. Pour nos expériences de rayons X à Chemnitz, les facteurs de diffusion f^0 sont donnés sous forme de polynômes dont les coefficients sont tabulés par Waasmaier et Kirfel (1995) et les facteurs de dispersion anormale f' et f'' sont extraits des tables de Henke (1993) ou de Sasaki (1989).

Quant aux neutrons, la non dépendance en q de leur longueur de diffusion provient de la nature ponctuelle ($\delta(\vec{r})$) du potentiel d'interaction neutron - noyau $\hat{u}(\vec{r})$ dont l'expression est donnée par le pseudo potentiel de Fermi :

$$\hat{u}(\vec{r}) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \left(b + b' \hat{S} \hat{I} \right) \delta(\vec{r}) . \quad (4.3)$$

Dans laquelle apparaissent deux termes où b est une longueur de diffusion et le terme $b' \hat{S} \hat{I}$ aussi est homogène à une longueur. Les grandeurs b et b' peuvent être complexes afin de rendre compte de l'absorption. Ce potentiel « dur » est égal à la somme de deux termes : le premier terme constant et le deuxième dépendant du produit $\hat{S} \hat{I}$ ($\hat{S} \hat{I} = (\hat{J}^2 - \hat{S}^2 - \hat{I}^2)/2$) de l'opérateur spin du neutron \hat{S} ($S=1/2$) par celui du moment total du noyau cible \hat{I} . Après la diffusion sur le noyau de moment \hat{I} , les états finaux de moment $\hat{J} = \hat{S} + \hat{I}$ (en vertu des règles de couplage des moments) auront pour valeur de $J_- = I - 1/2$ ou $J_+ = I + 1/2$, créant respectivement $2I$ et $2(I + 1)$ états de projections. La probabilité associée aux deux catégories d'états finaux sont $p_- = I/(2I + 1)$ et $p_+ = (I + 1)/(2I + 1)$. Pour les neutrons, l'échantillon diffuseur apparaîtra comme un mélange deux « sous échantillons » de concentrations $c_- = p_-$ et $c_+ = p_+$ ayant respectivement comme longueur de diffusion $b_- = b - b'(I + 1)/2$ et $b_+ = b + b'I/2$. Son amplitude de diffusion moyenne sera alors $\bar{b} = c_- b_- + c_+ b_+ = b$. Il s'agit de la longueur de diffusion cohérente qui est tabulée.

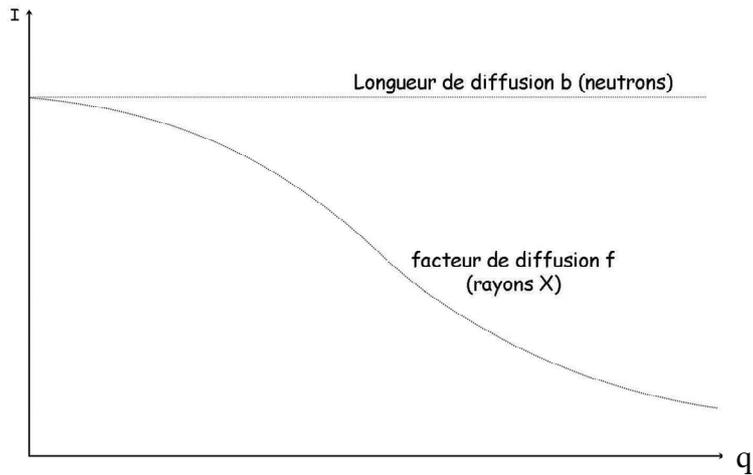


Figure 4.3 : Comparaison des dépendances en q du facteur de diffusion f pour les rayons X et de la longueur de diffusion b pour les neutrons.

3 La mesure des sections efficaces et facteurs de structure

Les diffusions élastiques des rayons X et des neutrons reposent sur les mêmes principes physiques que nous allons expliquer. L'échantillon est bombardé par le rayonnement incident. La diffraction se fait par réflexion avec les rayons X qui sont peu pénétrants. Néanmoins, les synchrotrons permettent la diffraction des rayons X en transmission. Les neutrons, du fait de leur pouvoir de pénétration important sont utilisés en transmission.

L'expérience de diffusion élastique, permet la mesure de la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ via l'intensité diffusée $dI(q)$ dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ (figure 4.4).

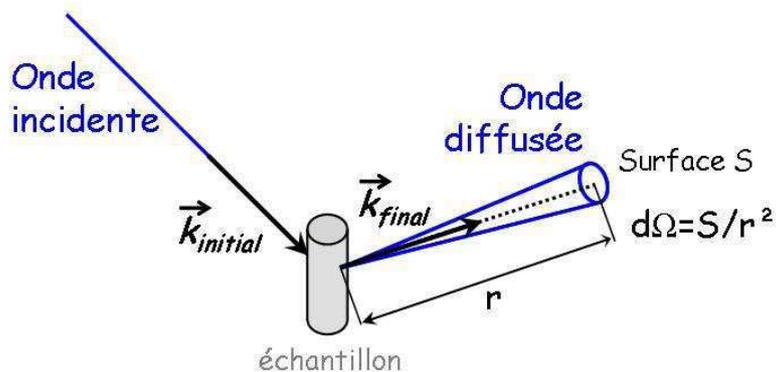


Figure 4.4 : Grandeurs associées au phénomène de diffusion neutronique.

L'intensité $dI(q)$ est précisément le nombre de particules capté par seconde par une cellule de détection dans un angle solide $d\Omega$ (Lovesey S.W. 1986) et, est donnée par la formule :

$$dI(q) = \Phi \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) d\Omega \quad (4.4)$$

où Φ est le flux du faisceau incident (les unités suivantes sont généralement utilisées: $[I] = s^{-1}$, $[\Phi] = s^{-1}cm^{-2}$, $[d\Omega] = str$, $[d\sigma/d\Omega] = barns/str$ où $1barn = 10^{-24}cm^2$).

L'expression de la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ d'un faisceau de quanta (rayons X ou neutrons) sur les N atomes de l'échantillon est donnée par l'équation « maître » obtenue à l'aide de la règle d'or de Fermi et de l'approximation de Born :

$$d\sigma/d\Omega = \left\langle \left| \sum_{\mu}^N \ell_{\mu}(q) e^{i\vec{q}\vec{R}_{\mu}} \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{\mu,\nu}^N \ell_{\mu}(q) \ell_{\nu}^*(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_{\mu\nu}} \right\rangle. \quad (4.5)$$

Dans cette expression les grandeurs \vec{R}_{μ} et $\ell_{\mu}(q)$ sont respectivement les positions et les longueurs de diffusion des atomes diffuseurs. Le vecteur $\vec{r}_{\mu\nu} = \vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}$ représente la position relative des sites atomiques μ et ν . La signification physique de cette équation est la suivante : un atome diffuseur au site μ émet des ondes sphériques d'amplitude $\ell_{\mu}(q)$ qui s'interfèrent avec celles émises par tous les atomes diffuseurs. L'équation (4.5) reste valable pour tous les types de systèmes (monocristallin, poudre, poreux, liquide, verre, multicouche, matière molle, etc...)

Les symboles $\langle \rangle$ représentent une moyenne d'ensemble sur les sites μ pondérée par longueurs de diffusion présentée par chaque espèce atomique. Le formalisme, développé précédemment, traite d'abord le cas de diffraction par un échantillon monoatomique (d'une seule espèce atomique Z) et permet de définir la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ qu'il sera possible de relier au facteur de structure $S(\vec{q})$ moyennant quelques manipulations et interprétations physiques liées à la nature du rayonnement. Cela sera développé dans la partie « cas d'une espèce monoatomique ». Le concept sera étendu aux alliages dans lesquels les facteurs de structure partiels seront considérés.

3.1 Le cas d'une seule espèce atomique

L'échantillon monoatomique présente un seul nombre atomique Z , néanmoins il peut y avoir une distribution de longueurs de diffusion. En supposant qu'il n'y a pas de corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes dans l'échantillon, il sera alors possible de

séparer en deux facteurs chaque terme de la moyenne d'ensemble requise par l'équation (3.4), en considérant deux cas :

$$\text{Mêmes sites} \quad \mu = \nu \quad \langle \ell_\mu(q) \ell_\nu^*(q) \rangle = \langle \ell_\mu(q) \ell_\mu^*(q) \rangle = \overline{\ell^2(q)}$$

(4.6a)

$$\text{(sites différents)} \quad \mu \neq \nu \quad \langle \ell_\mu(q) \ell_\nu^*(q) \rangle = \langle \ell_\mu(q) \rangle \langle \ell_\nu^*(q) \rangle = \overline{\ell(q)}^2 \quad (4.6b)$$

et par conséquent la section efficace différentielle peut alors s'écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \overline{\ell(q)}^2 \left\langle \sum_{\mu, \nu \neq \mu}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_{\mu\nu}} \right\rangle + \sum_{\mu}^N \overline{\ell^2(q)} = \underbrace{\overline{\ell(q)}^2 \left\langle \sum_{\mu, \nu}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_{\mu\nu}} \right\rangle}_{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh}} + \underbrace{\sum_{\mu}^N \left(\overline{\ell^2(q)} - \overline{\ell(q)}^2 \right)}_{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{incoh}} \quad (4.7)$$

La formule fait apparaître le facteur de structure (statique) $S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \right\rangle$ qui rend compte de l'effet collectif ou d'ensemble et qui est sans dimension.

Il est possible d'écrire la section efficace différentielle élastique par atome :

$$\frac{d\sigma}{Nd\Omega} = \overline{\ell(q)}^2 (S(q) - 1) + \overline{\ell^2(q)} = \underbrace{\overline{\ell(q)}^2}_{\ell_{coh}^2} S(q) + \underbrace{\overline{\ell^2(q)} - \overline{\ell(q)}^2}_{\ell_{incoh}^2} \quad (4.8)$$

Les formules (4.7) et (4.8) font intervenir dans leur somme un premier terme, appelé terme cohérent, dans lequel figure le facteur de structure $S(q)$ et un second terme incohérent, indépendant de la structure. Le terme cohérent est représentatif de la diffusion d'un atome pondérée par le facteur $S(q)$ qui porte toute l'information sur la structure de l'échantillon ; c'est le seul terme qui nous intéresse.

Dans le cas des rayons X, tous les atomes ont la même amplitude de diffusion et, par conséquent, $\overline{\ell^2(q)}$ est alors égal à $\overline{\ell(q)}^2$ et le terme incohérent n'apparaît pas (bien qu'il ait été mis en évidence).

Dans le cas des neutrons, nous avons vu au paragraphe 2, que dans la plus part des cas un corps simple apparaissait comme un mélange de sous ensembles de concentration c_+ et c_- .

On obtient alors : $\overline{\ell^2(q)} = \overline{b^2} = c_+ b_+^2 + c_- b_-^2$ et $\overline{\ell(q)} = \overline{b} = (c_+ b_+ + c_- b_-)^2$. Par conséquent, $\overline{\ell^2(q)} = \ell_{incoh}^2 = 4c_+ c_- (b_+ - b_-)^2$ est différent de zéro dans la plupart des cas. Seule la diffusion de neutrons sur des noyaux de moment nul est uniquement cohérente. Le terme $\overline{\ell^2(q)} - \overline{\ell(q)}^2 = \ell_{incoh}^2$ est la variance de la distribution des amplitudes de diffusion en neutrons

qui proviennent de la dépendance en spin du potentiel d'interaction avec le noyau qui peut, de plus, exister sous la forme de plusieurs isotopes.

La notion de cohérence et d'incohérence s'applique à section différentielle totale ou intégrée et s'écrit dans le cas des neutrons :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} = 4\pi N b_{coh}^2 + 4\pi N b_{incoh}^2 = 4\pi N \overline{b^2} \quad (4.9)$$

Le premier terme additif des équations (4.7) et (4.8) fait apparaître une autre décomposition de la diffusion élastique en deux contributions. Une contribution 'distinct' (relative à l'interférence entre les atomes), et une contribution 'self', (relative aux atomes isolés), soit :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \right] = \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \right]^{distinct} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \right]^{self} = \overline{b^2} F(\vec{q}) + \overline{b^2} \quad , \quad (4.10)$$

dans laquelle le terme $F(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \right\rangle = S(\vec{q}) - 1$ est la fonction d'interférence pour des sites atomiques différents et dont l'extension aux espèces polyatomiques est plus facile.

3.2 Cas d'un alliage binaire

Dans un alliage binaire, (N_a atomes de type a et N_b atomes de type b), la section efficace différentielle de diffusion élastique s'écrit à l'aide des trois facteurs de structure partiels. Nous allons le montrer en appliquant l'équation « maître » à l'alliage et que nous rappelons :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{\mu}^N \ell_{\mu}(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_{\mu}} \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \ell_{\mu}(q) \ell_{\nu}^*(q) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{\mu\nu}) \right\rangle$$

- Dans un premier temps, les produits des sommes sont décomposés sur les deux espèces :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\{ \left\langle \sum_{\mu_a=1}^{N_a} \sum_{\nu_a=1}^{N_a} \ell_{\mu_a}(q) \ell_{\nu_a}^*(q) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{\mu_a\nu_a}) \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu_a=1}^{N_a} \sum_{\substack{\nu_b=1 \\ \mu_a \neq \nu_b}}^{N_b} \ell_{\mu_a}(q) \ell_{\nu_b}^*(q) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{\mu_a\nu_b}) \right\rangle \right\} + \left\{ \left\langle \sum_{\mu_b=1}^{N_b} \sum_{\substack{\nu_a=1 \\ \mu_b \neq \nu_a}}^{N_a} \ell_{\mu_b}(q) \ell_{\nu_a}^*(q) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{\mu_b\nu_a}) \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu_b=1}^{N_b} \sum_{\nu_b=1}^{N_b} \ell_{\mu_b}(q) \ell_{\nu_b}^*(q) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{\mu_b\nu_b}) \right\rangle \right\} \quad . \quad (4.11)$$

- Dans un deuxième temps, la différenciation « distinct » et « self » est faite uniquement sur les doubles sommes relatives aux espèces différentes (car deux atomes appartenant à des espèces différentes sont forcément dans la classe « distinct », soit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\{ \begin{aligned} & \left\langle \sum_{\mu_a=1}^{N_a} \sum_{\substack{\nu_a=1 \\ \mu_a \neq \nu_a}}^{N_a} \ell_{\mu_a}(q) \ell_{\nu_a}^*(q) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\mu_a \nu_a}) \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu_b=1}^{N_b} \sum_{\substack{\nu_b=1 \\ \mu_b \neq \nu_b}}^{N_b} \ell_{\mu_b}(q) \ell_{\nu_b}^*(q) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\mu_b \nu_b}) \right\rangle \\ & + \left\langle \sum_{\mu_b=1}^{N_b} \sum_{\substack{\nu_a=1 \\ \mu_b \neq \nu_a}}^{N_a} \ell_{\mu_b}(q) \ell_{\nu_a}^*(q) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\mu_b \nu_a}) \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu_b=1}^{N_b} \sum_{\substack{\nu_b=1 \\ \mu_b \neq \nu_b}}^{N_b} \ell_{\mu_b}(q) \ell_{\nu_b}^*(q) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\mu_b \nu_b}) \right\rangle \\ & + N_b \overline{\ell_{\mu_b}(q) \ell_{\nu_b}^*(q)} + N_a \overline{\ell_{\mu_a}(q) \ell_{\nu_a}^*(q)} \end{aligned} \right\}. \quad (4.12)$$

- Dans un troisième temps, nous généralisons les fonctions aux trois sous systèmes aa, bb et ba, de la manière suivante :

$$F_{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \left\langle \sum_{\mu_\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\substack{\nu_\beta=1 \\ \mu_\alpha \neq \nu_\beta}}^{N_\beta} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\mu_\alpha \nu_\beta}) \right\rangle, \quad (\alpha, \beta = a \text{ ou } b). \quad (4.13)$$

Afin d'obtenir :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\{ \begin{aligned} & N_a \overline{\ell_a(q)^2} F_{aa}(q) + N_a \overline{\ell_a^2(q)} + N_a \overline{\ell_b(q)^2} F_{bb}(q) + N_b \overline{\ell_b^2(q)} \\ & + \sqrt{N_a N_b} \left(\overline{\ell_a(q)} \cdot \overline{\ell_b^*(q)} + \overline{\ell_b(q)} \cdot \overline{\ell_a^*(q)} \right) F_{ab}(q) \end{aligned} \right\}. \quad (4.14)$$

- Dans un quatrième temps, les trois fonctions partielles d'interférence $F_{\alpha\beta}(q)$ sont remplacées par les facteurs de structure partiels d'Ashcrof-Langreth $S_{\alpha\beta}(q)$ suivant l'expression :

$$F_{\alpha\beta}(q) = S_{\alpha\beta}(q) - \delta_{\alpha\beta} \quad (4.15)$$

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\{ \begin{aligned} & c_a \overline{\ell_a(q)^2} S_{aa}(q) + \sqrt{c_a c_b} \left(\overline{\ell_a(q)} \cdot \overline{\ell_b^*(q)} + \overline{\ell_b(q)} \cdot \overline{\ell_a^*(q)} \right) S_{ab}(q) + c_b \overline{\ell_b(q)^2} S_{bb}(q) \\ & + c_a \left(\overline{\ell_a^2(q)} - \overline{\ell_a(q)^2} \right) + c_b \left(\overline{\ell_b^2(q)} - \overline{\ell_b(q)^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4.16)$$

L'équation ci dessus fait apparaître dans ses lignes supérieure et inférieure respectivement les parties cohérente et incohérente de la diffusion d'un atome représentatif de l'alliage. Cela permet ainsi de comprendre le formalisme qui sera appliqué aux corrections expérimentales.

De plus si les longueurs de diffusion sont réelles alors le terme croisé se simplifie et l'on retrouve la définition du formalisme d'Ashcroft-Langreth.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons traiter séparément les approches expérimentales utilisées pour les neutrons et les rayons X et ce malgré toutes les similitudes qu'ils présentent. Nous commencerons par les neutrons même si la diffraction aux rayons X est plus ancienne.

4 Approche expérimentale avec les neutrons

Le neutron découvert en 1932 par Chadwick est utilisé dans les expériences de diffusion sur la matière. Le neutron non chargé interagit profondément avec la matière via le potentiel de Fermi que nous avons décrit dans le paragraphe IV.2. Il interagit aussi avec la matière par voie magnétique. En effet, le neutron possède un moment magnétique ($\mu = -1.913\mu_N$, μ_N est le magnéton nucléaire), qui est en fait le premier révélateur d'une structure plus fondamentale. Le neutron isolé est une particule instable dont la demi-vie est de l'ordre de 600 secondes. Ainsi, nous allons montrer comment peuvent être obtenues expérimentalement les fonctions de corrélation de paire du liquide grâce à la diffusion neutronique.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter une expérience de diffusion neutronique, puis les méthodes de correction permettant de passer du nombre $N(2\theta)$ de neutrons détectés au facteur de structure $S(q)$. Toutes les étapes des corrections ont été utilisées de façon complète sur les alliages liquides Bi-Ga et Mn-Zn. De plus, la correction magnétique s'applique sur des alliages liquides à base de manganèse (qui est paramagnétique à l'état liquide) tel que l'alliage Mn-Zn, une bonne compréhension de la procédure des corrections dites standards est nécessaire à celle de la correction magnétique. La correction magnétique permet aussi de connaître séparément la structure et le facteur de forme magnétique effectif du manganèse au sein de l'alliage métallique liquide.

4.1 Présentation d'un spectromètre à neutrons

Les mesures des facteurs de structure des alliages liquides étudiés ont été effectuées au laboratoire Léon Brillouin (CEA et CNRS) sur le canal 7C2 du réacteur Orphée au CEA de Saclay. C'est pourquoi la description portera sur le réacteur Orphée, sa source chaude, sa sortie 7C2 et le système de détection.

Le réacteur Orphée, d'une puissance du cœur de 14 MW, est un réacteur de recherche de type piscine. La masse du combustible nucléaire (^{235}U) est de 5.88 kg « brûlé » à hauteur de 30%

en cent jours. Ce réacteur est équipé de 9 canaux horizontaux, tangentiels au cœur et qui permettent l'usage de 20 faisceaux de neutrons. Une des sorties « chaude » correspond au diffractomètre 7C2. La température de source chaude est de 1100 °C et par conséquent la valeur l'énergie des neutrons sera de l'ordre de celle de l'énergie de température de la source.

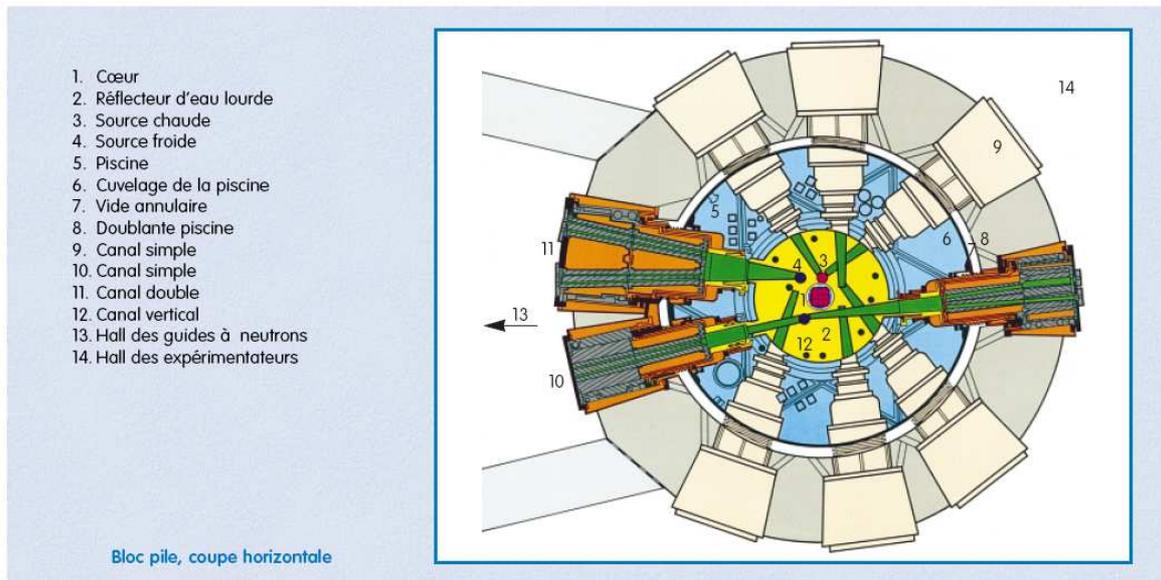


Figure 4.5 : Schéma du réacteur Orphée.

La valeur de la longueur d'onde de l'onde associée aux neutrons sera donc de l'ordre de l'angström. Pour les expériences de diffusion dont les longueurs d'onde doivent être bien déterminées, on utilise trois monochromateurs (Ge (111), Cu(111) et Ge (311) interchangeables par translation qui permettent d'obtenir respectivement par la relation de Bragg ces trois longueurs d'onde incidentes : 1.1, 0.7 et 0.57 Å.

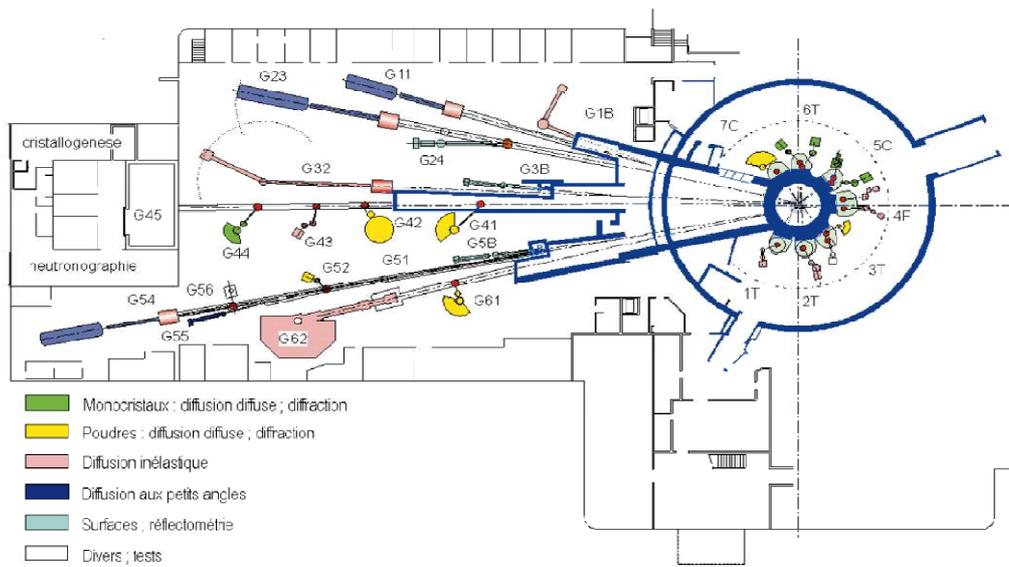


Figure 4.6 : Situation générale des spectromètres autour du réacteur. La sortie 7C est proche du réacteur.

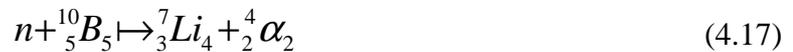
L'appareil 7C2, implanté sur la source chaude du réacteur ORPHEE, est un spectromètre à 2-axes. L'énergie élevée des neutrons incidents permet d'effectuer des mesures sur un grand domaine de vecteurs de diffusion et de minimiser les processus inélastiques.



Figure 4.7 : Photographie du spectromètre 7C2.

Ce diffractomètre est affecté à l'étude de l'ordre local des systèmes désordonnés : liquides ou amorphes. Les caractéristiques de ce diffractomètre ont été décrites par J. P. Ambroise et al (1983, 1984). L'intensité diffractée est mesurée au moyen d'un multidétecteur, composé de

640 cellules, couvrant un domaine angulaire de 128 degrés par pas de 0.2 degrés et situé à une distance de 1.5 mètre de l'échantillon. Le gaz de détection est du trifluorure de bore $^{10}\text{BF}_3$ qui permet la réaction nucléaire suivante entre un neutron et un noyau de bore et dont la section efficace d'absorption est de 3835 barn :



produisant une particule α chargée qui est donc détectable. La particule α va ioniser le gaz soumis à un fort champ électrique. Les charges créées par ionisation vont créer un signal électrique sous forme d'impulsion qui ira au système d'acquisition. Le trifluorure de bore est un gaz très toxique mais peu coûteux qui permet en plus un bon rendement de détection de l'ordre de 17%.

Voici les caractéristiques générales du diffractomètre 7C2 :

Faisceau : 7C – source chaude

Monochromateurs : Ge (111), Cu (111), Ge (311).

Type d'instrument: 2 axes (diffraction sur des systèmes désordonnés).

Flux maximum: $10^6 - 2.10^7 \text{ neutrons cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$

Taille maximale du faisceau : $5 \times 2 \text{ cm}^2$

Longueur d'onde incidente : $\lambda = 1.11 \text{ \AA} - 0,7 \text{ \AA} - 0.57 \text{ \AA}$

Plage angulaire de détection : $1.25^\circ < 2\theta < 128^\circ$.

Domaine du vecteur de transfert q : $0.3 \text{ \AA}^{-1} < q < 20 \text{ \AA}^{-1}$

Distance D échantillon - détecteur : $0.5 < D < 5 \text{ m}$

Collimation : Verticale : variable de 6° à 2°

Horizontale : variable de 4° à 1°

- Détecteurs : » 640 cellules PSD (hauteur : 70 mm, largeur : 5.2 mm)
 - » Domaine angulaire de détection couvert 128° .
 - » Rayon de courbure : 1.50 m
 - » Pas minimum d'analyse : 0.01° .
- Système d'acquisition, de contrôle de la température et de changement automatique d'échantillons : Ordinateur PC.
- Equipements possibles pouvant être placés dans l'enceinte à vide de diamètre 60 cm. Un changeur d'échantillon à 5 positions « rotationnelles » fonctionnant à température ambiante.
- Four en vanadium de température T : $273 \text{ K} < T < 1700 \text{ K}$.

- Cryostat à queue vanadium de température $T : 1.5 K < T < 300 K$ auquel un champ magnétique de 1 Tesla peut être éventuellement appliqué à l'échantillon qui y est placé.

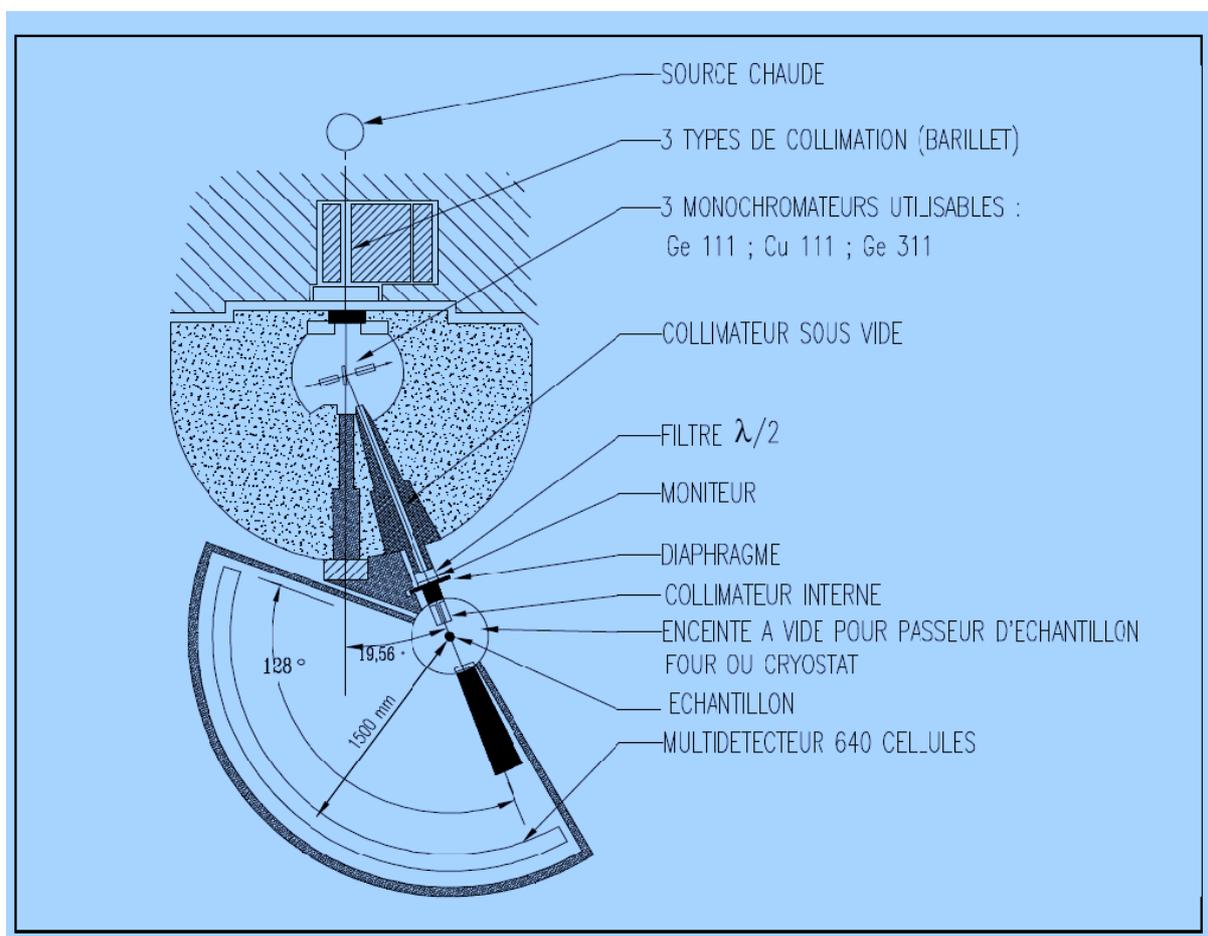


Figure 4.8 : Schéma du diffractomètre 7C2.

4.2 Facteur de structure $S(q)$ à partir du nombre $N(2\theta)$

Les signaux délivrés par les cellules du détecteur du diffractomètre 7C2 sont proportionnels au nombre $N(2\theta)$ de neutrons détectés dans la direction angulaire 2θ . L'information physique du système étudié est le facteur de structure issu de la diffusion élastique cohérente et qui dépend du module du vecteur de transfert q . Il est donc nécessaire de soustraire les effets dus aux autres phénomènes physiques « parasites » : l'absorption, les diffusions multiple, inélastique, incohérente et magnétique. En effet, l'échantillon est placé dans une cellule, localisée dans un four qui est lui-même dans une enceinte. Tous ces éléments subissent les différentes interactions décrites précédemment sans oublier l'air et le bruit de fond créé par dû le réacteur et les expériences voisines. Le travail de correction consiste à passer du nombre de neutrons $N(2\theta)$ au facteur de structure $S(q)$ et utilise différentes techniques de correction que

nous allons développer. Nous les avons appliquées aux alliages liquides $Mn_{40}Zn_{60}$ à 900 °C et Bi-Ga à différentes températures au-dessus et en-dessous de la température critique 263°C.

La procédure de correction standard nécessite l'utilisation du logiciel « spectre » mis au point au Laboratoire Léon Brillouin et qui est disponible sur le réseau « internet ». Aux différents spectres correspondent des fichiers de données sur lesquels figurent les 640 valeurs associées aux 640 cellules. Le nom d'un de ces fichiers est noté de la façon suivante « *AAAnnnn.ext* » où les symboles *AA* sont deux lettres choisies par le correspondant local, suivies d'un nombre à cinq chiffres *nnnn* et enfin une extension soit *nex* pour un fichier brut soit sous forme de nombre à deux chiffres. Par exemple, le spectre brut correspondant à l'étude de l'alliage liquide $Mn_{40}Zn_{60}$ portera le nom : *gg16759.nex*.

4.2.1 Correction de Paalman Pings

La but de cette correction de Paalman-Pings (H. H. Paalman and C. J. Pings , 1962) est la détermination du nombre de neutrons diffusés par l'échantillon comme s'il était seul (en absence de cellule, de four, d'enceinte, d'environnement et de sa propre atténuation). Tout d'abord, nous précisons ce que signifie un nombre de neutrons. En effet, les nombres *I* de neutrons comptabilisés dans les cellules dépendent de l'angle de détection 2θ de ces dernières et sont normalisés par rapport aux nombres de neutrons incidents.

Généralement, lors d'une expérience de diffusion, il faudra créer plusieurs spectres bruts courts pour, d'une part, faire un suivi de la fusion de l'alliage liquide et d'autre part veiller sur la constance des spectres rattachés à une même catégorie de mesures. En général, les temps de mesures sont différents. Le but est de réduire au mieux l'erreur statistique. L'erreur statistique sur les spectres diminue avec l'augmentation du nombre de neutrons diffusés. Ce nombre peut être augmenté de deux manières : par l'utilisation de substances très diffusantes ou par la disposition d'un long temps de diffusion durant l'expérience. C'est à l'expérimentateur d'optimiser sa manipulation compte tenu de ces contraintes.

En outre, chaque cellule du diffractomètre a sa propre efficacité. Ce problème lié à l'efficacité sera éliminé en divisant un spectre d'une des mesures par le « spectre d'efficacité » dont l'erreur statistique (en $N^{-1/2}$) doit être la plus faible possible. Le « spectre d'efficacité » est obtenu sur un échantillon de vanadium pendant une période de plusieurs jours par les « correspondants locaux » avant les périodes d'expériences.

Le processus de correction se fait de la manière suivante :

- Regroupement des spectres bruts dont les fichiers de données portent l'extension *nex* et relevent d'une même mesure en enlevant éventuellement le bruit de fond.
- Construction du spectre normalisé relatif à cette mesure et dont les valeurs sont normalisées à 1000 kilos neutrons incidents ; par conséquent, les nombres figurant en ordonnées des spectres sont en unité arbitraire.
- Correction des valeurs du spectre normalisé avec une division par celles du spectre normalisé d'efficacité.

A l'issu de ce processus appliqué quatre fois, on acquiert quatre spectres « normalisés » relatifs à : l'enceinte vide (I_1), au four vide seul dans l'enceinte (I_2), à la cellule vide placée dans les conditions de l'expérience (I_3) et l'échantillon (alliage métallique liquide) (I_4) placé dans une cellule de silice amorphe ou de saphir fixée dans un four lui-même placé dans l'enceinte.

La correction de Paalman-Pings consiste à déterminer le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon I_e comme s'il était seul. Effectivement, chaque « portion » de l'échantillon perpendiculaire au faisceau n'est pas soumise au même nombre de neutrons, car ce nombre diminue. Certains neutrons sont diffusés, d'autres absorbés. L'atténuation inclut les phénomènes de diffusion et d'absorption. Cela impose la prise en compte des coefficients d'atténuation relatifs aux neutrons d'un élément diffusant x à travers les différents éléments atténuants yz . Ces coefficients seront notés de la manière suivante $A_{x,yz}$. Ainsi le symbole $A_{e,vfce}$ représente le coefficient d'atténuation des neutrons diffusés par l'échantillon e , l'atténuation se faisant par l'échantillon e , la cellule c , le four f et l'enceinte v . Les nombres de neutrons mesurés (I_1, I_2, I_3, I_4) répondent au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} I_1 = A_{v,v} I_v + I_d \\ I_2 = A_{f,vf} I_f + A_{v,vf} I_v + I_d \\ I_3 = A_{c,vfc} I_c + A_{f,vfc} I_f + A_{c,vfc} I_v + I_d \\ I_4 = A_{e,vfce} I_e + A_{c,vfce} I_c + A_{f,vfce} I_f + A_{v,vfce} I_v + I_d \end{cases} \quad (4.18)$$

De plus, il existe des relations entre les différents coefficients d'atténuation ainsi :

$$\frac{1}{A_{e,vfce}} = \frac{1}{A_{e,ce}} \frac{1}{T_f} \frac{1}{T_v} \quad \text{et} \quad \frac{A_{c,vfce}}{A_{c,vfc}} = \frac{A_{c,ce}}{A_{c,c}} \frac{T_f}{T_f} \frac{T_v}{T_v} = \frac{A_{c,ce}}{A_{c,c}}, \quad (4.19)$$

dans lesquelles interviennent les nombres T_f et T_v qui sont les coefficients de transmission du four et de l'enceinte (le four et l'enceinte entourent la cellule et l'échantillon). Les quatre coefficients d'enceinte ($A_{v,v}$, $A_{v,vf}$, $A_{v,vfc}$ et $A_{v,vfce}$) seront supposés être égaux à un. Cette supposition consiste à comptabiliser la totalité du signal I_v de l'enceinte et n'a pas de conséquence sur la correction, compte tenu de la faiblesse du signal de l'enceinte I_1 par rapport à celui de l'échantillon I_4 . Il a été montré (Robert Bellissent 1981) que ces quatre coefficients sont inférieurs à 1 et dépendent de l'angle de détection ou de diffusion 2θ .

Les cinq coefficients $\frac{1}{A_{e,fce}}$, $\frac{A_{c,ce}}{A_{c,c}}$, $A_{f,f}$, $A_{f,fc}$ et $A_{f,fce}$ sont calculés grâce au logiciel SPECTRE par intégrations numériques. Ils sont enregistrés dans des fichiers de données d'extension respectives 50, 51, 54, 55 et 56. Les deux premiers sont respectivement calculés par les codes *paalme.for* et *paalmc.for*. Les trois derniers coefficients sont calculés par le code *affce.for*. Sur ces fichiers d'entrée (*paalme.dat*, *paalmc.dat* et *affce.in*) relatifs aux trois programmes fortran, figurent les données géométriques et physiques des divers éléments atténuants ainsi que la valeur de l'angle $2\theta_0$ lié à la position du diffractomètre.

Ainsi, le calcul du coefficient $A_{f,fce}$ se fait au moyen de l'expression :

$$A_{f,fce} = \frac{1}{\pi R_f^2 (K_f^2 - 1)} \int_0^{2\pi K_f} \int_{R_f} \exp(-(\mu_f X_f + \mu_c X_c + \mu_e X_e)) r dr d\phi, \quad (4.20)$$

où $K_f R_f$ et R_f sont respectivement les rayons extérieur et intérieur du four. Les grandeurs μ_f , μ_c et μ_e , sont les coefficients d'atténuation des matériaux qui constituent le four, la cellule et l'échantillon. Les valeurs X_f , X_c et X_e sont respectivement celles des longueurs des chemins parcourus par les neutrons dans le four, la cellule et l'échantillon. Ces trois derniers forment un système de cylindres coaxiaux. Les longueurs X s'expriment en fonction des variables d'intégration r (distance à l'axe commun) et l'angle ϕ . Le coefficient d'atténuation μ_i (en cm^{-1}) d'un matériau i se calcule de la façon suivante :

$$\mu_i = \rho_i \sigma_{tot i} \quad (4.21)$$

où $\sigma_{tot i}$ est la section efficace totale exprimée en *barn* et ρ_i est la densité du matériau exprimée en \AA^{-3} . La densité de l'alliage liquide n'est pas connue expérimentalement, mais

peut être calculée à partir du volume atomique moyen ; ce dernier étant estimé à partir d'une interpolation linéaire des volumes atomiques des corps simples.

La section efficace totale du matériau est égale à la somme des sections efficaces de diffusion (du matériau i) $\sigma_{diff\ i}$ (cohérente + incohérente) et d'absorption $\sigma_{abs\ i}$. Les sections efficaces d'absorption tabulées (Sears) pour des neutrons de vitesse $2200\ m/s$ et dont la longueur de l'onde associée est de l'ordre de $1.8\ \text{Å}$. Le calcul des sections efficaces d'absorption du matériau i dans les conditions de l'expérience ($\lambda = 0.7055\ \text{Å}$) se fait au moyen de la relation :

$$\sigma_{abs\ i}(\lambda) = \frac{\lambda}{1.8} \sigma_{abs\ i}(1.8) \quad (4.22)$$

La section efficace d'absorption $\sigma_{abs\ M}(\lambda)$ d'un mélange de n corps simples de concentration c_i est la somme pondérée des sections efficaces d'absorption $\sigma_{abs\ i}$ de ses corps simples :

$$\sigma_{abs\ M} = \sum_{i=1}^n c_i \sigma_{abs\ i} \quad (4.23)$$

L'expression de I_e s'obtient après résolution du système (4.18) en négligeant I_d et à l'aide des relations (4.19) :

$$I_e = \frac{1}{T_f T_v} \underbrace{\left(\frac{1}{A_{c,vfc}} \right)}_{\approx 1.16} \left[I_4 - I_3 \underbrace{\left(\frac{A_{c,ce}}{A_{c,c}} \right)}_{\approx 0.92} - I_2 \underbrace{\left(\frac{A_{f,fce}}{A_{f,f}} - \frac{A_{c,ce}}{A_{c,c}} \frac{A_{f,fc}}{A_{f,f}} \right)}_{\approx 0.03} + I_1 \underbrace{\left(\frac{A_{f,fce}}{A_{f,f}} - \frac{A_{c,ce}}{A_{c,c}} \left(\frac{A_{f,fce}}{A_{f,f}} - 1 \right) \right)}_{\approx 0.05} - 1 \right] \quad (4.24)$$

La grandeur $(T_f T_v)^{-1}$ sera introduite dans la constante de proportionnalité signal section efficace. L'atténuation se fait essentiellement par la cellule en silice et l'échantillon. Le fichier de données obtenu après cette correction de Paalman Pings porte l'extension 02.

4.2.2 Correction de diffusion multiple de l'échantillon

Le principe de la diffusion multiple est illustré sur la figure 4.9. Il s'agit d'un processus par lequel un rayon diffusé dans l'échantillon est rediffusé une ou plusieurs fois. Les neutrons diffusés dans d'autres directions que celles dans le plan du détecteur ont une probabilité non négligeable d'être à nouveau diffusés vers le détecteur.

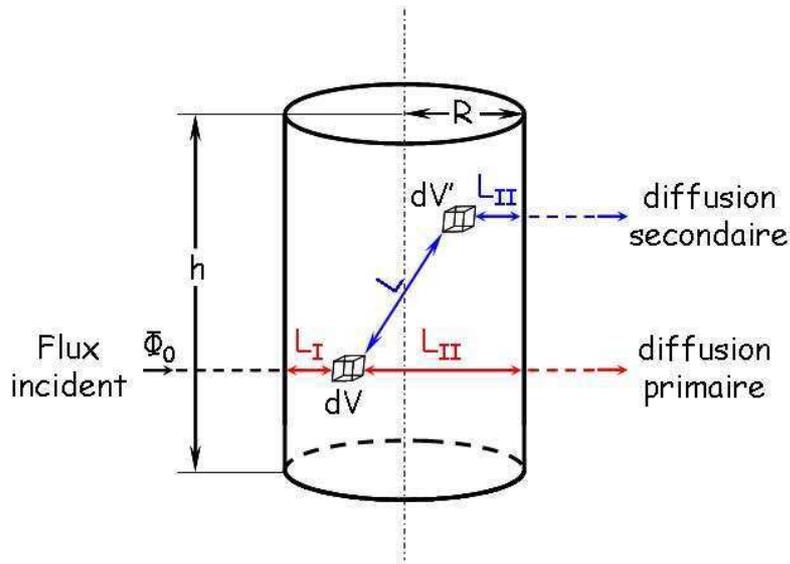


Figure 4.9 : Diffusions primaire et secondaire dans un échantillon de géométrie cylindrique d'après Blech et Averbach, (1965).

Une méthode a été développée (Blech I.A. and Averbach B.L, 1965) pour calculer l'intensité de diffusion multiple d'un système ayant une géométrie cylindrique. Cette dernière s'exprime par la différence de l'intensité totale et de l'intensité primaire diffusée, c'est-à-dire le nombre de neutrons diffusés une seule fois dans tout le volume irradié. Cette correction consiste donc à retrancher une fraction du nombre de neutrons en fonction de l'angle de diffusion 2θ . Le nombre de neutrons diffusés I_e par l'échantillon et détectés est égal à la somme du nombre de neutrons diffusés une seule fois I_{e1} et du nombre de neutrons diffusés plus d'une seule fois I_{em} . Le nombre I_{em} se calcule par la méthode de Blech et Averbach et s'exprime par la relation :

$$I_{em} = \left(\frac{1}{\delta} \frac{\sigma_{tot}}{\sigma_{diff}} - 1 \right)^{-1} I_{e1} . \quad (4.25)$$

Dans laquelle σ_{tot} et σ_{diff} sont les sections efficaces totales et de diffusion et δ un paramètre qui s'exprime en fonction de deux grandeurs qui sont :

- Le rapport R/H ($=0.083$) du rayon et de la hauteur de l'échantillon.
- L'atténuation totale μR (0.1543) (diffusion + absorption) du matériau de l'échantillon.

La valeur du paramètre δ est de l'ordre de 0.20 , ce qui donne $I_{em}/I_{e1} \approx 0.1$. La correction de diffusion multiple sur le nombre de neutrons diffusés se fait à l'aide du logiciel spectre. Le fichier corrigé porte l'extension *03*.

4.2.3 Correction de l'inélasticité ou de Placzek

Nous avons vu préalablement que les différentes grandeurs (section efficace, équation « maître ») ont été définies dans la cadre d'une totale diffusion élastique qui suppose que l'énergie des neutrons incidents est suffisamment élevée. Dans ce cas, la diffraction fournit une image quasi-instantanée de la structure. Néanmoins, lorsque l'énergie incidente est plus faible, comme c'est le cas pour les neutrons thermiques, une proportion des faisceaux diffusés ne possède plus la même énergie que possède le faisceau incident. Une contribution inélastique s'ajoute alors au signal enregistré et influence l'efficacité des cellules de détection. Il faudra la corriger dans ces deux aspects physiques. La première correction a été proposée par Placzek (1952). Une des corrections les plus élaborées, utilisée par le logiciel SPECTRE, est celle de Yarnell et al. (1973).

En effet, lors du choc neutron - noyau, une certaine partie $\hbar\omega$ de l'énergie cinétique initiale $E_0 = \hbar^2 k_0^2 / 2m$ du neutron de masse m , est transmise au système : $\hbar\omega = E_0 - E_f$ où $E_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m$ est l'énergie cinétique finale du neutron. Le choc n'étant plus élastique, le module du vecteur d'onde du neutron diffusé n'est plus égal au module du vecteur d'onde incident. Il est donc nécessaire d'intégrer le facteur de structure sur toute la gamme des énergies :

$$S(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\vec{q}, \omega) d\omega \quad (4.26)$$

Théoriquement, les bornes de cette intégrale sont plus et moins l'infini. Or, le transfert d'énergie $\hbar\omega$ ne peut être supérieur à l'énergie cinétique initiale du neutron E_0 . Il faudra donc poser $\omega_{Max} = E_0 / \hbar$, l'équation (3.24) devient :

$$S(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\omega_{Max}} S(\vec{q}, \omega) d\omega . \quad (4.27)$$

Les neutrons, détectés par une cellule du diffractomètre dans la direction 2θ , possèdent des vecteurs d'ondes \vec{k}_f tous différents du fait de l'inélasticité. L'équation (4.27) concernant $S(\vec{q})$ doit être transformée en une équation impliquant la section efficace différentielle :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{Exp}^{coh} = N \langle b^2 \rangle \int_{-\infty}^{\omega_{Max}} \frac{k_f}{k_0} S(\vec{q}, \omega) d\omega . \quad (4.28)$$

De plus, l'efficacité ε des détecteurs est fonction du module du vecteur \vec{k}_f , car elle est liée à un processus d'absorption des neutrons suivant une loi du type :

$$\varepsilon(k_f) = 1 - \exp(-\mu_{abs}(k_f)L) . \quad (4.29)$$

Dans laquelle $\mu_{abs}(k_f)$ est le coefficient d'absorption du gaz de détection (trifluorure de bore) et L est la profondeur de détection (≈ 10 cm). Le coefficient $\mu_{abs}(k_f)$ est inversement proportionnel au module k_f du vecteur d'onde du neutron détecté. La densité du gaz de détection de pression p se calcule par la loi des gaz parfaits et permet d'exprimer l'efficacité :

$$\varepsilon(k_f) = 1 - \exp\left(-\frac{p\sigma_{abs}(k_f)}{k_B T} \frac{k_0}{k_f} L\right) . \quad (4.30)$$

En tenant compte de l'efficacité, le nombre de neutrons détectés dans la direction 2θ est alors proportionnel à la grandeur :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{Exp}^{coh} = Nb_{coh}^2 \int_{-\infty}^{\omega_{Max}} \frac{k_f}{k_0} \varepsilon(q) S(\vec{q}, \omega) d\omega \quad (4.31)$$

La correction d'inélasticité consiste à retrouver le facteur de structure dans l'approximation statique à partir de subtils changements de variable dans l'intégrale (4.31) (Placzek, 1952) et (Yarnell et al, 1973). De plus, elle permet de régler un problème mathématique illustré par la figure 4.10 qui exprime le fait que pour un angle de diffusion fixe, différentes valeurs de transferts d'énergie conduisent à différentes valeurs du vecteur de diffusion $q = Q$ sur la figure .

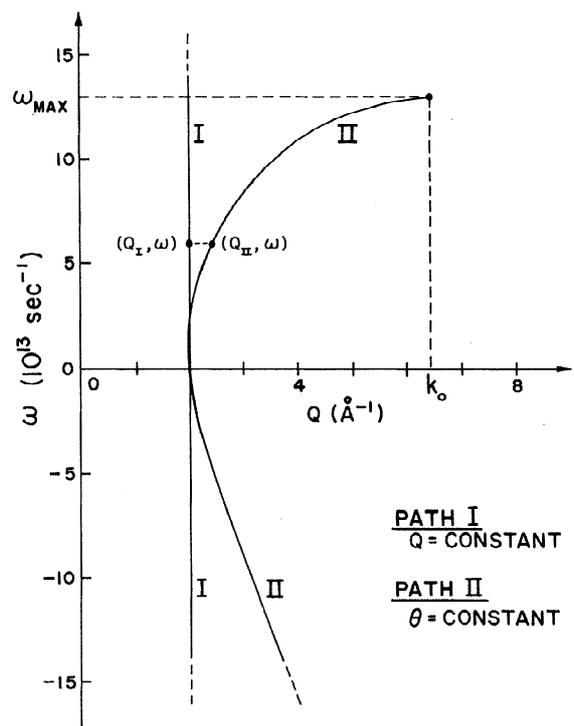


Figure 4.10 : Chemins d'intégration dans le plan (q, ω) (Yarnell, 1973). Le facteur de structure est défini à partir d'une intégrale suivant le chemin I alors que la mesure expérimentale correspond à une intégration le long du chemin II.

Dans la méthode développée par (Placzek, 1952), la relation (4.30) est exprimée par :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{Exp} = N \varepsilon_0 \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{b_{coh}^2 S(q) + b_{inc}^2}_{\text{Approximation statique}} + \\ \left(b_{coh}^2 + b_{inc}^2 \right) \left[-C_1 \frac{E_{rec}}{E_{ni}} + C_2 \left(\frac{E_{rec}}{E_{ni}} \right)^2 - C_3 k_B T \frac{E_{rec}}{E_{ni}^2} + \frac{m}{2M} \left(\frac{E_{rec}}{E_{ni}} + \frac{k_B T}{E_{ni}} \right) \right] \end{array} \right\}. \quad (4.32)$$

Avec :

- $E_{rec} = \frac{\hbar^2 q^2}{2M}$ est l'énergie de recul du noyau cible de masse M .

- $C_1 = 1 + \frac{k_{ni} \varepsilon_1}{\varepsilon_0}$, $C_2 = \frac{1}{8} \left(1 + \frac{5k_{ni} \varepsilon_1}{\varepsilon_0} + \frac{k_{ni}^2 \varepsilon_2}{\varepsilon_0} \right)$, $C_3 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3k_{ni} \varepsilon_1}{\varepsilon_0} + \frac{k_{ni}^2 \varepsilon_2}{\varepsilon_0} \right)$

dont les valeurs sont dépendantes de l'efficacité du détecteur $\varepsilon(k)$. Elles sont donc caractéristiques de l'instrument utilisé. Connaissant entre autre l'énergie incidente du neutron E_0 , l'énergie de recul E_{rec} du noyau sous l'impact du neutron, la longueur d'onde incidente λ et l'efficacité du détecteur $\varepsilon(k)$, les corrections d'inélasticité peuvent être calculées avec une assez bonne approximation.

L'équation (4.32) qui fait intervenir le rapport des énergies $\frac{E_{rec}}{E_{ni}}$, dont la valeur est

$\frac{m}{M} (q/k_{ni})^2$ ou $4m \sin^2 \theta / M$, devient :

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial^2 \Omega} \right)_{Exp} = N \varepsilon_0 \left[b_{coh}^2 S(q) + b_{inc}^2 + (b_{coh}^2 + b_{inc}^2) (A - 4B \sin^2 \theta) \right] \quad (4.33)$$

avec les nombres A et B définis par : $A = \frac{k_B T m}{2M E_{ni}}$ et $B = \frac{m}{M} \left(C_1 + \frac{k_B T C_3}{E_{ni}} \right)$

Après les corrections de Paalman-Pings et de diffusion multiple, le nombre $I_{Exp}(2\theta)$ de neutrons détectés dans la direction 2θ est proportionnel à la section efficace différentielle, c'est-à-dire :

$$I_{Exp}(2\theta) = Cte \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{Exp} = Cte N \varepsilon_0 \left[b_{coh}^2 S(q) + b_{inc}^2 + (b_{coh}^2 + b_{inc}^2) (A - 4B \sin^2 \theta) \right] \quad (4.34)$$

Le but de la correction consiste à ne comptabiliser que le nombre de neutrons $I_{Th}(2\theta)$ correspondant aux conditions de l'approximation statique, soit :

$$I_{Th}(2\theta) = Cte \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial^2 \Omega} \right)_{Th} = Cte N \varepsilon_0 \left[b_{coh}^2 S(q) + b_{inc}^2 \right]. \quad (4.35)$$

Le processus de correction est initialisé au moyen de la commande « *inelastic correction* » du logiciel SPECTRE. L'utilisateur fournit les valeurs de la température, de la masse du noyau cible et du nombre $I_{Exp}(2\theta_{Max})$ à l'angle maximum de détection $2\theta_{Max} \approx 128^\circ$, car c'est à cette valeur d'angle que le facteur de structure est considéré comme ayant sa valeur limite I à l'infini. Il faudra alors poser $I_{Exp}(2\theta_{Max}) = I_{Exp}^\infty$. L'équation (4.34) devient :

$$I_{Exp}^\infty = Cte N \varepsilon_0 (b_{coh}^2 + b_{inc}^2) (1 + A - 4B \sin^2 \theta_{Max}) \quad (4.36)$$

et l'équation (4.35) peut se mettre sous la forme :

$$I_{Th}(2\theta) = I_{Exp}(2\theta) - Cte N \varepsilon_0 (b_{coh}^2 + b_{inc}^2) (A - 4B \sin^2 \theta) = I_{Exp}(2\theta) - \frac{I_{Exp}^\infty (A - 4B \sin^2 \theta)}{1 + A - 4B \sin^2 \theta_{Max}}. \quad (3.37)$$

Le spectre obtenu après cette correction, contient les données relatives aux diffusions élastiques cohérente, incohérente et parfois magnétique, car le neutron peut interagir avec certains atomes paramagnétiques via son moment magnétique. C'est le cas des atomes de manganèse dans l'alliage Mn-Zn.

4.2.4 Correction de la diffusion incohérente-normalisation à l'unité

Dans le cas d'un l'alliage non magnétique tel que Bi-Ga, cette correction consiste à retrancher la partie incohérente du spectre et à normaliser la partie asymptotique du spectre restant à l'unité. Cette correction nécessite la connaissance des valeurs de sections efficaces cohérente et incohérente. A partir de ces deux valeurs, il est possible de déterminer la fraction incohérente de l'intensité totale diffusée élastiquement. Connaissant la valeur limite de l'intensité totale diffusée, on soustrait la partie incohérente ($x_{inc} I_{totale}(q = q_{Max})$) du spectre. La partie restante (donc cohérente) est normalisée au moyen d'une division par sa valeur asymptotique ($(1 - x_{inc}) I_{totale}(q = q_{Max})$). Toutes les opérations sur les spectres sont réalisées grâce à la commande « *combinaison of spectra* » du logiciel SPECTRE.

$$S(q) = \frac{I_{totale}(q) - x_{inc} I_{totale}(q = q_{Max})}{(1 - x_{inc}) I_{totale}(q = q_{Max})} \quad (4.38)$$

4.2.5 Correction de la diffusion paramagnétique

Si certains atomes de la cible sont paramagnétiques, alors une section efficace paramagnétique viendra se superposer au spectre de diffusion cohérente élastique. En effet, le neutron présente un moment magnétique $\vec{\mu}_n = \gamma \mu_N \vec{\sigma}_n$ (où $\vec{\sigma}_n = \frac{2}{\hbar} \vec{S}_n$ est l'opérateur de Pauli du neutron) qui interagit avec le moment magnétique du champ \vec{B} créé par les électrons non appariés des ions magnétiques.

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \vec{\nabla} \wedge \left(\frac{\vec{\mu}_e \wedge \vec{r}}{r^3} \right) + \frac{-e \vec{v}_e \wedge \vec{r}}{r^3} \right\} \quad (4.39)$$

Dans cette expression, μ_0 est la perméabilité du vide et $\vec{\mu}_e = -2\mu_B \hat{S}_e$ est le moment magnétique d'un électron de spin \hat{S}_e (de valeur propre $\frac{1}{2}$ et non pas $\frac{\hbar}{2}$). L'opérateur potentiel, $\hat{u}_{Mag}(\vec{r})$, d'interaction magnétique neutron – électron s'écrit :

$$\hat{u}_{Mag}(\vec{r}) = -\hat{\vec{\mu}}_n \cdot \hat{\vec{B}} = -\gamma \mu_N \hat{\vec{\sigma}} \cdot \hat{\vec{B}} = \gamma \mu_N \frac{\mu_0}{4\pi} \left[2\mu_B \hat{\vec{\sigma}}_n \cdot \vec{\nabla} \wedge \left(\frac{\hat{S}_e \wedge \vec{r}}{r^3} \right) - \frac{e}{2m_e} \left(\hat{\vec{p}}_e \cdot \frac{\hat{\vec{\sigma}}_n \wedge \vec{r}}{r^3} + \frac{\hat{\vec{\sigma}}_n \wedge \vec{r}}{r^3} \cdot \hat{\vec{p}}_e \right) \right], \quad (4.40)$$

qui est du même ordre de grandeur que le potentiel dur de Fermi et qui est à l'origine de la diffusion magnétique ($\hat{\vec{p}}_e$ opérateur impulsion). Après de longs calculs fait par Lovesey (S. W. Lovesey 1983) et présentés de manière synthétique dans l'HDR de B. Grosdidier 2008, la formule de la section efficace élastique s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Mag} = \frac{2}{3} M r_0^2 \left(\frac{g}{2} f_{Mag}(q) \right)^2 S(S+1) = \frac{2}{3} c_{Mag} N r_0^2 \left(\frac{g}{2} f_{Mag}(q) \right)^2 S(S+1), \quad (4.41)$$

dans laquelle, le nombre M d'ions magnétiques étant simplement égal au produit du nombre total N d'ion par la concentration c_{Mag} du métal présentant le magnétisme. Le terme $r_0 = \gamma r_e = \gamma \mu_0 \mu_N \mu_B m / (\pi \hbar^2)$ est homogène à une longueur (r_e est le rayon électronique « classique » et γ le rapport gyromagnétique du neutron). Cette section efficace ne contient pas de partie cohérente, car les moments magnétiques des ions sont orientés dans toutes les directions de l'espace. La contribution magnétique est uniquement incohérente. Sa seule dépendance, en fonction du vecteur de transfert, est dans le facteur de forme magnétique : qui est à transformée de Fourier de la distribution des moments magnétiques et qui est défini par :

$$f_{Mag}(\bar{q}) = \bar{j}_0 \frac{g_s}{g} + (\bar{j}_0 + \bar{j}_2) \frac{g - g_s}{g}, \quad (4.42)$$

avec : $\bar{j}_n = \bar{j}_n(q) = \int_{-\infty}^{\infty} |f(r)|^2 j_n(qr) r^2 dr$ dans laquelle $f(r)$ est la partie radiale de la fonction de l'électron et $j_n(qr)$ est la fonction de Bessel d'ordre n . Les nombres g_s et g sont respectivement le rapport gyromagnétique de spin et le facteur de Landé total.

La série de corrections standards a permis de faire en sorte que la diffusion soit celle de la diffusion élastique (en particulier grâce à l'approximation statique). Nous pouvons alors considérer que la diffusion magnétique expérimentale est égale à son expression théorique fournie par l'équation (4.41).

La détermination expérimentale du facteur de forme magnétique $f_{Mag}(q)$ peut être faite avec des neutrons polarisés. Ses valeurs sont aussi tabulées. Pour corriger le magnétisme de l'alliage $Mn_{40}Zn_{60}$, nous avons utilisé les données tabulées (Ji-Chen Li 1988) et (A. J. Dianoux 2002) de sa section efficace paramagnétique. La suite de la correction liée au magnétisme est expliquée dans le travail concernant l'alliage liquide $Mn_{40}Zn_{60}$, et qui est présentée à la fin de ce chapitre sous la forme d'un article. Nous avons aussi constaté qu'il est toujours impossible de soustraire en totalité la contribution magnétique. Cela prouve que le magnétisme du manganèse n'est pas « complet » et change dans l'alliage comme l'a observé antérieurement Maret (1989), Grosdidier-Bos (2002) et Grosdidier-Nigon (2002) dans l'étude des alliages liquides à base de manganèse. Ce phénomène peut être attribué soit à une concentration effective magnétique soit à un spin effectif du manganèse dans l'alliage.

4 2.6 Comparaison au vanadium corrigé

Pour estimer la qualité de ces corrections, il sera nécessaire de comparer la valeur asymptotique du spectre cohérent de l'alliage à celui du vanadium corrigé dont la diffusion est presque uniquement incohérente, en tenant compte du nombre de noyaux diffusant tant dans l'alliage que dans le vanadium. Le spectre du vanadium est obtenu dans les mêmes conditions d'expérience que celles requises pour l'alliage. Pour cela, on utilise un barreau de vanadium ayant les mêmes hauteur et diamètre que l'alliage liquide placé dans le four et dans l'enceinte.

En effet, comme en faisait état l'équation (4.23), le nombre $\frac{1}{T_f T_v}$ est inclus dans la constante

Cte. L'intensité diffusée $I_{Ech}(2\theta)$ par l'échantillon après les corrections est :

$$I_{Ech}(2\theta) = Cte \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial^2 \Omega} \right)_{Coh} = Cte \varepsilon_0 N b_{coh}^2 S(q), \quad (4.43)$$

Aux grands angles ou aux grandes valeurs de q , $S(q)$ tend vers 1 . Par conséquent, $I_{Ech}^M = Cte \varepsilon_0 N b_{coh}^2$. Le nombre corrigé I_V de neutrons diffusés par barre de vanadium est lié au carré de l'amplitude de diffusion incohérente par la relation : $I_V = Cte \varepsilon_0 N_V b_V^2$. Les données nécessaires aux corrections des spectres du vanadium sont calculées par le code *coeff.for*. Généralement de bonnes corrections permettent d'obtenir une valeur du rapport :

$$\frac{I_{Ech}^M}{I_V} = \frac{Cte \varepsilon_0 N b_{coh}^2}{Cte \varepsilon_0 N_V b_V^2} = \frac{N b_{coh}^2}{N_V b_V^2} \text{ égal à } 1 \pm 0.1.$$

5 L'approche expérimentale avec les rayons X

La diffraction par rayons X est antérieure à la diffraction des neutrons. Elle a été d'abord utilisée sur les solides afin d'étayer la théorie de la cristallographie. En effet, la longueur d'onde des rayons X est voisine de l'angström et est de l'ordre des distances interatomiques. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, tout comme la lumière visible, de longueur d'onde comprise entre 5000 et 8000 angströms et dont les effets dus à la diffraction par un motif apparaissent clairement lorsque les dimensions du motif sont de l'ordre de quelques micromètres. La diffraction avec les rayons se fait essentiellement par réflexion sur la surface de l'échantillon comme un métal liquide. Nous allons décrire la nature de l'interaction de ce rayonnement avec la matière.

Les particules chargées (électrons et protons des atomes) soumises à l'action du champ électromagnétique des rayons X vont osciller.

La section efficace différentielle de diffusion par une particule chargée de masse m dans la direction 2θ s'écrit :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \frac{e'^4}{m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right), \quad (4.44)$$

dans laquelle c est la vitesse de la lumière et $e' = e / \sqrt{4\pi\varepsilon_0}$ où e est la charge élémentaire.

La masse m de la particule intervient par son carré au dénominateur. La masse du proton est 1836 fois supérieure à celle de l'électron, la diffusion due aux protons sera alors négligeable. Les rayons X interagissent avec le cortège électronique des atomes présents dans le système. Un électron du cortège électronique est caractérisé par une densité de charge électrique $n(\vec{r})$. La formule de la section efficace différentielle de diffusion élastique par les rayons X sur une assemblée d'atomes (qui peuvent être différents) avec leurs cortèges électroniques, doit tenir compte de tous ces éléments et ainsi l'équation (4.44) est généralisée :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \frac{N e^4}{m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) |f_\alpha(q, E_0)|^2 S(q) = \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) r_e^2 |f_\alpha(q, E_0)|^2 S(q). \quad (4.45)$$

Le terme $f_\alpha(q, E_0)$ a été défini dans l'équation (4.2) de ce chapitre. Il est, par conséquent, possible de déterminer le facteur de structure $S(q)$ à partir de cette section efficace différentielle $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$ élastique ou « Rayleigh-Thomson » (RT). Nous allons décrire le processus d'obtention de facteur de structure expérimental à partir de l'intensité totale diffusée.

5.1 La mesure

L'obtention de la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ puis du facteur de structure $S(q)$ par diffraction des rayons X, nécessite la soustraction à l'intensité totale des contributions provenant du bruit de fond, de l'environnement de l'échantillon et de la diffusion multiple. Les phénomènes d'atténuation et de diffusion multiple sont plus importants que dans le cas de la diffusion des neutrons. C'est pourquoi, la diffusion en rayons X se fait plutôt en réflexion. De plus, les longueurs de diffusion sont dépendantes à la fois de q et de l'énergie incidente E_0 .

Les rayons X n'engendrent pas de recul du noyau cible, car leur rapport E_0/p est beaucoup plus important que celui des neutrons. Par conséquent, la correction d'inélasticité Plaseczek ne se fera pas. Néanmoins, il existe d'autres processus de diffusion non élastique tels que la fluorescence, la diffusion Raman résonante et la diffusion Compton dont les intensités doivent être retranchées afin d'obtenir la section efficace élastique :

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E) \right]_X^{total} = \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E) \right]_X^{Elastique} + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E) \right]_X^{Fluo} + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E) \right]_X^{Raman} + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E) \right]_X^{Compton} + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E) \right]_X^{autres} \quad (4.46)$$

Notons que la section efficace élastique dépend du module q du vecteur de transfert et aussi de l'énergie incidente E_0 , les autres processus figurant dans l'équation (4.46) ne sont pertinents qu'aux énergies très élevées du rayon X. La section efficace élastique se décompose par la suite de la manière déjà présentée dans le second chapitre.

Dans le formalisme de Faber-Ziman, l'intensité cohérente diffusée $I_{coh}(q)$ est reliée au facteur de structure $S'(q)$ définie par l'équation (2.23) par :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E_0) \right]_X^{RT} = r_e^2 \left\{ \overline{f(q, E_0)^2} S'(q) + \underbrace{\overline{f^2(q, E_0) - f(q, E_0)^2}}_{Laué} \right\} \quad (4.47)$$

Dans le formalisme de d'Ashcroft-Langreth ou de Bhatia-Thornton, l'intensité cohérente diffusée $I_{coh}(q)$ est reliée au facteur de structure total $S(q)$:

$$\frac{1}{N} \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(q, E_0) \right]_X^{RT} = r_e^2 \overline{f^2(q, E_0)} S(q) \quad (4.48)$$

- Lorsque $q \rightarrow +\infty$, l'intensité cohérente $I_{coh}(q)$ est proportionnelle à $\overline{f^2(q, E_0)}$ et $S(q) \rightarrow 1$. Cela permet de faire la normalisation de la courbe expérimentale aux grandes valeurs de q dans les deux formalismes.

Nous allons expliquer brièvement l'origine physique des contributions à la section efficace.

L'effet photoélectrique se produit lorsque l'énergie incidente E_0 du rayon X devient suffisante pour arracher un électron. Dans ce cas, on définit le seuil d'absorption ($E_0 \geq E_{seuil}$) de la couche électronique dans laquelle résidait l'électron (le plus souvent il s'agit de la couche K pour des mesures de diffraction).

La fluorescence est une désexcitation ou réarrangement du cortège électronique de l'atome après cette absorption (photoélectrique) et émet des rayons X d'énergie ($E_{Fluo} \leq E_{seuil}$) de façon isotrope.

La diffusion Raman résonante a lieu juste en-dessous d'un seuil d'absorption où l'énergie incidente E_0 n'est pas suffisante pour extraire un électron, mais le rayon X peut interagir avec un état virtuel de cet électron et ainsi perdre de l'énergie. Cette perte $E_0 - E_R$ reste constante lorsque E_0 se rapproche de E_{seuil} , mais l'interaction devient de plus en plus probable et par conséquent l'intensité Raman augmente énormément très près du seuil atteint et l'énergie E_R est alors égale à E_{Fluo} . On peut effectivement assimiler la diffusion Raman résonante, qui est isotrope, à une quasi « fluorescence ».

La diffusion Compton rend compte de la nature « corpusculaire » de la collision entre le rayon (photon X d'énergie $E_0 = hc/\lambda_0$) et un électron quasiment libre (électron de valence d'un métal). L'intensité Compton est fonction de la perte d'énergie du rayon X ($\Delta E = |hc/\lambda_0 - hc/\lambda_f|$) qui est à son tour fonction de l'angle de diffusion 2θ :

$$\Delta\lambda = (\lambda_f - \lambda_0) = \frac{h}{mc} [1 - \cos(2\theta)] \quad (4.49)$$

La section efficace de la diffusion Compton, intégrée sur tous les échanges d'énergie, est plus ou moins indépendante de E_0 , mais elle est une fonction croissante de q . Aux grandes valeurs de q , la diffusion Compton représente une fraction de l'ordre de $1/Z$ de l'intensité de la diffusion « self » de l'atome. Pourtant, c'est aux faibles valeurs de q qu'il est très difficile d'éliminer la diffusion Compton, car son spectre en énergie est très semblable à celui de l'énergie incidente.

5.2 Traitement des données de diffusion des rayons X

Une bonne correction des données de la diffraction en rayons X consiste tout d'abord à isoler la diffusion élastique ou de Rayleigh-Thomson en soustrayant les autres contributions à la section efficace totale $\partial\sigma/\partial\Omega$; puis à normaliser la section efficace élastique en utilisant les facteurs $f(q, E_0)$. Notons qu'il n'y a pas d'équivalent d'une normalisation par vanadium pour les rayons X.

L'équipe du Professeur Hoyer de l'institut de Physique à l'université de Chemnitz a développé un logiciel de calcul permettant d'extraire l'intensité cohérente à partir de la mesure. Ce programme est fondé sur la procédure décrite par Wagner (C. J. Wagner, 1994). Selon cette méthode, l'intensité diffusée s'écrit :

$$\frac{I(q)}{I_0(q)} = A(q, E_0) [I_{coh}(q) + I_{mult}(q)] + A'(q, E_0, E) I_{Compt}(q) + I_{air}(q) \quad (4.50)$$

Dans laquelle :

- Le terme $I_{air}(q)$ est l'intensité diffusée par l'air et qui est généralement faible.
- Le terme $I_{Compt}(q)$ est l'intensité correspondant à la diffusion Compton. L'énergie E du photon diffusé dépend de l'angle de diffusion 2θ et de l'énergie E_0 incidente et, est donnée par la relation $E(\text{keV}) = E_0 / (1 + 0.00392 E_0 \sin^2(\theta))$. Les valeurs de l'intensité $I_{Compt}(q)$ sont calculées à partir des valeurs tabulées Balyuzi (H. H. M. Balyuzi, 1975).
- Le terme $I_{mult}(q)$ est l'intensité due à la diffusion multiple qui est éliminée analytiquement en utilisant la procédure de Warren et Mozzi (B. E. Warren and R. L. Mozzi, 1966).
- Les coefficients $A(q, E_0)$ et $A'(q, E_0, E)$ sont des termes d'atténuation qui dépendent de la géométrie de l'échantillon. Ils sont calculés en intégrant le chemin optique du faisceau de rayons X sur le volume irradié de l'échantillon.

L'intensité cohérente $I_{coh}(q)$ obtenue, est ensuite utilisée dans l'équation (4.45) pour calculer le facteur de structure. Comme pour les neutrons, le calcul de la fonction de distribution de paires correspondantes donne des informations sur les distances interatomiques et les nombres de coordination.

6 La méthode de Monte-Carlo inverse (RMC)

L'obtention de l'information structurale à partir des fonctions de distribution de paires expérimentales pour un alliage liquide est généralement très difficile à cause du recouvrement des larges pics (surtout principaux) des fonctions de corrélation de paire car ces derniers sont larges. Ce problème est partiellement pallié grâce à l'emploi de méthodes de simulation qui permettent, dans certaines conditions, d'obtenir ces informations structurales pertinentes. C'est le cas de la méthode de Monte-Carlo inverse ("Reverse Monte-Carlo" en anglais, RMC), principalement élaborée par McGreevy et Pusztai (1988).

La méthode de Monte-Carlo inverse est un cas particulier de la méthode de simulation Monte-Carlo d'un système atomique. Elle emploie à la fois des séquences de nombres aléatoires et une « boîte » de simulation contenant des atomes autorisés à se déplacer selon des critères

spécifiques. Sa particularité réside dans le fait que cette méthode n'utilise que des données expérimentales, alors que la méthode Monte-Carlo sollicite le calcul de l'énergie d'un système. Le code RMC modifie la configuration atomique du système par des déplacements des atomes, jusqu'à l'obtention d'une configuration compatible avec l'ensemble de données expérimentales. Le critère d'acceptation de modification de la configuration réside dans la minimisation des écarts entre les données calculées et expérimentales McGreevy R.L (2001). C'est donc une technique d'ajustement de spectres. La méthode RMC s'est considérablement développée depuis une quinzaine d'années du fait de l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs et permet de visualiser la structure du système dans l'espace.

Principe de l'algorithme

La méthode de Monte-Carlo inverse est fondée sur la méthode de « Monte-Carlo Metropolis » N. Metropolis et al. (1953) dont la particularité est d'utiliser une chaîne de Markov. Chaque configuration ne dépend que de la précédente et est acceptée qu'avec une certaine probabilité. L'algorithme de Monte-Carlo inverse développé par McGreevy et al. (2001), McGreevy et al. (1992) et McGreevy et al (1995) est le suivant :

(1) Les N atomes sont placés dans une boîte cubique avec des conditions aux limites périodiques identiques à celles utilisées en dynamique moléculaire et qui sont clairement expliquées dans le paragraphe II.5.1.2 du second chapitre. Les dimensions de la boîte sont généralement fixées par le nombre d'atomes et la densité choisie le plus souvent à sa valeur expérimentale. Les positions initiales des atomes sont déterminées de manières arbitraires : soit aléatoire, soit provenant d'une structure cristalline ou des résultats d'un autre modèle ou encore d'une autre simulation (DM). L'ensemble des coordonnées des atomes, au sein de la boîte de dimensions fixées, constitue une configuration.

(2) Les fonctions de distribution de paires partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ sont calculées à partir de cette configuration :

$$g_{\alpha\beta}^{calc}(r) = \frac{dn_{\alpha\beta}^{calc}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_0 c_\beta} \quad (4.51)$$

ρ_0 est la densité atomique expérimentale en atomes par \AA^3 ; c_α la concentration de l'espèce α ; $dn_{\alpha\beta}^{calc}(r)$ est le nombre d'atomes β autour des atomes α , dans une couche sphérique

d'épaisseur $r+dr$, moyenné sur tous les atomes pris successivement comme origine. Le code RMC travaille sur des quantités discrétisées, les fonctions $g_{\alpha\beta}^{calc}(r)$ sont calculées de manière similaire à celle expliquée dans (2.61).

(3) Les facteurs de structure partiels $a_{\alpha\beta}^{calc}(q)$ de Faber-Ziman sont obtenus par transformée de Fourier des fonctions $g_{\alpha\beta}^{calc}(r)$ (relation 2.20), et le facteur de structure total de Faber-Ziman $S'_{calc}(q)$ est calculé (relation 2.23).

(4) Le « critère d'acceptation » de la $n^{ième}$ configuration est lié au calcul de grandeur χ^2 qui représente la somme pondérée des carrés des écarts entre les valeurs des facteurs de structure totaux : expérimental $S'^{exp}(q_i)$ et calculé $S'_n^{calc}(q_i)$:

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S'_n^{calc}(q_i) - S'^{exp}(q_i))^2}{\sigma^2(q_i)} . \quad (4.52)$$

Cette somme pondérée se fait sur les m points expérimentaux. La pondération est liée aux m grandeurs $\sigma(q_i)$ et représente l'incertitude expérimentale sur les m données. La valeur minimale de q_i est sensée être supérieure ou égale à $2\pi/L$ où L est la dimension minimale de la configuration (cela est dû à la transformée de Fourier dans le système de dimension finie).

(5) Un atome de la configuration n est soumis à un déplacement aléatoire (dont la valeur doit être supérieure à un minimum fixé dans les données d'entrée). Si après le déplacement, la distance séparant deux atomes est inférieure à une distance minimale prédéfinie (ou une distance de coupure ou « cut-off »), le déplacement est rejeté et un nouvel atome sera déplacé jusqu'à l'obtention de nouvelle configuration : $n+1$.

(6) Le code calcule les fonctions de distributions radiale partielles $g_{\alpha\beta_{n+1}}^{calc}(r)$ de la nouvelle configuration $n+1$, ainsi les nouveaux facteurs de structure partiels $S'_{\alpha\beta_{n+1}}^{calc}(q)$ et le nouveau facteur de structure total $S'_{n+1}^{calc}(q)$. Le critère d'acceptation χ^2 est alors :

$$\chi_{n+1}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S'_{n+1}^{calc}(q_i) - S'^{exp}(q_i))^2}{\sigma^2(q_i)} \quad (4.53)$$

(7) Si $\chi_{n+1}^2 < \chi_n^2$, le déplacement est accepté et la « nouvelle » configuration devient « l'ancienne » configuration à l'itération suivante. Si $\chi_{n+1}^2 > \chi_n^2$, le déplacement est accepté avec la probabilité $\exp\left[-\frac{1}{2}(\chi_n^2 - \chi_0^2)\right]$, sinon il est rejeté ainsi que la configuration correspondante.

(8) Le code RMC réitère la procédure à partir de l'étape 5.

Le code RMC a calculé, lors de son exécution, un nombre total de configurations. Au fur et à mesure que le nombre de configurations acceptées augmente, la quantité χ^2 correspondante diminue et atteint une valeur d'équilibre autour de laquelle elle fluctuera. La dernière configuration ainsi obtenue représente donc une structure tridimensionnelle qui est compatible avec les données expérimentales aux erreurs près.

Dans la présentation de l'algorithme, le choix d'ajustement sur le facteur de structure $S^{\text{exp}}(q)$ expérimental a été fait arbitrairement. Un autre choix consisterait à s'ajuster sur la fonction de distribution de paires expérimentales. La figure 4.11 illustre quelques étapes dans la modélisation RMC d'un système simple.

Dans la mesure du possible, il est préférable d'affiner directement les données expérimentales (le facteur de structure total), plutôt que des fonctions dérivées des données (les fonctions de distribution radiale partielles). L'alliage binaire voit sa structure complètement déterminée par trois FSP. La détermination de ces derniers par le code RMC est d'autant exacte que l'on dispose de données expérimentales indépendantes et différentes, jusqu'à trois pour un alliage.

L'algorithme du RMC présenté précédemment ajustera les trois structures partielles sur trois données expérimentales disponibles. Généralement, il est très difficile de disposer de trois expériences totalement indépendantes pour un alliage binaire. D'autre part, la détermination de la structure de l'alliage par le code RMC sur les données d'une expérience n'est pas toujours réaliste. Cette détermination est exacte avec un niveau de confiance de l'ordre 90% (Kaban et al., 2007) lorsque l'ajustement sur des données provenant de deux expériences aux contrastes très différents. C'est ce que nous avons appliqué à l'alliage liquide à seuil de miscibilité $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$. Pour réaliser les modélisations structurales, nous avons utilisé les programmes RMCA, développé par McGreevy et Mellergard. Ce dernier est mieux adapté à

l'ajustement sur des données expérimentales provenant des diffusions de neutrons et de rayons X. Ce qui est notre cas. Cette étude a fait l'objet d'une communication nationale et d'une publication dans un journal de premier rang qui figurent à la fin de ce chapitre. Nos résultats parachèvent l'étude structurale de cet alliage.

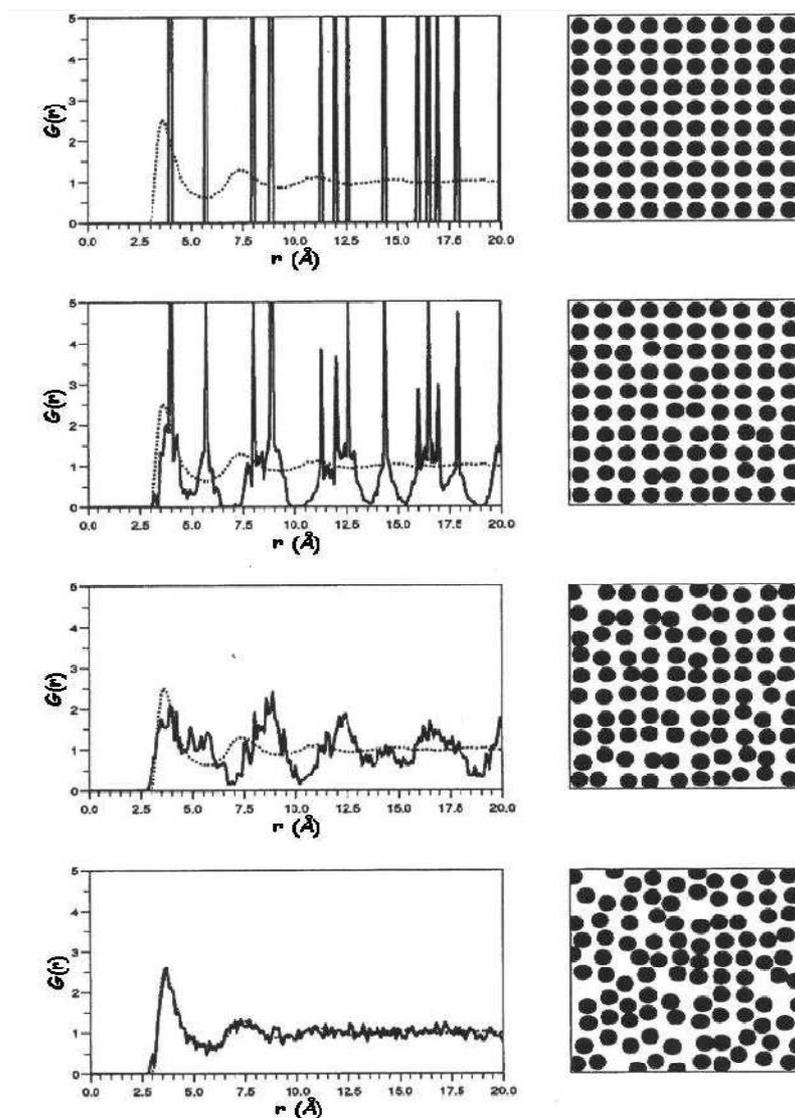


Figure 4.11 : Modélisation d'un système bidimensionnel par la méthode de Monte-Carlo inverse. L'ajustement de la fonction $g(r)$ expérimentale (en pointillés) par la fonction $g(r)$ calculée est représenté à gauche et les configurations correspondantes à droite.

7 Résultats

7.1 Alliage hétéro-coordonné Mn-Zn

Dans ce travail nous présentons brièvement les résultats concernant l'étude de la structure alliage liquide $Mn_{40}Zn_{60}$ dont les deux composants ont une haute tension du vapeur, ce qui

augmente la difficulté de l'étude expérimentale de cet alliage. Ce travail complète celui portant l'étude de la structure des alliages manganèse métaux polyvalents (antimoine, germanium, gallium). La structure a été mesurée par la diffraction de neutrons puis a été interprétée.

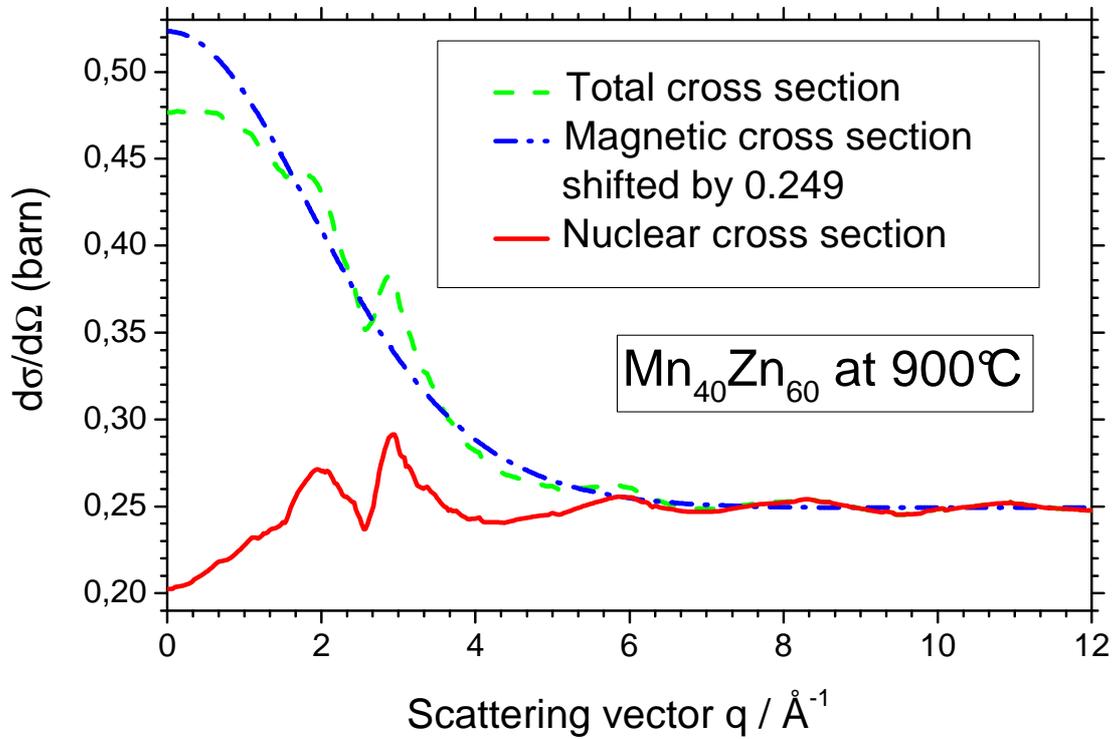


Figure 4.12 : Sections efficaces différentielles expérimentale totale (tirets), structurelle (ligne pleine) et magnétique (tirets et points) de l'alliage liquide $Mn_{40}Zn_{60}$.

Tout d'abord, il a fallu retirer la contribution $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Mag} = \frac{2}{3}S(S+1)r_0^2\left(\frac{g}{2}f_{Mag}(q)\right)^2$, définie à partir l'équation (4.41) due à la diffusion magnétique des ions manganèse (supposé être Mn^{2+} de spin $S=2.5$, de moment orbital $L=0$ et de moment total $J=2.5$). Le facteur de forme magnétique $f_M(q) = \bar{j}_0 \frac{g_S}{g} + (\bar{j}_0 + \bar{j}_2) \left(\frac{g - g_S}{g}\right)$, est ensuite calculé au moyen de valeurs tabulées figurant dans l'article. Nous avons constaté que la valeur du terme $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Mag}$ en $q = 0$ est de 1.7 barn . Cette valeur est bien supérieure à la valeur 0.284 barn . Il faut donc diminuer sa contribution tout d'abord en se rappelant que la contribution magnétique provient uniquement des ions manganèse de concentration $c_1 = 0.4$, puis comme ce n'est pas encore suffisant il a

fallu ajouter un facteur correctif $c_{eff} = 0.405$. Le facteur de structure corrigé est

$$S_{exp}(q) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} - c_{eff} c_1 \frac{d\sigma_{pMn}}{d\Omega} \right) / (c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2). \text{ Le terme } c_{eff} c_1 = 0.16 \text{ apparait alors comme}$$

une concentration effective des ions magnétique manganèse de spin $S=2.5$ dans l'alliage. Si maintenant nous supposons que la totalité des ions manganèse sont magnétiques alors ces derniers présentent un spin effectif S_{eff} vérifiant l'équation $S_{eff}(S_{eff} + 1) = c_{eff} S(S + 1)$. La valeur de S_{eff} est de l'ordre de 1.4 et par conséquent inférieure à 2.5.

Après la correction magnétique du manganèse, l'étude de l'ordre chimique de cet alliage est possible grâce à la longueur de la diffusion négative du manganèse. Cela permet d'estimer clairement les différentes contributions dans le facteur de structure total. L'interprétation de la structure atomique est faite au moyen de formalisme Bhatia-Thornton, qui permet de séparer les effets topologique $S_{NN}(q)$, de dimension $S_{NC}(q)$ et chimique $S_{CC}(q)$. Les données expérimentales mettent clairement en évidence que les ions du manganèse et les ions du zinc ont approximativement le même rayon dans l'alliage, ce qui nous permet de négliger la contribution de $S_{NC}(q)$. Nous avons remplacé, le facteur de la structure partiel de Bhatia-Thornton $S_{NN}(q)$ par une combinaison linéaire des facteurs de structure expérimentaux des composants purs de l'alliage (Figure 4.13). Dans le cadre de ces hypothèses, nous montrons clairement que cet alliage est hétéro-coordonné (figures 4.13 et 4.14).

Dans l'espace réciproque, l'hétéro-coordination apparaît par la présence du pic de $S_{CC}(q)/(c_1 c_2)$ situé à 1.95 \AA . Cette position n'est pas celle des pics principaux des facteurs de structure mais plutôt celle de leurs prépics d'hétéro-coordination. Dans l'espace réel l'hétéro-coordination apparaît via le rétrécissement du pic principale de la fonction totale de corrélation de paire $g_{exp}(r)$. Ce rétrécissement est dû la contribution négative de $g_{CC}(r)$ car $g_{CC}(r) \propto g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)$. La structure de cet alliage ne peut être interprétée par un modèle de sphère dure. Pour une explication complète, nous revoyons le lecteur à l'article joint en fin de ce chapitre.

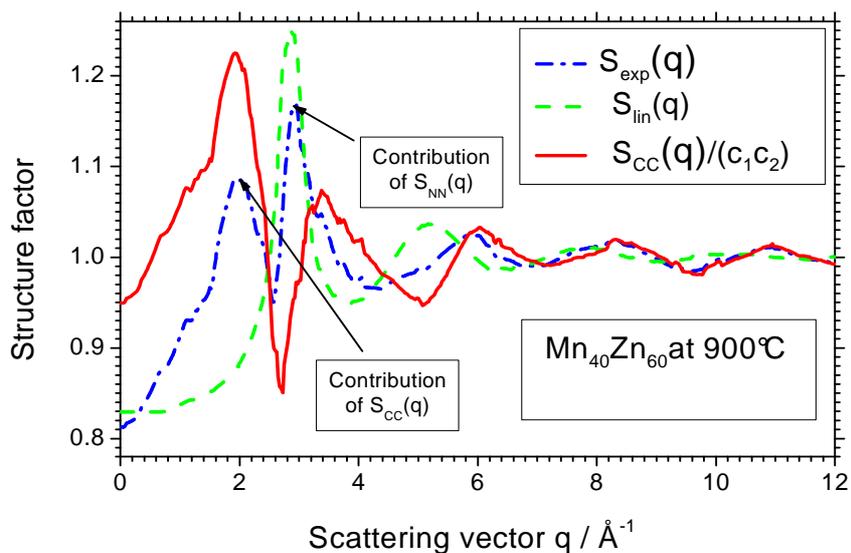


Figure 4.13 : Facteurs de structure totaux $S(q)$ de l'alliage liquide $Mn_{40}Zn_{60}$ obtenus à partir de l'expérience (tirets et points) et à partir de la combinaison linéaire des facteurs de structure expérimentaux des métaux purs. Facteur de structure partiel $S_{CC}(q)/(c_1c_2)$ extrait (ligne pleine).

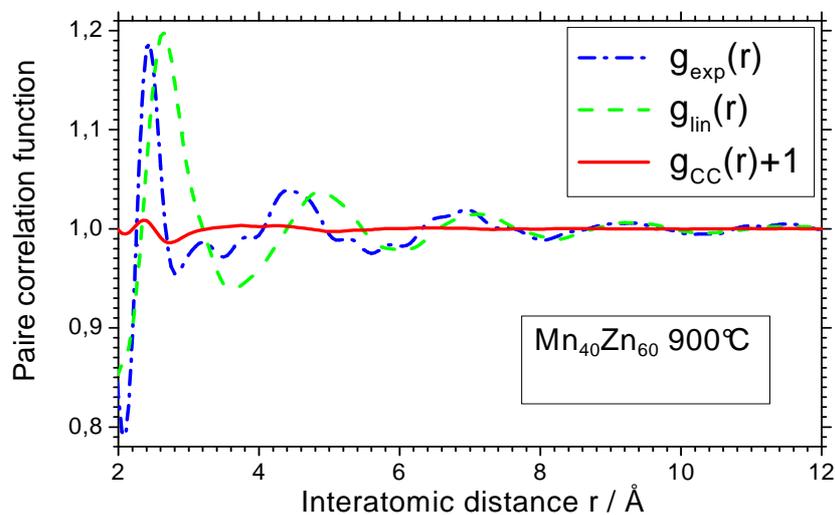


Figure 4.14 : Fonctions de corrélation de paires de l'alliage liquide $Mn_{40}Zn_{60}$ obtenues à partir de l'expérience (tirets et points) et à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure $S_{lin}(q)$, $g_{CC}(r)+1$ extraite (ligne pleine).

7.2 Alliage homo-coordonné Bi-Ga

L'étude de la ségrégation dans les alliages liquides a toujours présenté un intérêt pour la science des matériaux. L'étude des corrélations entre la structure locale, la thermodynamique et les propriétés transport électrique est essentielle. Il est connu que les dépendances en température de certaines propriétés physiques présentent un comportement spécifique à l'approche de la température critique T_C .

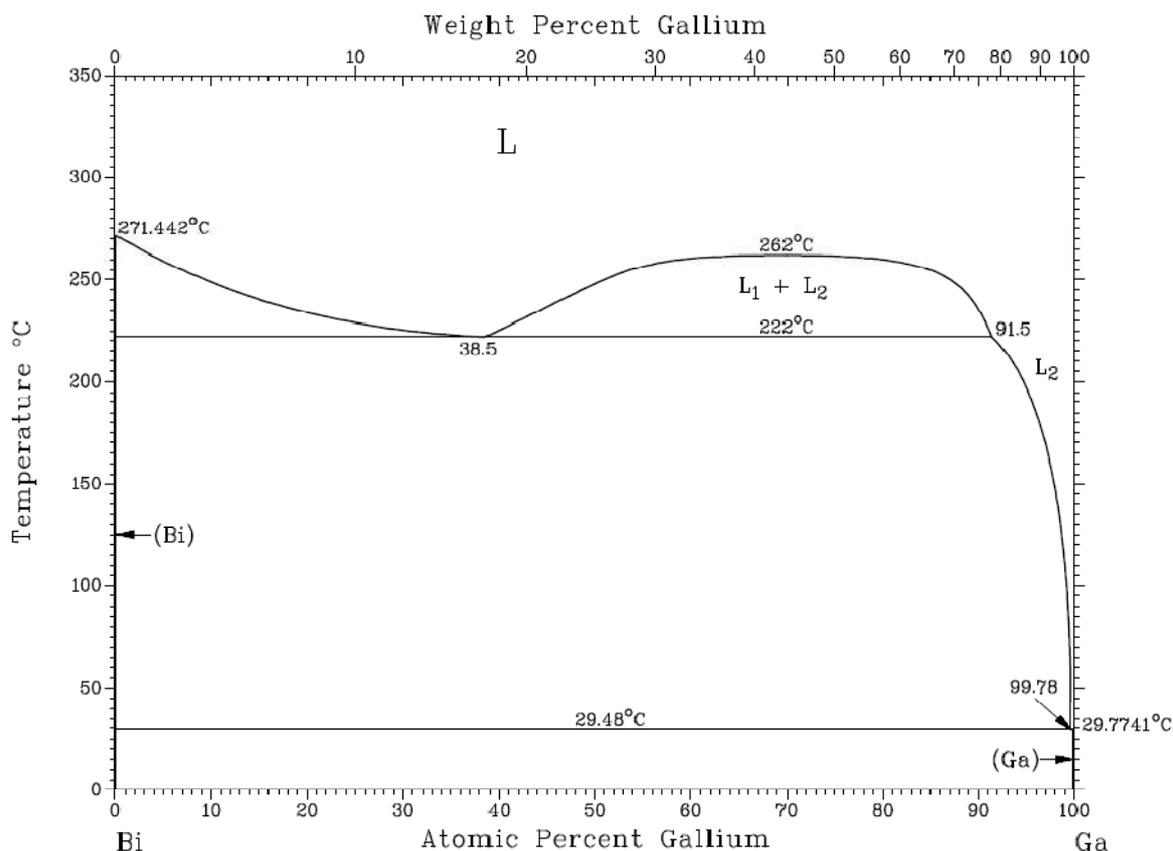


Figure 4.15 : *Diagramme de phase de l'alliage Bi-Ga (Massalski).*

La viscosité dynamique dévie considérablement du comportement de type Arrhenius dans une gamme de température de quelques degrés au-dessus de T_C comme, par exemple, pour un système du Bi-Ga liquide (Vollmann et Riedel, 1996). La diffraction aux petits angles sur ce type d'alliages met en évidence l'augmentation de l'intensité diffusée avec la diminution de la température jusqu'à la température critique (Wignall G D and Egelstaff P A, 1968) et (Halm. Th et al, 1999) [5,6]. Ces phénomènes critiques sont liés aux fluctuations de plus en plus importantes de la concentration dans l'alliage au voisinage de la température critique T_C . La détermination de la structure au voisinage du point critique est capitale, c'est pourquoi nous avons étudié la structure de l'alliage liquide $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ au-dessus et en-dessous de

température critique 262 °C. Pour cela nous avons associé des données à 265 °C de diffusion de rayons X et de neutrons et nous avons calculé la structure dans l'espace 3D par la méthode de simulation de Monte Carlo inverse (RMC).

Figure 3

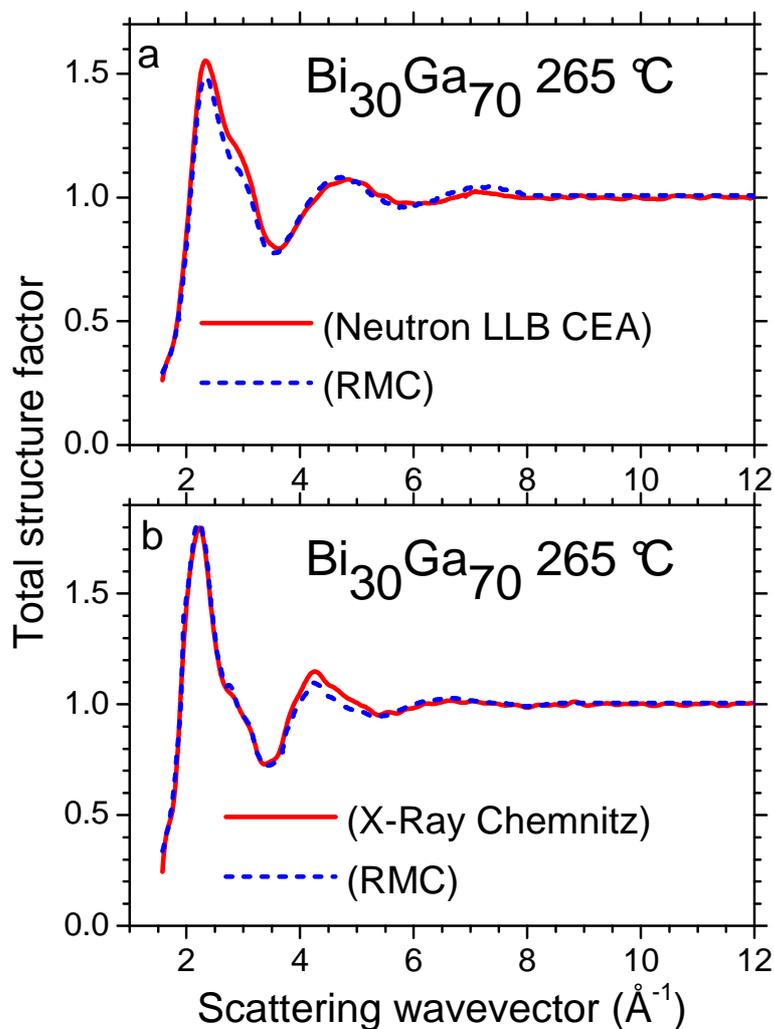


Figure 4.16 : Facteurs de structure totaux de Faber-Ziman $S'(q)$ expérimentaux et modélisés par le code RMC de l'alliage liquide $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ pour les neutrons (graphe du haut) pour les rayons X (graphe du bas).

La différence des profils des facteurs de structure sur la figure 4.16, obtenus par diffusions de neutrons et de rayons X, provient de la forte différence de contraste entre ces deux types de diffusion.

Les trois fonctions partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ de corrélation de paire calculées par le code RMC sont comparées aux fonctions de corrélation de paire des métaux purs de manière à interpréter l'ordre dans l'espace direct.

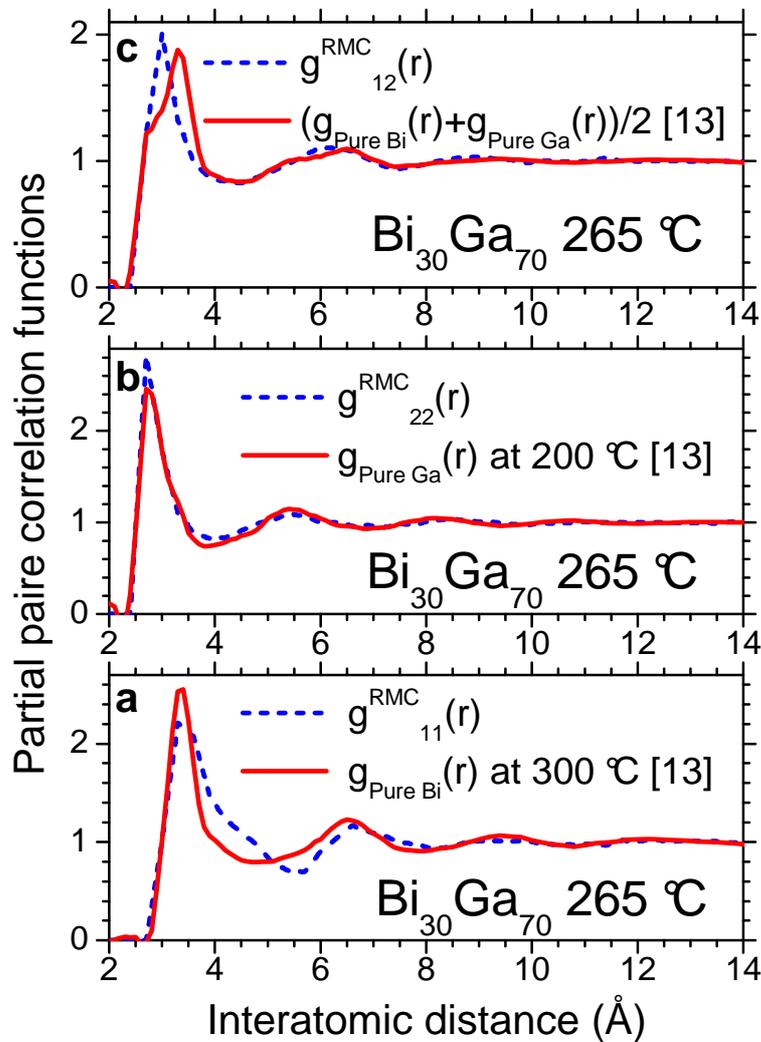


Figure 4.17 : Comparaison entre les fonctions partielles de corrélation de paires de l'alliage liquide $Bi_{30}Ga_{70}$ et des fonctions de corrélation de paire des métaux purs à partir ($1=Bi$ et $2=Ga$).

L'homo-coordination de cet alliage apparaît d'une part par une plus grande largeur de la fonction partielle bismuth-bismuth (figure 4.17.a). La coordinence en bismuth autour d'un bismuth est partiellement plus importante dans cet alliage. Et d'autre part, elle apparaît sur la position (figure 4.17.c) du pic principale la fonction $g_{BiGa}(r)$. Le pic principal est décalé vers la gauche et révèle une réduction du nombre de voisins d'espèces différentes.

Nous avons calculé les trois facteurs de structure partiel $a_{\alpha\beta}(q)$ de Faber-Ziman (FSP FZ) par transformée de Fourier des fonctions $g_{\alpha\beta}(r)$.

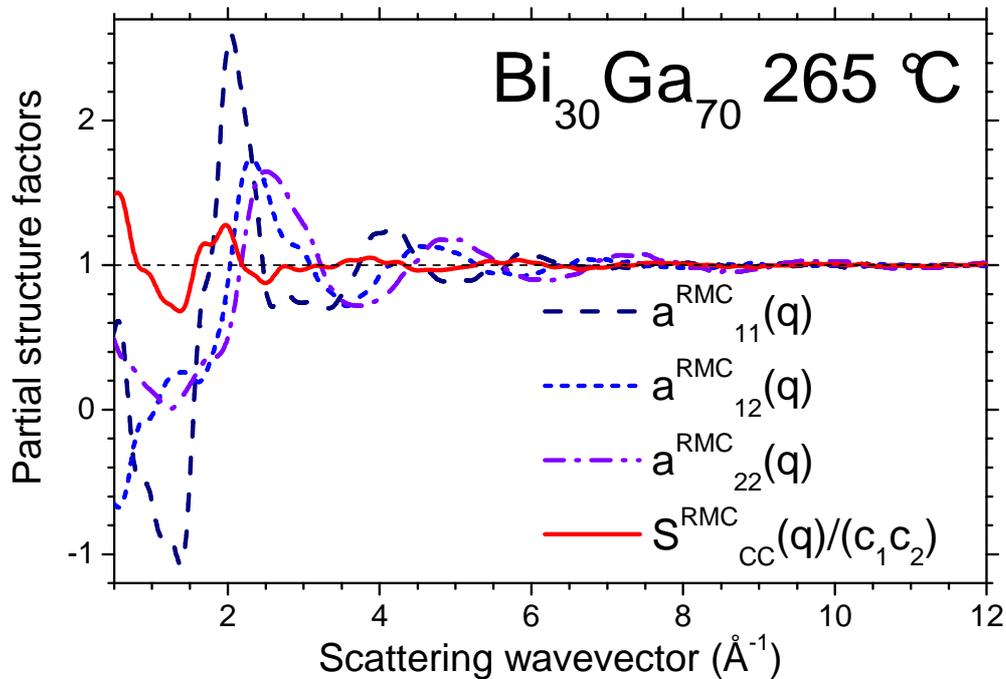


Figure 4.18 : Facteurs de structure partiels de Faber-Ziman $a_{\alpha\beta}(q)$ et de Bhatia-Thornton $S_{cc}(q)/(c_1c_2)$ modélisés par le code RMC pour l'alliage liquide $Bi_{30}Ga_{70}$ (1=Bi et 2=Ga).

Ici, l'homo-coordination apparaît clairement, aux faibles valeurs de q , par une remontée des FSP FZ des espèces identiques (11 et 22 sur la figure ci-dessus) et par la descente du FSP FZ entre espèces différentes (12 sur la figure ci-dessus). L'homo-coordination apparaît surtout par la remontée aux petits angles du facteur de structure $S_{cc}(q)/(c_1c_2)$ de Bhatia-Thornton qui le révélateur de l'ordre chimique.

De plus, nous avons mis en évidence l'effet de la température dans la ségrégation en-dessous de la température critique de l'alliage liquide $Bi_{30}Ga_{70}$ sous le point critique par une interprétation fine des spectres de diffraction en neutron à 240 °C et 230 °C dans la partie basse de l'échantillon. En effet, lors de l'expérience, il était possible au moyen d'une fenêtre d'irradier séparément les parties haute et basse de l'échantillon.

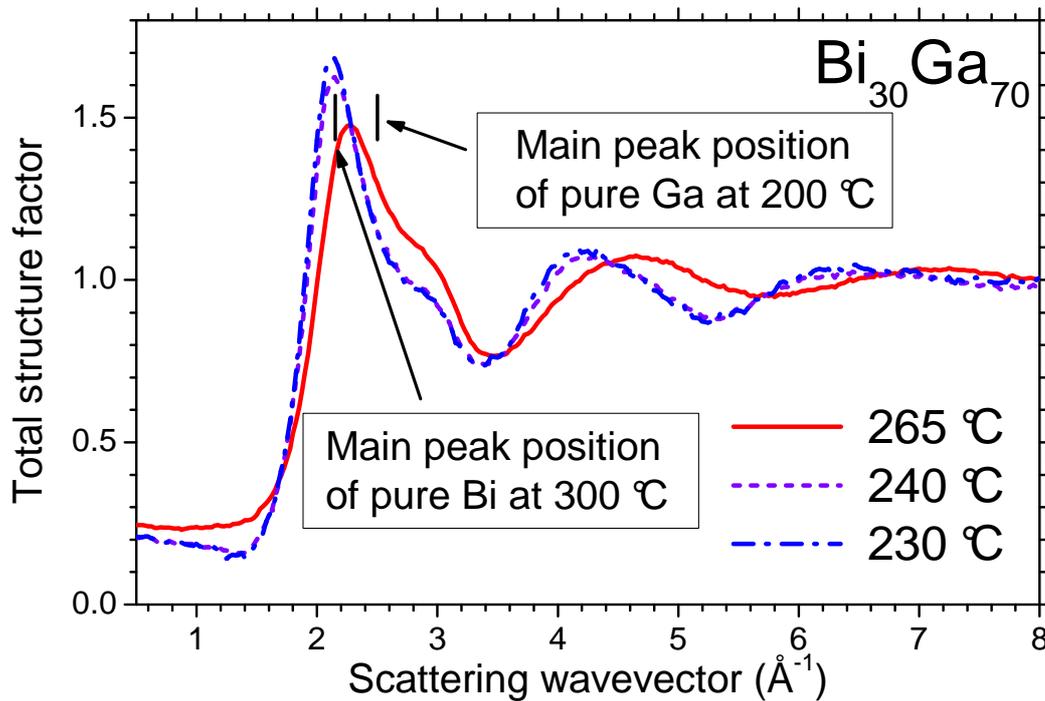


Figure 4.19 : Effet de la température sur la position des pics principaux des facteurs de structure totaux de Faber-Ziman $S'(q)$ expérimentaux (mesurés dans la partie basse de l'échantillon).

Sur la figure précédente on constate que lorsque la température diminue le pic principal du facteur de structure de l'alliage se déplace vers celui du facteur de structure du bismuth pur. En effet, lors de la ségrégation la partie basse s'enrichit de plus en plus par gravité en bismuth jusqu'à ce que sa concentration en bismuth atteigne la valeur de 0.615 qui correspond au point bas de la bimodal du diagramme de phase représenté figure 4.15. L'article complet est aussi joint en fin de ce chapitre.

Structure of $\text{Mn}_{40}\text{Zn}_{60}$ liquid alloy

D Es Sbihi, B Grosdidier and J G Gasser

Laboratoire de Physique des Milieux Denses,
Institut de Chimie Physique et Matériaux, Université Paul Verlaine - Metz.
1 Bd Arago 57078 METZ Cedex 3 France.

E-mail: grosdidi@univ-metz.fr

Abstract. In this work we present the structural study of the $\text{Mn}_{40}\text{Zn}_{60}$ liquid alloy, whose two components have a high vapour pressure. The structure has been measured by neutron diffraction. The investigation of the chemical order in this alloy was readily made possible. This is due to the manganese negative scattering length which allows a good contrast. A magnetic correction has been considered since manganese is paramagnetic in the liquid state. An “effective” spin is obtained and its value is discussed. The interpretation of the atomic structure is done in the frame of the Bhatia-Thornton formalism, $(S_{NN}(q), S_{NC}(q), S_{CC}(q))$ which allows to separate topological, size and chemical effects. It appears clearly that manganese ions and zinc ions have approximately the same radius in the alloy as $S_{NC}(q) \cong 0$. The Bhatia-Thornton number-number partial structure factor $S_{NN}(q)$ has been approximated by a linear combination of the experimental structure factors of the two alloy pure components. In the frame of this assumption, the Bhatia-Thornton concentration-concentration partial structure factor $S_{CC}(q)$ is obtained, and shows clearly that this alloy is hetero-coordinated. The hard sphere model cannot explain the structure of this alloy. Its behaviour is compared to other manganese-polyvalent alloys and the general trends are discussed.

Keys words: Liquid Alloys, Neutron Scattering, Short Range Order, Manganese, Zinc.

1. Introduction

In order to understand the physical properties of manganese alloys such as electrical properties, we present here structural results concerning the $\text{Mn}_{40}\text{Zn}_{60}$ liquid alloy. Manganese is one of scarce metals which possess a negative scattering length leading to a great contrast [1]. This latter aspect is crucial for the determination of chemical order in the alloy. The interpretation of the structure is done in the frame of the Bhatia-Thornton formalism [2] $(S_{NN}(q), S_{NC}(q)$ and $S_{CC}(q))$ which allow to separate topological, size and chemical effects. We measured by neutron diffraction the structure factor of $\text{Mn}_{40}\text{Zn}_{60}$ at 900°C on the two axis spectrometer 7C2 built on the hot source of the LLB¹'s Orphée reactor at Saclay. The two components of this alloy have a very high vapour pressure making the experiment readily difficult. A magnetic correction has been taken into account due to the fact that liquid manganese is paramagnetic. This correction allows calculating a value for the effective spin of

¹ Laboratoire commun (LLB) CEA-CNRS

manganese in the alloy. In ‘section 2’, we present the Bhatia-Thornton and the Faber-Ziman formalisms which are necessary to the study of this structure, the relations between the alloy total structure factor and the partial structure factors and the relations between partial structure factors $a_{ij}(q)$ and partial pair correlation functions $g_{ij}(r)$. The experimental set-up and the magnetic scattering correction method are described in ‘section 3’. In ‘section 4’, we show how we can obtain the partial structure factors ($S_{NN}(q), S_{NC}(q), S_{CC}(q)$) and their corresponding pair correlation functions. The Warren chemical short-range order parameter [3] and the degree of hetero-coordination are estimated and discussed in ‘section 5’ before drawing a general conclusion.

The total structure factor $S(q)$ of an alloy is related to three sets of partial structure factors: the Ashcroft- Langreth [4], the Faber-Ziman [5] and the Bhatia-Thornton [2] partial structure factors. The relations between them are given by Waseda [6]. In this work, we only use the Bhatia-Thornton and Faber-Ziman formalisms. The total structure factor is related to the Bhatia-Thornton partial structure factors $S_{NN}(q), S_{NC}(q)$ and $S_{CC}(q)$ by:

$$S(q) = w_{NN}S_{NN}(q) + w_{NC}S_{NC}(q) + w_{CC}S_{CC}(q) \quad (1)$$

where the weight factors are written versus the concentrations c_1, c_2 and the neutron scattering lengths b_1, b_2 by:

$$w_{NN} = \frac{(c_1 b_1 + c_2 b_2)^2}{c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2}, \quad w_{NC} = \frac{2(c_1 b_1 + c_2 b_2)(b_1 - b_2)}{c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2} \quad \text{and} \quad w_{CC} = \frac{(b_1 - b_2)^2}{c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2} \quad (2)$$

The Bhatia-Thornton partial structure factors have each a clear physical meaning. The partial structure factors $S_{NN}(q), S_{NC}(q)$ and $S_{CC}(q)$ indicate respectively the topological, the size and the chemical effects. They are expressed as functions of the Faber-Ziman partial structure factors $a_{ij}(q)$ ($i, j = 1, 2$) by:

$$S_{NN}(q) = c_1^2 a_{11}(q) + 2c_1 c_2 a_{12}(q) + c_2^2 a_{22}(q) \quad (3)$$

$$S_{NC}(q) = c_1 c_2 (c_1 (a_{11}(q) - a_{12}(q)) - c_2 (a_{22}(q) - a_{12}(q))) \quad (4)$$

$$S_{CC}(q) = c_1 c_2 (1 + c_1 c_2 (a_{11}(q) + a_{22}(q) - 2a_{12}(q))) \quad (5)$$

The Faber-Ziman partial structure factors $a_{ij}(q)$ are connected to the partial pair correlation functions $g_{ij}(r)$ by:

$$g_{ij}(r) - 1 = h_{ij}(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty q (a_{ij}(q) - 1) \sin(qr) dq \quad (6)$$

where ρ_0 is the average number density.

The fact that the Bhatia-Thornton partial structure factors have clear physical meanings allows putting forward several assumptions for the study of the manganese-zinc alloy. In case of hetero coordination, the chemical effect appears in the partial structure factors $a_{11}(q)$ and $a_{22}(q)$ by a positive prepeak and by a negative prepeak in $a_{12}(q)$. The prepeaks cancel in $S_{NN}(q)$ and in $S_{NC}(q)$ but are magnified in $S_{CC}(q)$. If the two species have very close sizes in the alloy then $S_{NC}(q)$ may be approximately zero. If the size of the components ions do not change in the alloy then it is possible to replace $S_{NN}(q)$ by a linear combination of the structure factors $S_1(q)$ and $S_2(q)$ of the two pure metals:

$$S_{NN}(q) \approx c_1 S_1(q) + c_2 S_2(q) \quad (7)$$

These different assumptions lead to consider that the chemical effect appears mainly in the partial structure factor $S_{CC}(q)$. The Fourier transform of $S_{CC}(q)/(c_1 c_2)$ is given by:

$$\frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r c_1 c_2} \int_0^\infty q \left(\frac{S_{CC}(q)}{c_1 c_2} - 1 \right) \sin(qr) dq = g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r) = \frac{g_{CC}(r)}{(c_1 c_2)^2} \quad (8)$$

The quantity $g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)$ is linked to the difference between the homo-coordination, characterized by $g_{11}(r) + g_{22}(r)$ and the hetero-coordination characterized by $2g_{12}(r)$ and indicates the nature of the chemical order in the first nearest neighbours shell. The respective coherent scattering lengths [7] of manganese and zinc are respectively equal to -3.73 fm and $+5.68 \text{ fm}$, the weights w_{NN} , w_{NC} and w_{CC} are respectively equal to 0.147 , 1.774 and 3.553 . The contrast is defined by the equation:

$$C = 1 - w_{NN} = c_1 c_2 w_{CC} \quad (9)$$

For the $\text{Mn}_{40}\text{Zn}_{60}$ alloy, it is equal to 0.86 and is close to its maximum value (*unity*). The study of the scarce alloys containing a metal with negative scattering length presents a very strong interest and has been used for liquid alloys with lithium [8]. The situation is more complicated for manganese, because manganese has also a magnetic scattering cross section.

3. Experimental set-up and corrections

A complete description of the 7C2 spectrometer can be found in reference [9]. We only recall the main characteristics. The neutron beam section is equal to 5.2 cm^2 . The scattering wave vector is in the range $0.3 - 16 \text{ \AA}^{-1}$, the experimental wavelength is $\lambda = 0.701 \text{ \AA}$. The angular resolution is equal to 0.2° . The number of detectors is 640 . The highest neutron flux value is $2 \cdot 10^7 \text{ neutrons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at $\lambda \cong 0.7 \text{ \AA}$. The different alloys have been elaborated with metals of purity close to 99.999% . The liquid alloy is put in an amorphous silica cell which is placed in a vacuum furnace up to a temperature of 900°C . The corrections for background, furnace, empty container effects, self-absorption, multiple scattering, inelastic scattering and incoherent scattering contributions are done following the procedure described elsewhere [10]. The quality of these corrections is estimated by using a vanadium rod, which presents the same geometric characteristics than the sample namely a cylinder with a height of 60 mm and a diameter of 8 mm . The result of these corrections is presented in 'figure 1'. The experimental

differential cross section $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ presents a characteristic shape of a magnetic scattering contribution

attributed to paramagnetic scattering from the manganese ions. Thus a magnetic correction must be done considered. It consists in a subtraction of the paramagnetic cross section given by the usual formula (7.33) of the reference [11]:

$$\frac{d\sigma_{pMn}}{d\Omega} = \frac{2\pi}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 \left(\frac{g}{2} f_M(q) \right)^2 \quad (10)$$

where the magnetic form factor for the unpaired electrons $f_M(q)$ may be written by the 'equation (7.28)' of the reference [11]:

$$f_M(q) = \bar{j}_0 \frac{g_s}{g} + (\bar{j}_0 + \bar{j}_2) \left(\frac{g - g_s}{g} \right) \quad (11)$$

The numbers g_s and g are the spin gyromagnetic ratio and the Landé splitting factor respectively. The \bar{j}_i functions are the radial integrals for the d electrons and are tabulated in reference [12] in an approximate form given by:

$$\bar{j}_i(s) = A \exp(-a s^2) + B \exp(-b s^2) + C \exp(-c s^2) + D \quad (12)$$

where $s = q/(4\pi)$. The parameters of $f_M(q)$ are those of the Mn^{2+} ion (spin momentum $S=2.5$, orbital momentum $L=0$ and total momentum $J=2.5$). We have:

for \bar{j}_0 : $A = 0.4220$, $a = 17.6840$, $B = 0.5948$, $b = 6.0050$, $C = 0.0043$, $c = -0.6090$, $D = -0.0219$,

for \bar{j}_2 : $A = 2.0515$, $a = 15.5561$, $B = 1.8841$, $b = 6.0625$, $C = 0.4787$, $c = 2.2323$, $D = 0.0027$.

With these numerical values $\frac{d\sigma_{pMn}}{d\Omega}$ is equal to 1.701 barn , which is very greater than 0.284 barn .

The magnetism of the alloy results from manganese. The quantity $\frac{d\sigma_{pMn}}{d\Omega}$ must be multiplied by the manganese atomic concentration c_1 and by a correction term c_{eff} . The corrected experimental structure factor $S_{exp}(q)$ is obtained by the formula:

$$S_{exp}(q) = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega} - c_{eff}c_1 \frac{d\sigma_{pMn}}{d\Omega}}{c_1b_1^2 + c_2b_2^2} \quad (13)$$

The value of c_{eff} is obtained by realizing the condition [6]:

$$\int_0^{q_{MAX}} q^2 (S_{exp}(q) - 1) dq = -2\pi^2 \rho w_{NN} \quad (14)$$

The result is 0.405 .

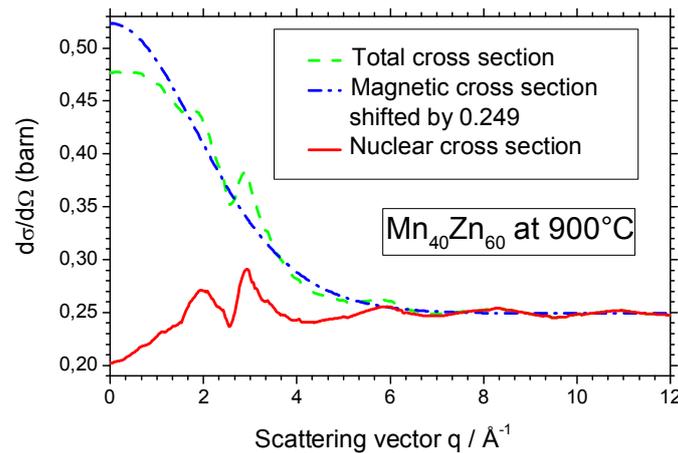


Figure 1. Experimental total (dashed line), nuclear (full line) and magnetic (dashed and dotted line) differential cross sections for the $Mn_{40}Zn_{60}$ at 900°C . The curves are extrapolated at low q values ($q \leq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$).

This value of c_{eff} gives a consistent value, close to zero, of the Fourier transform at $r=0$. Considering the magnetic correction, the total error on $S_{exp}(q)$ is estimated to be 10% for $0.8 < q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ and nearly 2% for $q > 5 \text{ \AA}^{-1}$. This comes from the q^2 term in 'equation (14)'. This leads to an estimated total error near 5% on the total pair correlation function $g(r)$. The magnetic correction affects the pair correlation function only between 0 and 1.8 \AA , thus it has no influence on the discussion about the atomic structure of this alloy. This correction allows us to calculate a mean effective spin of manganese ion in this liquid alloy by the relationship:

$$S_{eff}(S_{eff} + 1) = c_{eff} S(S + 1) \quad (15)$$

which leads to S_{eff} approximately equal to 1.4 ± 0.1 , due to Kondo effect [13]. This spin behaviour has even been observed by Simonet et al. [14] in Al-Pd-Mn liquid alloys. Their calculated spin values of manganese ions are comparable to ours (1.3 at 1180 K).

4. Results

The total experimental structure factor $S_{\text{exp}}(q)$ is displayed in ‘figure 2’. Two peaks can be clearly observed. The first one, located at 1.95 \AA^{-1} , may be assigned to $S_{\text{CC}}(q)$ and the second one, located at 2.95 \AA^{-1} , to $S_{\text{NN}}(q)$. The position of the second peak is very close of those of the pure components peaks.

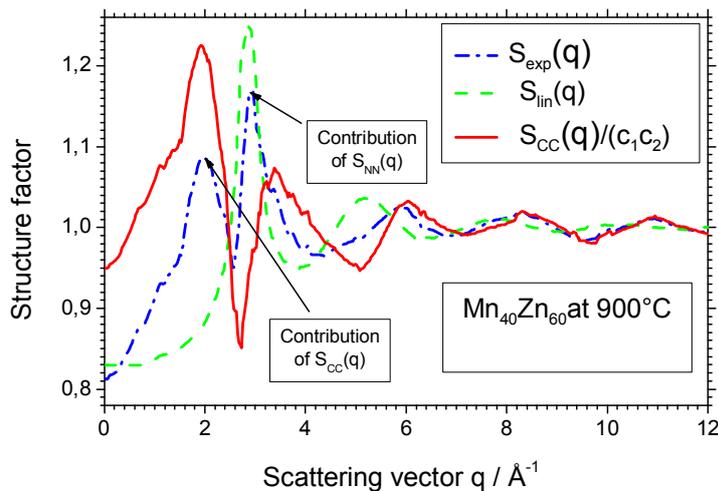


Figure 2. Experimental total structure factor $S_{\text{exp}}(q)$ (dashed and dotted line) obtained from the experiment. Linear combination (dashed line) of the pure metal experimental structure factors [6]. The full line corresponds to the reduced Bhatia Thornton ($S_{\text{CC}}(q)/(c_1c_2)$) partial structure factor for $Mn_{40}Zn_{60}$ at $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

These positions are given by Waseda [6]. The pure manganese and zinc experimental main peaks are respectively located at 2.85 \AA^{-1} and 2.90 \AA^{-1} . The narrowness of the second peak leads us to assume that the manganese ions and the zinc ions have very close size in the alloy ($S_{\text{NC}}(q) \approx 0$). ‘Figure 2’ shows also the structure $S_{\text{lin}}(q)$ of the alloy in the frame of the assumption: [$S_{\text{lin}}(q) = w_{\text{NN}}(S_{\text{NN}}(q) - 1) + 1$]. The quantity $S_{\text{CC}}(q)/(c_1c_2)$ is obtained from the experimental structure factor $S_{\text{exp}}(q)$ by the equation:

$$\frac{S_{\text{CC}}(q)}{c_1c_2} \approx \frac{1}{c_1c_2w_{\text{CC}}} [S_{\text{Exp}}(q) - w_{\text{NN}}(c_1S_1(q) + c_2S_2(q))] \quad (15)$$

and is also displayed in ‘figure 2’. The height of the main peak is equal to 1.25. It proves that this alloy is hetero-coordinated. We compare the experimental and hard sphere structure factors. For both metals, the hard sphere diameters σ_i in the alloy are taken to be those of pure metals σ_i , which have been deduced from the experimental packing fraction and from the experimental density. The packing fraction is given by Waseda [6] as a function of temperature: $\eta_i = A_i \exp(-B_iT)$, (the parameters A_i and B_i have been tabulated in ‘table 3-1’ of Waseda’s book). The density is compiled by Crawley [15] as a function of temperature under the form: $d_i = a_i - b_i(T - T_{Mi})$, T_{Mi} is the melting temperature of the i^{th} pure metal. The hard sphere diameters of pure manganese and zinc in the alloy are respectively:

$\sigma_{Mn} = 2.42 \text{ \AA}$, $\sigma_{Zn} = 2.40 \text{ \AA}$ at $900 \text{ }^\circ\text{C}$. The ‘‘hard sphere alloy’’ is quasi an ideal mixture which leads to $S_{CC}(q) \approx c_1 c_2$ for all q values. It will not be displayed. The peak of $S_{CC}(q)/(c_1 c_2)$ (height 1.25 at 1.85 \AA^{-1}) indicates a weak chemical interaction confirming that the hetero-coordination is less pronounced than in $Mn_{60}Sb_{40}$ (height 2.30 at 1.775 \AA^{-1}) [16] and $Mn_{69}Ge_{31}$ (height 2.00 at 1.95 \AA^{-1}) [17] liquid alloys. In ‘figure 3’, the pair correlation functions are shown. The function $g_{exp}(r)$ is obtained by Fourier transform of the experimental structure factor $S_{exp}(q)$. The function $g_{lin}(r) = w_{NV}(g_{NV}(r) - 1) + 1$ is obtained by Fourier transform of $(c_1 S_1(q) + c_2 S_2(q))$. The two curves are in phase for $r \geq 7.5 \text{ \AA}$. It confirms that the ions retain their size in the alloy.

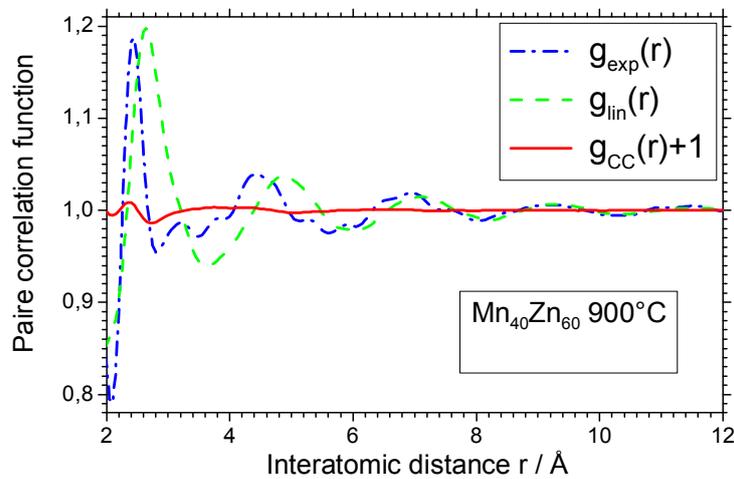


Figure 3. Pair correlation functions obtained from the experiment calculated for the $Mn_{40}Zn_{60}$ at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (corresponds to the figure 2 experimental structure factor with the same symbols).

In the real space, the effect of the chemical order is only located in the r range $2 < r < 6 \text{ \AA}$. In ‘figure 3’, the function $g_{CC}(r) + 1$ is also presented ($g_{CC}(r)$ is deduced from ‘equation (8)’). This function has been extracted from the alloy total pair correlation function $g_{exp}(r)$ and from the function $g_{lin}(r)$ by equation:

$$g_{CC}(r) \approx \frac{g_{exp}(r) - g_{lin}(r)}{w_{CC}} \quad (16)$$

This function indicates either the homo-coordination if it is positive or the hetero-coordination if it is negative in the first neighbours shell. The hetero-coordination appears weakly in the short interatomic distance range ($2.5, 3.2 \text{ \AA}$). Its minimum value is -0.063 at r equal 2.70 \AA . For $r \geq 6 \text{ \AA}$, the curve presents some very small oscillations. It is possible to consider, taking account the experimental error, that after this distance, the alloy is fully disordered. The estimated value of the Warren chemical short-range order parameter [1,3,18] (calculated, at the minimum of $g_{NV}(r)$ 3.6 \AA) is equal to -0.032 and the degree of hetero-coordination is approximately 5%. This value confirms the weak hetero-coordination of this alloy.

5. Discussion

The first peak of the experimental structure factor at 1.95 \AA^{-1} is a proof of a chemical order in this alloy. From the Sargent-Welch table of properties of the elements [20], the ionic character of this alloy is very small, only of 0.5%, with a difference of electronegativities of 0.1. A charge transfer between manganese to zinc leading to a variation of the hard sphere diameter is near of zero. This is firstly checked by the behaviour of the oscillations for $r \geq 7.5 \text{ \AA}$ and secondly checked by the Ben Abdellah's resistivity measurements [21] done in our laboratory for the, $Mn_{05}Zn_{95}$, $Mn_{10}Zn_{90}$, $Mn_{15}Zn_{85}$, $Mn_{20}Zn_{80}$ and $Mn_{30}Zn_{70}$ alloys at $850 \text{ }^\circ\text{C}$. These measurements allow us to estimate an extrapolated value ($115 \mu\Omega\text{-cm}$) of the resistivity for $Mn_{40}Zn_{60}$ at $850 \text{ }^\circ\text{C}$. This value is close to the interpolated ($103 \mu\Omega\text{-cm}$) value of the pure component resistivities. Furthermore, the value of the resistivity ρ corresponds to a metallic behaviour ($\rho < 330 \mu\Omega\text{-cm}$) following the criteria based on difference of the electron energy work functions ($\Delta\Phi < 1.2 \text{ eV}$) and developed by W van der Lugt and W Geertsma [22]. The difference of the work function of zinc and manganese [23] ($\Delta\Phi = \Phi_{Zn} - \Phi_{Mn} = 0.13 \text{ eV}$). The alloy does not present an ionic character corresponding to a much greater resistivity (like Li-Pb [24]). The weak chemical order is also checked by the fact that the structure factor $S_{CC}(q)/(c_1c_2)$ of this alloy is lower than the unity (0.81). The energy work function difference is greater than of substitution [1] liquid alloy Li-Ca ($\Delta\Phi = 0.03 \text{ eV}$ [23] with electro-negativities difference equal to zero [21]).

6. Conclusion

We have presented our experimental results of neutrons scattering on molten manganese-zinc alloy. The determination of the magnetic scattering cross section gives a magnetic effective spin of manganese (1.4) in the liquid alloy, very different from the theoretical one (≈ 2.5). We show that this alloy is weakly hetero-coordinated. The hard sphere model cannot explain this structure. An ionic character is excluded by the value of the resistivity [21] and by the behaviour of the total pair correlation function at large distances. Complementary X-ray measurements of the structure of this liquid alloy would support our conclusions.

Acknowledgements

We would like to thank Humbert J C for technical assistance in making the experimental cells used in this work and Ambroise J P of the Laboratoire Léon Brillouin (LLB) for his technical assistance during the neutrons experiment.

References

- [1] Chieux P and Ruppertsberg H 1980 *J. Physique Coll* **41** C8 145.
- [2] Bhatia A B and Thornton D E 1970 *Phys. Rev B* **2** 3004-12.
- [3] Warren B E, Averbach B L and Roberts B W 1951 *J. Appl. Phys* **22** 1493.
- [4] Ashcroft N W and Langreth D C 1967 *Phys. Rev* **156** 500.
- [5] Faber T E 1972 *An Introduction to the Theory of Liquid Metals* (Cambridge: the University Press).
- [6] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (New York: Mac-Graw Hill).
- [7] Sears V F 1984 *Thermal neutron Scattering Lengths* (Ltd report AECL-8490).
- [8] Albas B P et al 1984 *J. Phys. F. Met. Phys* **14** 1995.
- [9] Ambroise J P, Bellissent-Funel M C and Bellissent R 1984 *Revue Phys. Appl* 731.
- [10] Paalmam H H and Pings C J 1962 *J. Appl Phys* **33** 2635, Blech I A and Averbach B L 1965 *Phys. Rev. A* **137** 1113, Placzek G 1952 *Phys Rev.* **86** 377, Yarnell J L et al 1973 *Phys. Rev. A* **7** 213.
- [11] Lovesey S W 1984 *Polization Effects and Magnetic Scattering (Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter Vol 2)* (Oxford: Clarendon press).
- [12] Dianoux A J and Lander G 2002 *Neutron Data Booklet ILL Neutrons for Science* **32**.

- [13] Peters J J and Flynn C P 1972 *Phys. Re. B* **6** 3343.
- [14] Simonet V, Hippert F, Klein H, Audier M, Bellissent R, Fischer H, Murani A P and Boursier D 1998 *Phys. Rev B* **58** 6273.
- [15] Crawley A F 1974 *Int. Met. Rev* **19** 32.
- [16] Grosdidier B, Bos J L, Gasser J G and Bellissent R 2002 *Phys. Chem. Liq* **40(5)** 553-580.
- [17] Grosdidier B, Nigon M, Auchet J and Gasser J G 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **99** 312-314.
- [18] Ruppertsberg H and Egger H 1975 *J. Chem. Phys* **12** 4095.
- [20] Sargent-Welch scientific company, Catalog number S-18806.
- [21] Ben Abdellah A, Grosdidier B and Gasser J G 2007 To be published in *J. Non-Cryst. Solids*.
- [22] Vander Lugt W and Geertsma W 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **61-62** 18.
- [23] David R Lide 1992-93 *Handbook of chemistry and physic* ed 73 rd.
- [24] Nguyen V T and Enderby J E 1977 *Phil.Mag* **35** 1013.

Segregation and temperature effect on the atomic structure of Bi₃₀Ga₇₀ liquid alloy

D Es Sbihi¹, B Grosdidier¹, I Kaban², S Gruner², W Hoyer² and J-G Gasser¹

¹ Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Institut de Chimie Physique et Matériaux, Université Paul Verlaine—Metz, 1 Boulevard Arago 57078 Metz Cedex 3, France

² Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany

E-mail: grosdidi@univ-metz.fr

Received 24 February 2009, in final form 6 April 2009

Published 21 May 2009

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/21/245107

Abstract

We investigate the structure of liquid monotectic alloy Bi₃₀Ga₇₀ above and below the critical point. The three-dimensional structure at 265 °C is modelled by means of the reverse Monte Carlo simulation technique using neutron and x-ray diffraction experimental data. It is shown that atomic segregation on the short-range scale exists in the liquid Bi₃₀Ga₇₀ slightly above the critical temperature ($T_C = 262$ °C). We present also the structure factors of Bi₃₀Ga₇₀ liquid alloy under the critical point at 240 and 230 °C obtained with neutron diffraction to highlight the temperature effect in the atomic structure.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The study of segregation in liquid alloys (so-called monotectic alloys) has always been a subject of interest for physicists [1]. It is interesting to study the correlation between the local structure, thermodynamic [2] and electrical transport properties [3]. It is known that the temperature dependences of different physical properties exhibit a specific behaviour by approaching the critical temperature T_C . The dynamic viscosity significantly deviates from the Arrhenius type of behaviour in a temperature range of some kelvins above T_C as has been shown, for example, for a liquid Bi–Ga system by Vollmann and Riedel [4]. The small-angle diffraction experiments with monotectic alloys revealed a remarkable increase of the scattered intensity upon decreasing alloy temperature down to the critical point [5, 6]. These phenomena are related to the concentration fluctuations in the monotectic alloys near T_C .

Bhatia and Thornton [7] related the concentration–concentration structure factor at the low scattering angle limit with the Gibbs energy of the alloy and showed that the structure factor at zero scattering angle becomes infinity by demixing. Hoshino and Young [8] established that in the case of segregation in the binary alloy the maxima of the homonuclear partial pair correlation functions $g_{11}(r)$ and

$g_{22}(r)$ are higher than the maximum of the heteronuclear pair correlation function $g_{12}(r)$.

The Bi–Ga system is characterized by a liquid–liquid miscibility gap ranging from 38.5 to 91.5 at.% Ga at the monotectic temperature $T_M = 222$ °C [9]. The critical point is located at about 70 at.% Ga and the critical temperature is $T_C = 262$ °C.

Saito *et al* [10] studied liquid Bi₃₀Ga₇₀ alloys at 317 °C with the anomalous x-ray scattering method and determined partial structure factors. They found that the partial structure function for Bi–Bi pairs differs from the pure Bi case, while the partial structure function for Ga–Ga pairs was rather similar to that of pure Ga. In this paper we present a study of Bi₃₀Ga₇₀ liquid alloy using experimental neutron diffraction (ND) and x-ray diffraction (XRD) experiments and the reverse Monte Carlo (RMC) modelling technique, which enables us to obtain the three partial pair distribution functions and partial structure factors. These results are used to interpret the structure of the Bi₃₀Ga₇₀ liquid alloy above and below the demixing temperature. In reciprocal space, segregation in the sense of preferred homo-coordination becomes apparent as clearly shown by the Bhatia–Thornton partial functions and the Cargill–Spaepen short-range order parameter [11]. In real space, segregation is revealed by the Hoshino–Young criterion.

In section 2 we firstly recall the relations between the structure factor $a(q)$ and the pair correlation function $g(r)$ and

we give the criterion of segregation based on these quantities. In section 3 we recall the neutron and x-ray experimental setup, and our results are presented and discussed in section 4. Finally, a short conclusion is given.

2. Theoretical tools

2.1. Structure factors—pair correlation functions—segregation

In the Faber–Ziman (FZ) formalism [12, 13], the total structure factor $a^{\text{FZ}}(q)$ of a binary alloy is related to the partial structure factors $a_{ij}(q)$ by the relationship:

$$a^{\text{FZ}}(q) = w_{11}^K a_{11}(q) + 2w_{12}^K a_{12}(q) + w_{22}^K a_{22}(q). \quad (1)$$

Here q denotes the magnitude of the scattering vector $q = 4\pi \sin \Theta / \lambda$, where Θ is half the scattering angle and λ is the wavelength used in the scattering experiment. The weights w_{ij}^K in formula (1) are equal to:

$$w_{ij}^N = \frac{c_i c_j b_i b_j}{(c_1 b_1 + c_2 b_2)^2} \quad \text{for neutron scattering,} \quad (2a)$$

and

$$w_{ij}^X(q) = \frac{c_i c_j f_i(q) f_j(q)}{(c_1 f_1(q) + c_2 f_2(q))^2} \quad \text{for x-ray scattering,} \quad (2b)$$

respectively.

In the formulae (2) c_i , b_i and $f_i(q)$ are the concentration, the neutron scattering length ($b_{\text{Bi}} = 8.533$ fm and $b_{\text{Ga}} = 7.29$ fm [14]) and the q -dependent x-ray form factor ($f_{\text{Bi}}(q = 0) = 83$ e.u. and $f_{\text{Ga}}(q = 0) = 31$ e.u.) of the pure metal i , respectively.

The Faber–Ziman partial structure factors $a_{ij}(q)$ are linked to the partial pair correlation functions $g_{ij}(r)$ by:

$$g_{ij}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty q (a_{ij}(q) - 1) \sin(qr) dq, \quad (3)$$

or

$$a_{ij}(q) - 1 = \frac{4\pi \rho_0}{q} \int_0^\infty r (g_{ij}(r) - 1) \sin(qr) dr, \quad (4)$$

where ρ_0 is the average number density of the alloy.

In the Bhatia–Thornton formalism [7], the concentration–concentration correlation structure factor $S_{\text{CC}}(q)$ is an indicator of the chemical order and is related to the FZ partial structure factors by:

$$S_{\text{CC}}(q) = c_1 c_2 (1 + c_1 c_2 (a_{11}(q) + a_{22}(q) - 2a_{12}(q))). \quad (5)$$

Segregation in an alloy is displayed in increasing $S_{\text{CC}}(q)$ at low q values. Ruppertsberg and Knoll [15] investigated the phase separation in liquid Li–Na alloy experimentally by neutron scattering and showed that $S_{\text{CC}}(0) \rightarrow \infty$ on the spinodal curve.

The segregation is manifested also on the Faber–Ziman partial structure factors $a_{11}(q)$ and $a_{22}(q)$ which tend to plus infinity at $q = 0$ and the partial structure factor $a_{12}(q)$ which tends to minus infinity at $q = 0$. The expressions of the terms

$a_{11}(q = 0)$, $a_{22}(q = 0)$ and $a_{12}(q = 0)$ are given by Singh and Sommer [1].

The Fourier transform of $S_{\text{CC}}(q)/(c_1 c_2)$ is given by:

$$\frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r c_1 c_2} \int_0^\infty q \left(\frac{S_{\text{CC}}(q)}{c_1 c_2} - 1 \right) \sin(qr) dq = g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r). \quad (6)$$

The quantity $g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)$ is linked to the difference between the homo-coordination characterized by $g_{11}(r) + g_{22}(r)$ and the hetero-coordination characterized by $2g_{12}(r)$ and indicates the nature of the chemical order in the first nearest neighbours shell.

Details describing the technique of RMC modelling can be found in [16, 17]. The reliability of the modelled partial pair distribution functions and structure factors is high if the modelling is performed on at least two independent scattering experiments showing enough contrast [18, 19].

3. Experiments

3.1. Neutron scattering

The ND measurements have been performed with the 7C2 diffractometer at the LLB (CEA Saclay, France) described in detail in [20]. The neutron beam section is equal to 5×2 cm². The magnitude of the scattering vector is in the range from 0.3 to 16 Å⁻¹, the experimental wavelength $\lambda = 0.709$ Å. The angular resolution and the number of detector cells are equal to 0.2° and 640, respectively. The highest neutron flux value is approximately 2×10^7 neutrons cm⁻² s⁻¹ at the wavelength used.

The Bi₃₀Ga₇₀ alloy was prepared from Bi and Ga of purity 99.999%. The sample is put in the amorphous silica cell, which is placed in a special turning device inside the vacuum furnace that allows the homogenization of the liquid alloy. Furthermore, the vertically moving window placed on the neutron beam permits measurement of the liquid alloy structure in different parts of the sample, i.e. separate investigation of the two demixed liquid phases when the temperature is decreased below T_C .

The corrections of the scattering intensity for background, furnace, empty container effects, self-absorption, multiple scattering, inelastic scattering and incoherent scattering contributions are done following the procedures described elsewhere [21]. The quality of these corrections is estimated by using a vanadium rod, which presents the same geometric characteristics as the sample, namely a cylinder with a height of 60 mm and diameter of 8 mm.

3.2. X-ray scattering

The XRD measurements have been performed with the Θ – Θ high-temperature diffractometer at Chemnitz University of Technology (Chemnitz, Germany) described in [22]. The alloy is placed in a crucible of internal dimensions equal to 24 mm \times 39 mm \times 2 mm. The sample temperature is measured by a NiCr–Ni-thermocouple inserted into the crucible bottom. The temperature is kept constant within ± 1 K of the set point during the experiment. Before heating, the chamber with

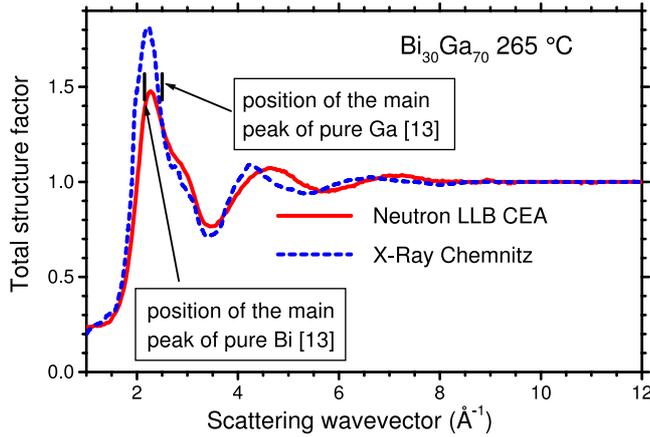


Figure 1. Total structure factors $a^{\text{Exp-N}}(q)$ and $a^{\text{Exp-X}}(q)$ obtained from neutron scattering (full line) and from x-ray diffraction (dashed line) for the $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy at 265 °C, respectively.

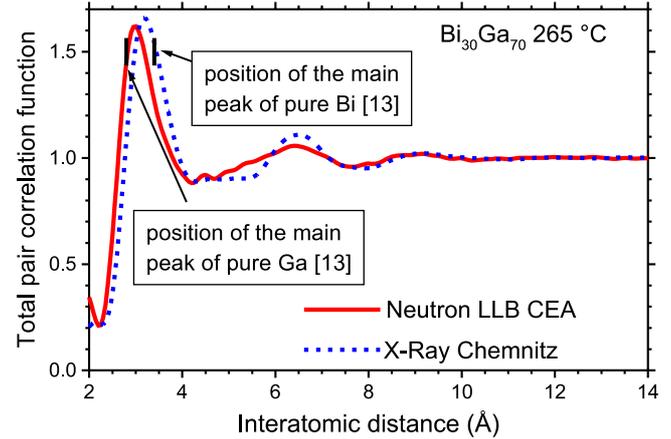


Figure 2. Experimental pair correlation functions $g^{\text{Exp-N}}(r)$ (full line) and $g^{\text{Exp-X}}(r)$ (dashed line) obtained by Fourier transformation from the respective structure factors $a^{\text{Exp-N}}(q)$ and $a^{\text{Exp-X}}(q)$ for the $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy at 265 °C.

the sample is evacuated to about 5×10^{-5} mbar and filled with a gas mixture of Ar–10% H_2 (vol%). To assure sample homogenization, the sample is heated up to 700 °C, kept for several hours at this temperature and then cooled slowly down to the experimental temperature.

Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.711 \text{ \AA}$) diffracted by the free sample surface is selected by a focusing graphite monochromator. The scattered intensity is measured with a scintillation detector with a pulse height analyser. The magnitude of the diffraction vector q ranged from about 0.7 to 12 \AA^{-1} . The intensity is recorded in steps of 0.05 \AA^{-1} for $q \leq 5 \text{ \AA}^{-1}$ and in steps of 0.1 \AA^{-1} for $q > 5 \text{ \AA}^{-1}$.

The x-ray scattering intensity from liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ measured in arbitrary units was converted into the Faber–Ziman structure factor using standard procedures as described in [22].

4. Results and discussion

The experimental FZ total neutron scattering structure factor $a^{\text{Exp-N}}(q)$ and the experimental FZ total x-ray scattering structure factor $a^{\text{Exp-X}}(q)$ for $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy at 265 °C are presented in figure 1. Their Fourier transforms $g^{\text{Exp-N}}(r)$ and $g^{\text{Exp-X}}(r)$ are presented in figure 2. For a comparison, the positions of the main peaks on the structure factor and the pair correlation function of pure bismuth at 300 °C [13] and Ga at 200 °C [13] are also shown in figures 1 and 2, respectively.

The experimental structure factors obtained with XRD and ND are significantly different due to the different contribution of Bi and Ga atoms to the total scattering functions. The weight factors w_{ij}^{N} and $w_{ij}^{\text{X}}(q = 0)$ for $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ composition calculated with equations (2a) and (2b) are presented in table 1. The contribution of mixed Bi–Ga pairs to the total diffraction curves is rather similar in both XRD and ND experiments. However, the contribution of Bi–Bi pairs to the total structure factor is about 2.5 times larger in the XRD as compared to the ND, while the contribution of Ga–Ga pairs to the XRD total structure factor is approximately half that with the neutron

Table 1. Weight factors for neutron and x-ray scattering. In the case of x-rays the values are calculated for $q = 0 \text{ \AA}^{-1}$.

Atom pair	w_{ij}^{N}	w_{ij}^{X}
Bi–Bi	0.112	0.285
Bi–Ga	0.222	0.249
Ga–Ga	0.444	0.217

diffraction. This is reflected in the shape of the experimental curves plotted in figure 1. The main peak of the XRD structure factor is more intense and shifted to lower q values due to a larger effect of Bi–Bi scattering as compared to ND. A characteristic feature of liquid Bi and Ga is the asymmetry of the first peak on their structure factors. Distinct shoulders on the right-hand side of the first peak are situated at $q = 2.85 \text{ \AA}^{-1}$ for liquid Bi and $q = 3.12 \text{ \AA}^{-1}$ for liquid Ga as determined by Waseda [13]. This feature is also present on the $a^{\text{Exp-X}}(q)$ and $a^{\text{Exp-N}}(q)$ for liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$. Due to the different contributions of Bi–Bi and Ga–Ga scattering to the XRD and ND total structure factors, the shoulder at about 2.8 \AA^{-1} is stronger on the x-ray curve, while the shoulder at somewhat higher q values is more pronounced on the $a(q)$ obtained with neutron diffraction. Similarly, in figure 2 we see that the main peak of $g^{\text{Exp-X}}(r)$ is closer to that of pure Bi, while the main peak of $g^{\text{Exp-N}}(r)$ is closer to that of pure Ga. The peculiar structure of liquid Bi and Ga as well as the nature of the shoulders on the first peak of their structure factors are beyond the subject of our investigation. These phenomena have been studied, for example, in [23–25].

It has been shown in [19] on the example of Cu_6Sn_5 liquid that reliable partial pair distribution functions and partial structure factors can be obtained with the help of RMC if the experimental XRD and ND total structure factors are modelled simultaneously. Remarkable contrast between the XRD and ND experimental functions for $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid (figure 1) enables plausible modelling of its structure in the present study.

The two experimental structure factors $a^{\text{Exp-N}}(q)$ and $a^{\text{Exp-X}}(q)$ and the nearest approach cut-off distances $r_{\text{Bi–Bi}}^{\text{min}} = 3.0 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi–Ga}}^{\text{min}} = 2.7 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ga–Ga}}^{\text{min}} = 2.5 \text{ \AA}$ are used as input

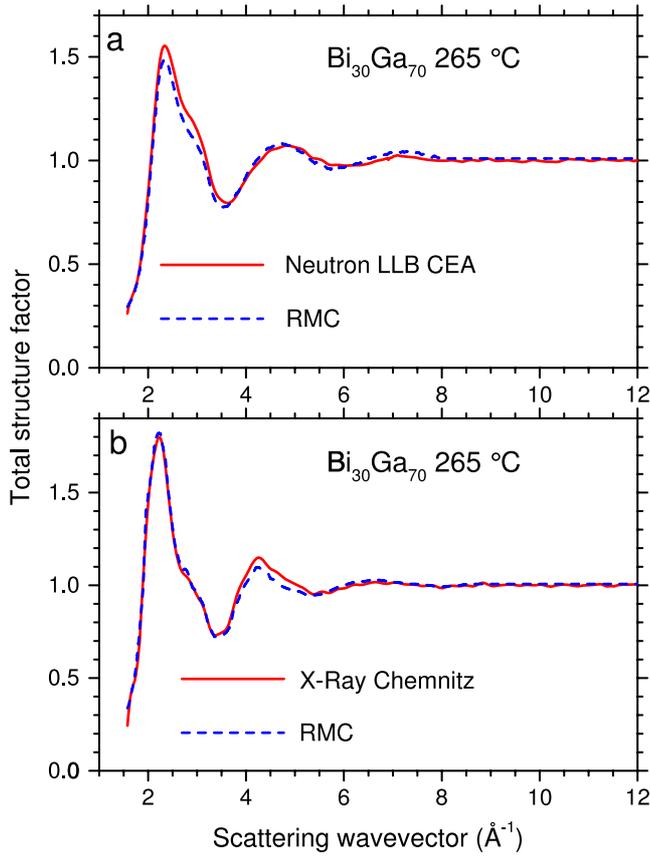


Figure 3. Experimental (*full line*) neutron scattering and x-ray diffraction structure factors for the $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy at 265°C compared to the RMC fits (*dashed line*) obtained by simultaneous simulation of the ND and XRD data.

data in the RMC simulations. The alloy number density is estimated to be $\rho_0 = 0.0409 \text{ \AA}^{-3}$, where the mean atomic volume of the alloy is calculated as a linear interpolation of the atomic volumes of pure components [26]. The RMC modelling process has been done with 3000 atoms in a box of 25 \AA side length. In figure 3, we compare the XRD and ND experimental structure factors for $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid with the RMC fits.

The three pair correlation functions $g_{ij}^{\text{RMC}}(r)$ corresponding to the final atomic configuration obtained with RMC are presented in figure 4 together with the function $g_{11}^{\text{RMC}}(r) + g_{22}^{\text{RMC}}(r) - 2g_{12}^{\text{RMC}}(r)$. It is clearly seen that the Hoshino and Young criterion [8] is checked. Furthermore, the $g_{11}^{\text{RMC}}(r) + g_{22}^{\text{RMC}}(r) - 2g_{12}^{\text{RMC}}(r)$ function is positive in the range $3.2\text{--}5.0 \text{ \AA}$, which reveals the trend to homo-coordination in the first neighbour shell.

The partial coordination numbers obtained from our pair correlation functions by integration from the left edge of the first peak up to the first minimum are listed in table 2. These numbers allowed us to calculate the Cargill–Spaepen short-range order parameter [11] given by:

$$\eta_{12} = \eta_{21} = \frac{N_{12}^1 \langle z \rangle}{c_2 z_1 z_2} - 1, \quad z_1 = N_{11}^1 + N_{12}^1, \\ z_2 = N_{22}^1 + N_{21}^1, \quad \langle z \rangle = c_1 z_1 + c_2 z_2. \quad (7)$$

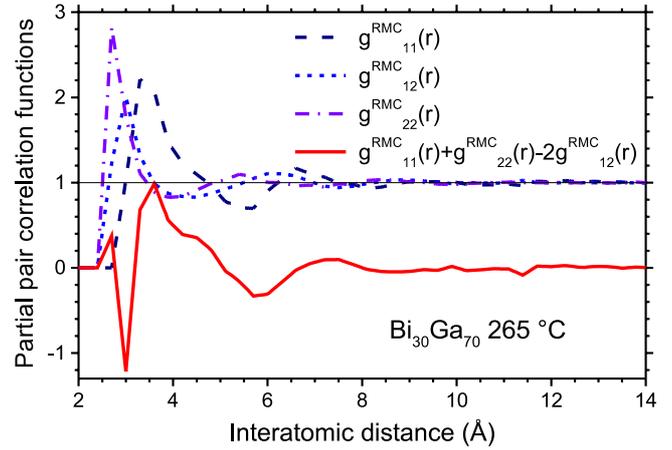


Figure 4. Partial pair correlation functions $g_{ij}^{\text{RMC}}(r)$ for $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy at 265°C obtained with RMC and the linear combination $g_{11}^{\text{RMC}}(r) + g_{22}^{\text{RMC}}(r) - 2g_{12}^{\text{RMC}}(r)$.

Table 2. Structural parameters of $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy at 265°C . r_{ij}^1 are the most probable interatomic distances; N_{ij}^1 are the first coordination numbers.

Coordination	r_{ij}^1 (Å)	N_{ij}^1
Bi–Bi	3.3	4.30
Bi–Ga	3.0	4.61
Ga–Bi	3.0	1.97
Ga–Ga	2.7	5.84

The resulting value of $\eta_{12} = 0.23$ for $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ clearly indicates the preference of homo-coordination.

In figure 5, we compare (i) Bi–Bi partial pair distribution function $g_{11}^{\text{RMC}}(r)$ of liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ at 265°C with the experimental pair distribution function of pure liquid bismuth at 300°C $g_{\text{Pure Bi}}^{\text{RMC}}(r)$, (ii) Ga–Ga partial pair distribution function $g_{22}^{\text{RMC}}(r)$ with the experimental pair distribution function of pure liquid gallium at 200°C and finally (iii) Bi–Ga partial pair distribution function $g_{12}^{\text{RMC}}(r)$ with the half sum ($\frac{g_{\text{Pure Bi}}^{\text{RMC}}(r) + g_{\text{Pure Ga}}^{\text{RMC}}(r)}{2}$) of the experimental pair distribution functions for the two pure metals. The crossed pair correlation function ($\frac{g_{\text{Pure Bi}}^{\text{RMC}}(r) + g_{\text{Pure Ga}}^{\text{RMC}}(r)}{2}$) corresponds to an alloy with statistical mutual distribution of the two atom types ($S_{\text{CC}}(q) = c_1 c_2$ from equations (5) and (6)). In figure 5(a), we see that the main peak of $g_{11}^{\text{RMC}}(r)$ is broader than that of $g_{\text{Pure Bi}}^{\text{RMC}}(r)$ and that the first minimum of $g_{11}^{\text{RMC}}(r)$ is located at $r = 5.70 \text{ \AA}$, whereas that of $g_{\text{Pure Bi}}^{\text{RMC}}(r)$ is located at $r = 4.75 \text{ \AA}$. In contrast, we observe in figure 5(b) that the partial pair correlation function $g_{22}^{\text{RMC}}(r)$ and the pair correlation function $g_{\text{Pure Ga}}^{\text{RMC}}(r)$ have very similar shapes. This indicates that the short-range order around gallium atoms in the liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ alloy is very close to that in pure liquid gallium. In figure 5(c), the main peak of $g_{12}^{\text{RMC}}(r)$ is located at $r = 3.00 \text{ \AA}$ whereas that of ($\frac{g_{\text{Pure Bi}}^{\text{RMC}}(r) + g_{\text{Pure Ga}}^{\text{RMC}}(r)}{2}$) is located at $r = 3.30 \text{ \AA}$ which leads to a reduction of in the number of the different species' neighbours because the minima of the two pair correlation functions are located at the same position $r = 4.40 \text{ \AA}$. On the other hand, the atomic arrangement around bismuth atoms in the liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ differs from that in liquid bismuth. These findings are similar to those obtained by Saito *et al* [10].

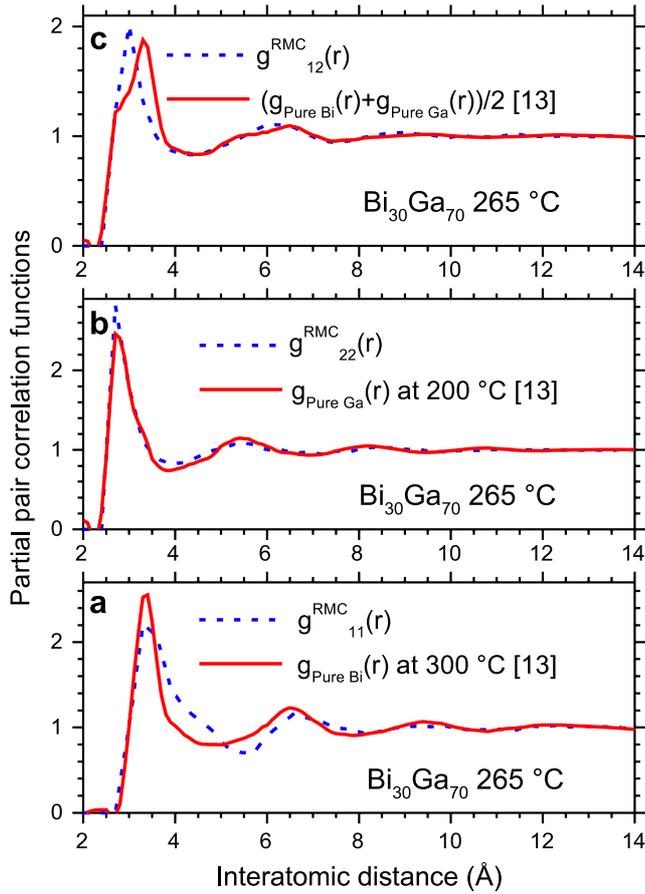


Figure 5. Comparison of the three modelled partial pair correlation functions $g_{ij}^{\text{RMC}}(r)$ (dashed lines) with the pure metal experimental pair correlation functions (full lines) [13]. (a) for Bi–Bi pairs and pure Bi, (b) for Ga–Ga pairs and pure Ga, (c) for Bi–Ga pairs and $(g_{\text{Pure Bi}}(r)+g_{\text{Pure Ga}}(r))/2$ function.

The results can be explained if the Bi–Ga phase diagram is considered. The composition of Ga-rich liquid at the monotectic temperature is $\text{Bi}_{8.5}\text{Ga}_{91.5}$, while the composition of Bi-rich liquid is $\text{Bi}_{61.5}\text{Ga}_{38.5}$ [9]. This means that in the case of micro-segregation near the critical temperature, the local order around Ga atoms can be expected to be closer to that in the liquid $\text{Bi}_{8.5}\text{Ga}_{91.5}$ alloy or pure gallium, while the short-range ordering around Bi atoms should be closer to that in the liquid $\text{Bi}_{61.5}\text{Ga}_{38.5}$ rather than that in pure liquid bismuth.

The trend to homo-coordination is also checked in reciprocal space by analysis of the partial structure factors $a_{ij}^{\text{RMC}}(q)$ calculated with equation (4). They are displayed along with the reduced Bhatia–Thornton partial structure factor $S_{\text{CC}}^{\text{RMC}}(q)/(c_1c_2)$ in figure 6. This figure shows clearly the increasing of the $a_{11}^{\text{RMC}}(q)$ and $a_{22}^{\text{RMC}}(q)$ and the decreasing of $a_{12}^{\text{RMC}}(q)$ for q between 0.4 and 1.4 \AA^{-1} . The increase of $S_{\text{CC}}(q)/(c_1c_2)$ is also seen at the same q range. The criteria of segregation cannot be obtained for $q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ because of limited size of the RMC simulation box: $q_{\text{min}} = 2\pi/(L/2) = 0.50 \text{ \AA}^{-1}$, where $L = 25 \text{ \AA}$ is the side length.

Finally, we present the results of temperature effects on the structure of $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy. Figure 7 exhibits the

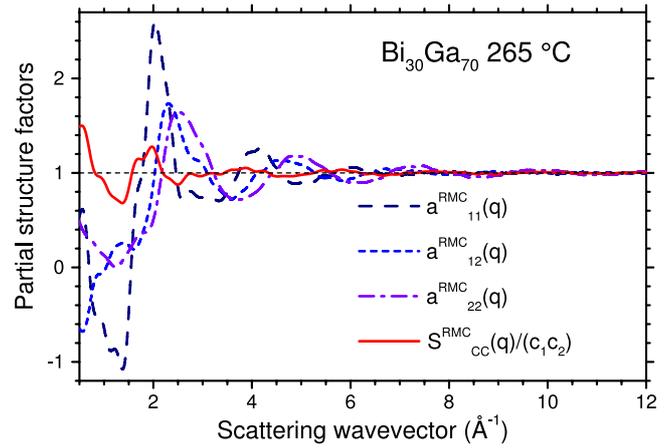


Figure 6. Partial structure factors $a_{ij}^{\text{RMC}}(q)$ obtained from the modelled $g_{ij}^{\text{RMC}}(r)$ by Fourier transform and reduced Bhatia–Thornton partial structure factor $S_{\text{CC}}^{\text{RMC}}(q)/(c_1c_2)$ for $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ liquid alloy at $265 \text{ }^\circ\text{C}$.

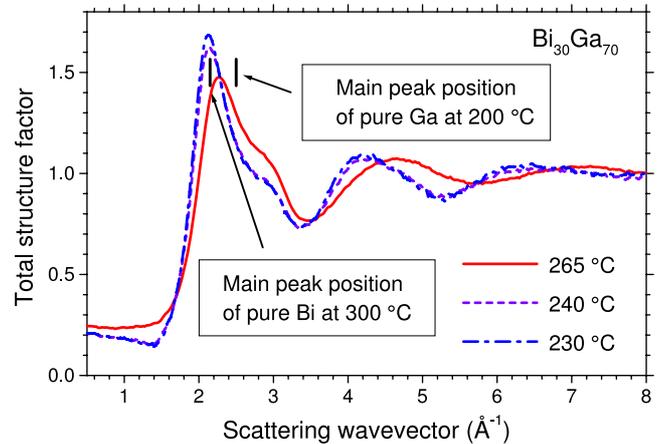


Figure 7. $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ total structure factors $a^{\text{N}}(q)$ obtained from neutron scattering above the critical temperature at $265 \text{ }^\circ\text{C}$ and below the critical temperature at 240 and $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

structure factors of liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ measured in the lower part of the sample, at a temperature of $265 \text{ }^\circ\text{C}$, which is slightly above the critical temperature $T_C = 262 \text{ }^\circ\text{C}$ and at temperatures of 240 and $230 \text{ }^\circ\text{C}$, i.e. below T_C . For a comparison, the positions of the main peaks on the experimental structure factors of pure liquid Bi and Ga are shown [13]. It appears clearly that when we reach the segregation region in the phase diagram, then there is a remarkable displacement of the main peak of the $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ structure factor towards that of pure bismuth, which indicates an increasing bismuth concentration in the lower part of the sample when the temperature decreases. The same behaviour is observed on the corresponding pair correlation functions presented in figure 8 together with the positions [13] of the main peaks of the pure metal pair correlation functions. The position of the first peak on the $g(r)$ for the liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ does not coincide with that of pure bismuth because the Bi-rich liquid still contains at least $38.5 \text{ at.}\% \text{ Ga}$ [9].

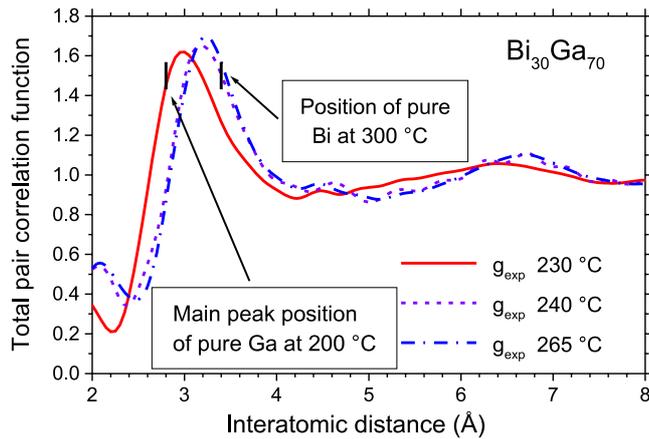


Figure 8. $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ total pair correlation function $g^N(r)$ above the critical temperature at 265 °C and below the critical temperature at 240 and 230 °C.

5. Conclusion

By analysis of the two independent scattering experiments and RMC modelled structure of liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$, we showed that atomic segregation in the alloy of critical concentration starts to develop in the single-phase liquid by approaching the critical point. This is manifested by the partial structure functions on the real space scale as well as in the reciprocal space. Various criteria of the segregation are fulfilled; in particular the negative Cargill–Spaepen short-range order parameter gives quantitative proof of homo-coordination. The short-range order around gallium atoms in the $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ alloy near the critical temperature is similar to that of pure liquid Ga. The atomic arrangement around bismuth atoms in liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ is suggested to be closer to that in liquid $\text{Bi}_{61.5}\text{Ga}_{38.5}$ than in pure bismuth. These similarities become more evident from the consideration of the structure of the Bi-rich separated phase in the liquid $\text{Bi}_{30}\text{Ga}_{70}$ alloy below the critical temperature.

References

- [1] Singh R N and Sommer F 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 57
- [2] Inui M and Takeda S 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **156–158** 153
- [3] Ginter G, Gasser J G and Kleim R 1986 *Phil. Mag. B* **54** 543
- [4] Vollmann J and Riedel D 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 6175
- [5] Wignall G D and Egelstaff P A 1968 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1** 1088
- [6] Halm Th, Nomssi Nzali J, Hoyer W and May R P 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 293
- [7] Bhatia A B and Thornton D E 1970 *Phys. Rev. B* **2** 3004
- [8] Hoshino K and Young W H 1986 *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** 1671
- [9] Massalski T B, Murray J L, Bennet K H and Baker H 1986 *Binary Alloy Phase Diagrams* vol 1 (Metals Park, OH: American Society for Metals)
- [10] Saito M, Park C, Sugiyama K and Waseda Y 1997 *J. Phys. Soc. Japan* **66** 3120
- [11] Cargill G S and Spaepen F 1981 *J. Non-Cryst. Solids* **43** 91
- [12] Faber T E 1972 *An Introduction to the Theory of Liquid Metals* (London: Cambridge University Press)
- [13] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (New York: McGraw-Hill)
- [14] Koester L and Yelon W B 1982 *Summary of Low Energy Neutron Scattering Lengths and Cross Sections* Netherlands Research Foundation
- [15] Ruppertsberg H and Knoll W 1977 *Z. Naturf. a* **32** 1374
- [16] McGreevy R L and Pusztai L 1988 *Mol. Simul.* **1** 359
- [17] McGreevy R L and Pusztai L 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** R877
- [18] Gruner S, Akinlade O and Hoyer W 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 4773
- [19] Kaban I, Gruner S, Hoyer W, Jóvári P, Delaplane R G and Wannberg A 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3027
- [20] Ambroise J P, Bellissent-Funel M C and Bellissent R 1984 *Rev. Phys. Appl.* **19** 731
- [21] Paalmam H H and Pings C J 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 2635
Blech I A and Averbach B L 1965 *Phys. Rev. A* **137** 1113
Placzek G 1952 *Phys. Rev.* **86** 377
Yarnell J L et al 1973 *Phys. Rev. A* **7** 2130
- [22] Kaban I, Hoyer W, Il'inskii A, Slukhovskii O and Slyusarenko S 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **331** 254
- [23] Zhou X-W, Jin Z-Z and Shang Y-J 1987 *Phys. Status Solidi b* **139** 365
- [24] Tsay S-F and Wang S 1994 *Phys. Rev. B* **50** 108
- [25] Tsai K H, Wu T-M, Tsay S-F and Yang T-J 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 205141
- [26] Crawley A F 1974 *Int. Met. Rev.* **19** 32

Conclusion

Dans ce chapitre expérimental, nous avons vu comment le facteur de structure peut être déterminé au moyen des expériences de diffusion. Nous avons fait une présentation des méthodes de corrections nécessaires au passage du spectre brut au facteur de structure. Toutes ces corrections font appel à des notions physiques importantes qui sortent du domaine exclusif des métaux liquides. Nous insistons encore sur le fait que le facteur de structure de l'alliage s'écrit en fonction de trois facteurs de structure partiels et peut être défini dans deux formalismes différents (le formalisme AL ou BT et le formalisme FZ). Les deux formalismes ont été individuellement utilisés, de façon optimale, dans l'étude des alliages. Ainsi, les interprétations physiques dans le formalisme AL ou BT ont permis, grâce à une seule expérience de diffusion de neutrons, de mettre en évidence l'hétéro-coordination dans l'alliage Mn-Zn. L'association des facteurs de structure, définis dans le formalisme de FZ, obtenus au moyen des rayons X et au moyen des neutrons avec le code RMC a permis de visualiser précisément les effets de l'homo-coordination de l'alliage homo-coordonné Bi-Ga lorsque l'on s'approche de la température critique. Ainsi ce chapitre constitue, à lui seul, un ensemble de notions et de résultats.

Bibliographie :

- Ambroise J.P. and Bellissent R., dans *Position sensitive detection of thermal neutrons* Ed. Ambroise J. P., Bellissent-Funel M. C. and Bellissent R., *Revue Phys. Appl.* (1984), **19**, 731
- Bacon G. E., *Neutron Diffraction.* , (1975) Oxford Clarendon Press
- Balyuzi H. H. M., *Acta Cryst.* (1975) **A31**, 600
- Barnes A. C., Lague S. B., Salmon P. S. and Fischer H. E., *J. Phys. Condens. Matter* (1997).**9**, 6159
- Bellissent R., Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (1981)
- Blech I.A. and Averbach B.L., *Physical Review. A* (1965) **137**, 1113
- Chieux P., *J. Mol. Struct.* (1993) **296**,177
- Dianoux A. J., Lander G., *Neutron Data Booklet*, ILL Neutrons for Science, 32 (2002)
- Dove M. T., Tucker M. G., and Keen D. A., *European Journal of Mineralogy.* (2002) **14**, 331
- Grosdidier B., Bos. J. L., Gasser J. G. and Bellissent R., *Phys. Chem. Liq* (2002) **40**, 553
- Grosdidier B., HDR, Université Paul Verlaine de Metz (2008)
- Grosdidier B., Nigon M., Auchet J. and Gasser J. G., *J. Non-Cryst. Solids* (2002) **99**, 312
- Halm Th., Nomssi Nzali. J., Hoyer W. and May R. P., *J. Non-Cryst. Solids* (1999) **293**, 250
- Henke B. L., Gullikson E. M., and Davis J. C., *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, (1993) **54**, 181
- Ingrid Petri, Philip S. Salmon and Henry E. Fischer., *Phys. Rev. Lett* (2000) **84**, 2413
- Ji-Chen Li, N. Cowlam and F. He Fenglai., *Phys. Chem. Liq.* (1988) **18**, 31
- Kaban I., Gruner S., Hoyer W., Jovari P., Delaplane R. G and Wannberg A., *J. Non-Cryst Solids.* (2007) **533**,3027
- Lovesey S. W., *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Volume 1, Clarendon press - Oxford (1984)
- Maret M., Pasturel A., Senillou C., Dubois J. M. and Chieux P., *J. Phys.(Paris)* (1989) **50**, 295
- McGreevy R.L. and Pusztai L., *Molecular Simulation.* (1988) **1**, 359
- McGreevy R. L. and Howe M. A., *Annual Reviews of Materials Science.* (1992). **22**, 217
- McGreevy R. L. and Mellergard A., *RMCA program*, <ftp://studsvik.uu.se/pub>
- McGreevy R.L. and Mellergard A., *RMCPow program*, <ftp://studsvik.uu.se/pub>
- McGreevy R.L., *Journal of Physics : Condensed Matter*, (2001) **13**, 877
- McGreevy R.L., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* (1995) **354**, 1
- Metropolis N, Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. and Teller E., *J. Phys.*

- Chem. (1953) **21**,1087
- Paalmam H. H. and Pings C. J., J. Appl Phys. (1962) **33**, 2635
- Placzek G., Phys. Rev. (1952) **86**, 377
- P. Convert B. Forsythe, *Position-sensitive detection of thermal neutrons*, Academic, Press-London (1983)
- Sasaki S., KEK S Report 88-14 (1989)
- Sears V. F. Neutron News. (1992) **3**, 26
- Suck J. B., Raoux D., Chieux P. and Riekel C., *Methods in the determination of partial structure factors*, (1993) Éds World Scientific, Singapore
- Vollmann J and Riedel D J. Phys.: Condens. Matter. (1996) **8**,6175
- Waasmaier D. and Kirfel A., Acta Cryst. (1995) **A51**, 416
- Wagner C. J., J. Non-Cryst. Solids. (1994) **179**, 84
- Warren B. E. and Mozzi R. L., Acta Cryst. **21** (1966), 459
- Waseda Y., *Novel application of anomalous (resonance) x-ray scattering for structural characterization of disordered materials.*, (Springer-Verlag, Berlin, 1984),Lecture Notes in Physics 204
- Wignall G D and Egelstaff P A., J. Phys. C: Solid State Phys. (1968) **1**, 1088
- Yarnell J. L., Katz M. J., Wenzel R. G and Koenig S. H., Phys. Rev. A(1973) **7**, 2130

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons utilisé dans ce travail des méthodes numériques et expérimentales pour la détermination de la structure des métaux polyvalents et de leurs alliages. Nous avons emprunté, à notre connaissance, pour la première fois le pseudo-potentiel local de Shaw qui a permis l'obtention de très bons résultats, en particulier pour les métaux trivalents (Al, Ga, In et Tl), ainsi que l'étain et le cadmium qui étaient, tous, jusqu'alors très difficiles à modéliser. Nous avons aussi étudié les éléments lourds (Pb et Bi). Pour le bismuth, nous avons tenu compte de la présence du gap dans sa densité d'état électronique dans le choix de la valence qui prend alors la valeur 3 au lieu de 5 habituellement utilisée, et qui correspond uniquement aux électrons p. Nos résultats obtenus pour le bismuth, sont excellents et ont fait l'objet d'une publication. Après avoir testé la fiabilité du modèle de Shaw local dans la modélisation de la structure des métaux polyvalents, nous avons étudié la possibilité de transférabilité de ce dernier aux alliages liquides dont les données expérimentales sont disponibles. Les résultats s'avèrent être excellents pour l'alliage Bi-Pb et très bons pour les alliages Pb-Sn et Ga-Pb vues les difficultés rencontrées par les autres auteurs (Hafner Jank) dans le calcul de la structure de l'étain, du gallium et du bismuth purs.

Le fait d'avoir obtenu d'une part de très bons résultats pour les métaux polyvalents avec le même pseudo-potentiel (Shaw local) et la même fonction diélectrique (Ichimaru-Utsumi) et d'autre part la très bonne transférabilité de ce modèle de potentiel des métaux purs à l'alliage, nous ouvre un vaste champ d'application dans l'étude de la structure des alliages binaires, ternaires... Nos perspectives immédiates portent sur l'étude détaillée des alliages liquides à seuil de miscibilité et à base d'aluminium (Al-X, X = Cd, In, Pb, Bi) dont les calculs de simulation de leur structure nécessitent un temps très long (un million d'itérations) du fait de leur instabilité. Nos autres perspectives concernent l'étude structurale et thermodynamique des alliages ayant des applications industrielles.

En ce qui concerne la deuxième partie de ce travail, nous avons déterminé par diffusion neutronique la structure des alliages Mn-Zn et Bi-Ga. Les études de ces deux alliages ont été réalisées dans les différents formalismes. La mesure du facteur de structure de l'alliage liquide Mn-Zn est délicate car ses deux composants ont des tensions de vapeur très élevées. Malgré cette difficulté, nous avons montré l'existence d'une légère hétéro-coordination dans l'alliage Mn-Zn. En ce qui concerne la structure de l'alliage Bi-Ga, grâce à l'association des résultats des expériences de diffraction de rayons X, de diffusion neutrons et l'utilisation du

Conclusion générale

code RMC, nous avons précisément vu les effets de la tendance à la démixtion sur les fonctions de corrélation de paires et facteurs de structure partiels. Nos résultats ont été obtenus avec très haut niveau de confiance. De plus, ils confirment l'importance de la méthode RMC pour remplacer une expérience de diffusion manquante et nécessaire à l'étude complète de l'alliage. Dans le cadre de nos futures recherches, nous souhaiterions utiliser l'association neutrons, rayons X et RMC afin d'étudier la structure des alliages à base de manganèse ou l'alliage Ga-Pb. Les mesures de diffractions en rayons X sur les alliages à base de manganèse devraient se faire au synchrotron d'Hambourg sous des échantillons fermés.

