



HAL
open science

Contribution à l'étude de la structure et de la thermodynamique des métaux liquides par la théorie des équations intégrales

Noël Jakse

► To cite this version:

Noël Jakse. Contribution à l'étude de la structure et de la thermodynamique des métaux liquides par la théorie des équations intégrales. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université Paul Verlaine - Metz, 1993. Français. NNT : 1993METZ030S . tel-01775489

HAL Id: tel-01775489

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775489v1>

Submitted on 24 Apr 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>

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité :
Génie Physique et Mécanique

présentée par

Noël JAKSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

EXCLU DU PRET

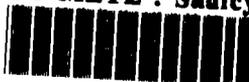
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE
LA STRUCTURE ET DE LA THERMODYNAMIQUE
DES MÉTAUX LIQUIDES PAR LA THÉORIE
DES ÉQUATIONS INTÉGRALES

Soutenu le vendredi 1er octobre 1993

devant le jury composé de :

MM.	M. GERL	Président et rapporteur
	M. SILBERT	rapporteur
	A. PASTUREL	
	C. TAVARD	
	J.L. BRETONNET	Directeur de thèse

BU METZ : Saulcy



0400093883

A Christine,

EXCLU DU
PRÊT

à mes Parents,

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
- METZ

N° inv	19930945
Cote	S/M3 93/30
Loc	Magasin

à Bruno.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, en premier lieu, Monsieur Jean-Louis Bretonnet, mon directeur de thèse, qui m'a guidé, tout au long de ce travail, d'une façon que j'ai particulièrement appréciée.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Jean-Georges Gasser, le Directeur, et à toute l'équipe du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, pour leur accueil et leur disponibilité. Depuis mon arrivée, ils m'ont témoigné toute leur sympathie et m'ont encouragé.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs Maurice Gerl, Alain Pasturel, Moises Silbert qui ont accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail, et particulièrement à Monsieur Claude Tavard qui m'a suivi durant le D.E.A.. Il a montré à bien des occasions sa bienveillance à mon égard.

Je pense à Jean Vinckel, Jean-François Wax et Alain Guillaume. Ils ont partagé, pendant ce travail, mes journées au laboratoire qui auraient été bien moins animées sans leur présence. Sans oublier Danièle Fristot et Myriam Roeth.

Je dois également remercier Laurent Lang, à la gentillesse imperturbable. Ses excellents conseils en informatique m'ont fait gagner un temps précieux.

Comment pourrais-je oublier mon ami Jérôme Schwindling. Depuis le lycée et le cercle d'échecs, où nous avons passé de très bons moments, nous sommes restés proches et il m'a soutenu sans cesse.

Enfin, je tiens à exprimer une pensée profonde à l'égard de mes parents et de mon frère Bruno. Mais, certainement, mon sentiment le plus fort va à Christine, ma femme, omniprésente dans mes pensées.

La liste n° 5, six maillots, six caleçons et six mouchoirs, a toujours intrigué les chercheurs et fondamentalement pour la totale absence de chaussettes.

Woody ALLEN, *Getting even*,
New York, Random House, 1966,
"The Metterling List", p. 8.

Table des matières

INTRODUCTION	1
1 THEORIE DES LIQUIDES DENSES A L'EQUILIBRE	4
1.1 Introduction	4
1.2 Thermodynamique des liquides	6
1.2.1 Fonctions de distribution	6
1.2.2 Physique statistique et thermodynamique	10
1.3 Forces d'interactions	13
1.3.1 Potentiel de paire	13
1.3.2 Modèles des liquides	15
1.4 Structure des liquides : équations intégrales	16
1.4.1 Relation d'Ornstein-Zernike	16
1.4.2 Equations intégrales standard	19
1.5 Résolution numérique	23
1.5.1 La méthode LMV	23
1.5.2 Problèmes numériques	28
2 EQUATIONS INTEGRALES AUTO-COHERENTES	36

2.1	Introduction	36
2.2	Equations intégrales de mélanges	39
2.2.1	Introduction	39
2.2.2	Fonction d'interpolation	42
2.2.3	Application au potentiel de Lennard-Jones	43
2.3	Equations intégrales étendues	48
2.3.1	Introduction	48
2.3.2	Choix de la fonction bridge	50
2.4	Conclusion	54
3	THEORIE ELECTRONIQUE DES METAUX	60
3.1	Introduction	60
3.2	Théorie généralisée des pseudopotentiels	63
3.3	Traitement des électrons d	68
3.3.1	Energie de la bande d	68
3.3.2	Modèle de Bretonnet-Silbert	71
3.3.3	Factorisation des éléments de matrices	74
3.4	Perturbation au premier ordre : écrantage	75
3.4.1	Fonction diélectrique	75
3.4.2	Application à la théorie des pseudopotentiels	77
3.5	Perturbation au deuxième ordre : énergie totale	79
3.5.1	Evaluation de l'énergie totale	79
3.5.2	Energie dépendante de la structure	83
3.5.3	Energie indépendante de la structure	84
3.5.4	Potentiel effectif interionique	85
3.6	Thermodynamique des métaux liquides	89
3.6.1	Energie totale	89

3.6.2	Pression du viriel	90
3.6.3	Compressibilité isotherme	91
4	THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURE DES METAUX	93
4.1	Introduction	93
4.2	Influence du potentiel effectif sur la structure de Na et Li	95
4.3	Structure du rubidium et du césium au voisinage du point critique	101
4.4	Thermodynamique et structure des métaux alcalins	105
4.4.1	Procédure	105
4.4.2	Résultats et discussion	106
4.5	Thermodynamique et structure des métaux de transition de la série 3d	117
4.5.1	Procédure	117
4.5.2	Résultats et discussion	117
	CONCLUSION	127
	BIBLIOGRAPHIE	130

INTRODUCTION

Ce travail a été effectué dans le groupe des liquides métalliques du laboratoire de physique des liquides et des interfaces. Il s'inscrit dans un thème de recherche consacré à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques des métaux et alliages liquides.

Ashcroft et Hensel, dans leurs remarques de cloture de la huitième conférence sur les métaux liquides et amorphes (LAM8) [114], soulignent que ce thème de recherche suscite un intérêt grandissant et qu'il s'étend, peu à peu, à des domaines connexes comme les quasi-cristaux, les clusters et les transitions de phases. Ils mettent l'accent aussi sur l'importance des progrès réalisés depuis les années 70, période à laquelle la physique des métaux liquides n'en était qu'à ses balbutiements. D'une part, des techniques expérimentales nouvelles permettent de faire des investigations jusqu'alors impossible, notamment lorsque le système étudié est placé dans des conditions de pression et de température extrêmes, par exemple au voisinage du point critique. D'autre part, d'un point de vue théorique, les progrès sont nombreux. L'un des plus frappants est la mise au point des méthodes de simulation comme celle de Monte Carlo ou celle de dynamique moléculaire dont l'utilisation est facilitée par des moyens informatiques de plus en plus puissants. Elles permettent d'accéder au comportement intime de la matière tant et si bien qu'elles sont considérées comme ayant valeur d'expériences lorsque les interactions du système étudié ont été définies ou déterminées de la façon la plus réaliste possible.

Un métal liquide est vu comme étant un mélange de deux systèmes. L'un est constitué par le gaz électronique, l'autre par une collection d'ions plongés dans ce gaz d'électrons de conduction garantissant la neutralité de l'ensemble. Le problème fondamental, pour déterminer la structure et les grandeurs thermodynamiques d'un liquide métallique, est de déterminer la distribution des ions compte tenu de leurs interactions mutuelles. Ces

interactions dépendent fortement du couplage entre les systèmes électronique et ionique, qui forment le métal.

La voie traditionnelle pour construire un potentiel effectif $u(r)$, qui traduit l'interaction de paires entres ions, consiste à utiliser la théorie des pseudopotentiels dans laquelle on considère les électrons de conduction comme étant presque libres ; c'est-à-dire que le pseudopotentiel, qui représente l'interaction entre un ion et un électron, est faible, ce qui permet d'employer la théorie des perturbations de la mécanique quantique.

La distribution des ions est représentée par la fonction de distribution radiale $g(r)$, grandeur essentielle dans la théorie des liquides. Outre les méthodes de simulation, la méthode semi-analytique la plus puissante, pour calculer $g(r)$ à partir de $u(r)$, est celle des équations intégrales. Cette théorie, qui est apparue il y a environ trente ans, s'est considérablement améliorée depuis une dizaine d'année et a atteint, à l'heure actuelle, un degré de précision impressionnant. De plus, l'apparition d'algorithmes de résolution efficaces a rendu cette méthode fiable et peu consommatrice en temps de calcul, permettant ainsi de faire des études systématiques, le cas échéant.

Dans un métal liquide, les grandeurs thermodynamiques sont intimement liées à la structure. En effet, on peut calculer la compressibilité isotherme χ_T par la voie du viriel en fonction de $u(r)$ et de $g(r)$, mais on peut également aboutir à χ_T en prenant la limite en zéro du facteur de structure $S(q)$ qui est la transformée Fourier de $g(r)$. Cependant, les résultats obtenus par ces deux voies sont généralement différents ce qui traduit certaines incohérences. De ce fait, thermodynamique et structure sont souvent étudiées de façon séparée. L'objectif de ce travail est de décrire simultanément la structure et les propriétés thermodynamiques des métaux liquides dans le sens où le calcul d'une même grandeur, la compressibilité isotherme en l'occurrence, donnera un résultat identique par les deux voies indépendantes citées ci-dessus. Les différentes quantités, l'énergie totale d'un côté, le facteur de structure de l'autre, dont elle découle, pourront être avantageusement comparées avec l'expérience. A cette fin, nous utilisons la méthode des pseudopotentiels et les équations intégrales en essayant de réduire les incohérences thermodynamiques et électroniques inhérentes à ces théories approximatives. Cette procédure est appliquée, d'une part, à tous les métaux alcalins et, d'autre part, à la série 3d des métaux de transi-

tion, ces derniers ayant été peu étudiés dans la phase liquide. De plus, nous tirons parti de pseudopotentiels locaux très récents qui ont montré leur efficacité sur les séries de métaux pour lesquelles ils ont été élaborés.

Nous avons choisi de développer le travail de la façon suivante.

Le premier chapitre donne, tout d'abord, les éléments principaux de la théorie des liquides denses à l'équilibre qui permet de définir la fonction de distribution radiale $g(r)$. Puis, on présente la méthode du développement fonctionnel de Percus [81] qui conduit aux approximations usuelles reliant $u(r)$ à $g(r)$. Ainsi la méthode des équations intégrales consiste à combiner l'une de ces approximations à la relation exacte d'Ornstein-Zernike [78] pour former un système permettant de calculer $g(r)$. Enfin, on décrit l'une des méthodes de résolution numérique des équations intégrales parmi les plus efficaces.

Dans le deuxième chapitre, nous introduisons des équations intégrales plus élaborées, dites auto-cohérentes. Leur étude détaillée est entreprise dans le cadre d'un liquide dont les interactions sont modélisées par un potentiel de Lennard-Jones.

La théorie généralisées des pseudopotentiels pour les métaux de transition est exposé dans le troisième chapitre. Elle permet de construire l'expression de l'énergie totale sous la forme d'un terme ne dépendant que du volume du métal et d'une somme de potentiels de paire. De cette énergie on déduit les expressions de la pression et de la compressibilité isotherme. Dans le formalisme employé, les métaux alcalins ont été traités comme un cas particulier des métaux de transition.

Enfin, le chapitre quatre, qui se décompose en deux parties, présente les résultats obtenus. Dans un premier temps, nous étudions, à l'aide des équations intégrales définies au chapitre un, l'influence des différentes parties du potentiel effectif du lithium et du sodium au voisinage du point de fusion et du rubidium et du césium au voisinage du point critique, là où est observée une transition métal-isolant. Finalement, une étude détaillée des propriétés thermodynamiques et structurales, au point de fusion, de tous les métaux alcalins et des métaux de transition de la série 3d est entreprise au moyen des équations intégrales auto-cohérentes, en accordant une attention toute particulière à la compressibilité isotherme.

Chapitre 1

THEORIE DES LIQUIDES DENSES A L'EQUILIBRE

1.1 Introduction

Sonder la matière condensée se fait principalement par des expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons. Dans le cas des solides, l'intensité mesurée par réflexion sur les plans de Bragg atteint des maxima pour certaines directions privilégiées. Ceci est la conséquence directe d'un arrangement ordonné des atomes dans l'échantillon. En revanche, dans l'état fluide il n'apparaît pas de pics aussi marqués que dans l'état solide car si un ordre atomique à courte distance subsiste toujours, l'ordre à longue distance a disparu et il n'est pas possible de construire un réseau périodique caractéristique de l'état cristallin (l'état amorphe et les quasi-cristaux ont des caractères encore plus particuliers).

Les propriétés de la matière condensée sont essentiellement déterminées par les interactions entre particules qui sont dans la plupart des cas modélisées par un potentiel de paire $u(r)$. Il faudrait, en toute rigueur, tenir compte d'autres contributions que les interactions de paires, mais l'essentiel du phénomène physique est reproduit par ces dernières. Cependant, le problème central en théorie des liquides est la détermination de la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour un corps donné. La fonction de distribution radiale est importante pour plusieurs raisons : sa transformée de Fourier, le facteur de structure $S(q)$, se mesurant expérimentalement par diffraction de RX ou de neutrons, permet ainsi

une comparaison directe entre théorie et expérience. D'autre part, la comparaison des grandeurs thermodynamiques avec l'expérience, qui s'expriment également en fonction de $u(r)$ et de $g(r)$, fournit un autre moyen de tester la théorie.

Il existe deux voies principales pour calculer $g(r)$. D'une part, les méthodes de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (DM) (voir le livre d'Allen et Tildesley [2]) qui correspondent à des calculs de simulations de systèmes liquides ayant valeur d'expérience. Bien que ces méthodes soient considérées comme exactes pour un potentiel de paire donné, leur principal défaut vient du fait qu'un nombre limité de particules (environ 100 ou 1000 particules mises dans une boîte cubique avec des conditions aux limites) est utilisé pour la simulation, de sorte que la fonction de distribution radiale $g(r)$ n'est pas connue au delà de quelques distances interparticulaires. D'autre part, on emploie les méthodes semi-analytiques, appelées ainsi car elles sont formulées à partir d'équations analytiques approximatives, qui conduisent le plus souvent à des solutions numériques. Parmi ces méthodes, fondées sur la physique statistique classique, il en existe deux types : celles dites des perturbations thermodynamiques [5, 38] et celles des équations intégrales, basées sur la combinaison de la relation d'Ornstein-Zernike [78] avec une équation approximative liant $u(r)$ à $g(r)$.

Dans les théories les plus simples, la connaissance de $g(r)$ sur une grande portée est incertaine et le calcul des grandeurs thermodynamiques manque de précision. Toutefois on peut améliorer la précision en augmentant le nombre de particules lorsque l'on fait des calculs de simulation et en employant des approximations de plus en plus sophistiquées lorsque l'on utilise les méthodes semi-analytiques.

Le but de ce chapitre est de présenter une méthode de résolution numérique des équations intégrales permettant ainsi de faire une étude systématique de différents types d'interactions. Après avoir défini, dans la section 1.2, les équations d'état et la fonction de distribution radiale $g(r)$, pour les liquides classiques et isolants, certaines considérations sur les modèles des liquides interagissant par l'intermédiaire de potentiels de paire seront apportées dans la section 1.3. La méthode des équations intégrales sera ensuite donnée dans la section 1.4, sur la base du développement fonctionnel de Percus, et la résolution numérique sera exposée dans la section 1.5.

1.2 Thermodynamique des liquides

1.2.1 Fonctions de distribution

Ensemble grand canonique

L'utilisation de cet ensemble est approprié pour déduire les relations nécessaires à la physique des liquides simples. Considérons un système, composé d'un nombre N variable, de particules¹ de masse m dans un volume V , plongé dans un thermostat à la température T . Les grandeurs fixées dans cet ensemble sont T , V et le potentiel chimique μ (voir Landau et Lifchitz [65]). La probabilité de trouver la particule (1) dans l'élément de volume de l'espace des phases $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$, la particule (2) dans $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$, ..., la particule (N) dans $d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N$, est

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{N! h^{3N} \Xi(V, T, \mu)} \exp\{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) + \beta \mu N\} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (1.1)$$

Dans cette équation, $\beta = 1/k_B T$ avec k_B la constante de Boltzmann. Les \mathbf{r}^N sont les positions et les \mathbf{p}^N sont les moments de tous les atomes ou de toutes les molécules². Chaque $d\mathbf{r}_i$ ou $d\mathbf{p}_i$ est un élément de volume à trois dimensions.

L'hamiltonien s'écrit, pour N particules :

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m + U(\mathbf{r}^N). \quad (1.2)$$

Le premier terme du membre de droite est l'énergie cinétique et $U(\mathbf{r}^N)$ est l'énergie potentielle d'interaction. La normalisation de (1.1) :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \iint f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1, \quad (1.3)$$

définit la fonction de partition

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta \mu N)}{N! h^{3N}} \iint \exp(-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (1.4)$$

¹ Ici les particules considérées sont des atomes ou des molécules rigides à symétrie sphérique de sorte qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de leur orientation et rotation ni de leur forces internes.

² On emploie la notation $\mathbf{p}^N = \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ et de même pour les positions.

Le facteur $1/N!$ tient compte de l'indiscernabilité des particules et $1/h^{3N}$, où h est la constante de Planck, apparaît à la limite classique de l'élément de volume plus général utilisé en mécanique quantique

$$d\tau^N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i}{h^3}. \quad (1.5)$$

Il est possible de séparer l'intégration sur les moments de celle sur les coordonnées, permettant ainsi de réécrire (1.4) sous la forme

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \iint \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^N. \quad (1.6)$$

Par définition, l'activité dans (1.6) est

$$z = \Lambda^{-3} \exp(\beta\mu), \quad (1.7)$$

où $\Lambda = (h^2/2\pi m k_B T)^{1/2}$ provient de l'intégration de l'énergie cinétique et s'appelle la *longueur d'onde de de Broglie* ou *longueur d'onde thermique*. Elle permet de savoir si l'approximation classique de la physique statistique faite ici est justifiée ou non. Cette approximation classique est valable pour la majorité des liquides mais elle n'est toutefois pas adaptée par exemple pour l'hydrogène et l'hélium à basse température quand les effets quantiques sont importants (Λ est de l'ordre de la distance moyenne entre les atomes c'est-à-dire $(N/V)^{-1/3}$).

Toute grandeur observable $\mathcal{A}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ du système va s'exprimer comme la moyenne, au sens de l'ensemble statistique considéré :

$$\langle \mathcal{A}_N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \iint \mathcal{A}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (1.8)$$

Par exemple, pour l'énergie interne E , il vient

$$E \equiv \langle \mathcal{H}_N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \iint \mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (1.9)$$

La probabilité que le système pris au hasard dans l'ensemble contienne exactement N particules est

$$\mathcal{P}(N) = \iint f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (1.10)$$

et, en utilisant les expressions (1.1) et (1.6),

$$\mathcal{P}(N) = \frac{z^N}{N! \Xi(V, T, \mu)} \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^N. \quad (1.11)$$

Ainsi le nombre moyen de particules est

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N \mathcal{P}(N) \quad (1.12)$$

ou, en fonction de $\Xi(V, T, \mu) \equiv \Xi$,

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z}. \quad (1.13)$$

Fonction de distribution radiale

Par définition, les fonctions de distribution partielles, obtenues par intégration sur $N - n - 1$ positions s'écrivent à partir de la relation (1.1)

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint f_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n}. \quad (1.14)$$

Elles représentent $N!/(N-n)!$ fois la probabilité de trouver n particules dans un élément de volume d'espace des phases $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$. Par intégration sur les moments restants, on construit les fonctions densité à n particules

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \iint \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^{N-n}, \quad (1.15)$$

qui donnent $N!/(N-n)!$ fois la probabilité de trouver n particules parmi N , indépendamment des $N-n$ autres dans un élément de volume $d\mathbf{r}^N$ et sans considérer les moments.

Sa normalisation entraîne

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle. \quad (1.16)$$

En particulier

$$\int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \langle N \rangle. \quad (1.17)$$

Alors, pour un système homogène, la fonction densité à une particule (ne dépendant pas de la position) devient la densité en nombre

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \rho = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (1.18)$$

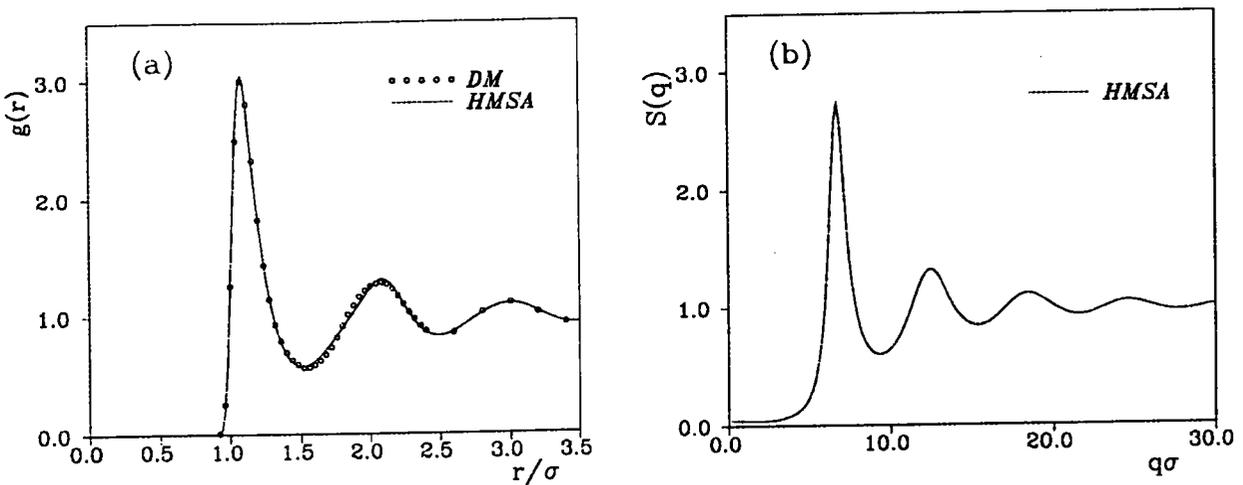


Figure 1.1: Fonction de distribution radiale $g(r)$ (a) et facteur de structure $S(q)$ (b) pour un fluide de Lennard-Jones au voisinage du point triple ($T^* = 0.719$ et $\rho^* = 0.85$).

La fonction de distribution à n particules est définie à partir de la fonction densité correspondante :

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (1.19)$$

et, pour un système homogène, cette relation devient :

$$\rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) \quad (1.20)$$

La grandeur centrale en théorie des liquides est la *fonction de distribution radiale*, $g(r)$, encore appelée *fonction de corrélation de paire*, qui ne dépend que de leur distance de séparation :

$$\rho^2 g(r) \equiv \rho^2 g^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.21)$$

Cette grandeur est une mesure de l'ordre dans le liquide. Quand $r \rightarrow \infty$, le potentiel d'interaction n'est plus ressenti et $g(r)$ tend vers la limite des gaz idéaux

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1. \quad (1.22)$$

La figure 1.1(a) montre une représentation typique de $g(r)$; la ligne continue correspond aux résultats des calculs effectués à l'aide de la théorie des équations intégrales [20], qui sera exposée dans le chapitre 2 et les cercles sont les résultats de simulation de Verlet [99]. Quand la densité ρ devient faible (cas des gaz dilués), $g(r)$ se comporte comme $\exp(-\beta u(r))$ où $u(r)$ est le potentiel d'interaction de paire. Le facteur de structure

$S(q)$, qui se mesure expérimentalement et permet ainsi une comparaison directe avec l'expérience, est relié à $g(r)$ par la relation exacte

$$S(q) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.23)$$

La mesure de la corrélation qui existe entre deux atomes du liquide est fournie par la fonction de corrélation totale

$$h(r) = g(r) - 1, \quad (1.24)$$

qui tend logiquement vers zéro quand leur distance de séparation devient grande. L'équation (1.23) s'écrit immédiatement en fonction de $h(r)$

$$S(q) = 1 + \rho \int h(r) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.25)$$

La figure 1.1(b) représente le facteur de structure correspondant à la transformée de Fourier de $g(r)$, montrée sur la figure 1.1(a).

1.2.2 Physique statistique et thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques sont caractéristiques de l'état macroscopique du corps. Elles sont reliées, dans l'ensemble grand canonique, par la relation

$$PV = k_B T \ln \Xi \quad (1.26)$$

à la description microscopique fournie par la physique statistique *via* les fonctions de distribution. Cette relation s'exprime différemment dans d'autres ensembles statistiques. Le choix d'un ensemble particulier ne porte pas à conséquence car le passage à la limite thermodynamique impose $N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$ avec la condition $\rho = \langle N \rangle / V$ constante : ainsi, les grandeurs calculées avec des statistiques différentes deviennent identiques.

Le but de ce paragraphe est de donner une expression analytique à chaque propriété thermodynamique considérée ici, en fonction de $g(r)$. Ceci est possible, en supposant que l'énergie potentielle $U_N(\mathbf{r}^N)$ dans l'hamiltonien (1.2) puisse se mettre sous la forme d'une

somme de potentiels de paire de particules ³, c'est-à-dire

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2} u_2(\mathbf{r}_{i_1}, \mathbf{r}_{i_2}), \quad (1.27)$$

ce qui semble tout à fait raisonnable dans la majorité des cas. Cette hypothèse ainsi que d'autres alternatives seront examinées dans la section 1.3.

Equation d'énergie

L'énergie interne s'obtient à partir de la relation générale (1.9). Considérons la séparation de l'énergie en une partie idéale (ou cinétique au sens du gaz parfait) et en une partie en excès par rapport à la première, provenant des interactions :

$$\begin{aligned} E &= E_{id} + E_{ex} \\ &= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T + \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}^N)) U_N(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (1.28)$$

et, par hypothèse, $U_N(\mathbf{r}^N)$ se met sous la forme (1.27), de sorte que l'énergie par particule devient [38, pages 32-33]

$$\frac{E}{\langle N \rangle} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{\rho}{2} \int u(r) g(r) dr. \quad (1.29)$$

La relation (1.29) est l'équation d'énergie du liquide.

Equation de pression

La pression est une grandeur intensive donc indépendante du volume à ρ constant. La relation (1.26) devient

$$P = k_B T \frac{\partial \ln \Xi(V, T, \mu)}{\partial V}. \quad (1.30)$$

Suivant Born et Green [16], (1.30) conduit à l'équation de pression ou équation du viriel

$$P = \left\langle \frac{N k_B T}{V} - \frac{N}{3} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla U_N(\mathbf{r}^N) \right\rangle, \quad (1.31)$$

³ Dans ce cas, il n'y a qu'un seul type de particules. Si le corps était formé de plusieurs constituants, il faudrait considérer des potentiels de paire entre chaque type de particules de même nature et entre chaque type de particules différentes.

qui peut se déduire aussi à l'aide de la relation de Clausius. De manière générale, en effectuant la moyenne ⁴ de (1.31) la pression prend la forme

$$P = \rho k_B T - \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}^N)) \frac{dU_N}{dV} d\mathbf{r}^N. \quad (1.32)$$

D'après l'hypothèse (1.27), après le changement de variable

$$\frac{d}{dV} = \frac{r}{3} \frac{d}{dr}, \quad (1.33)$$

la pression du viriel en unité $\rho k_B T$ s'écrit

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - \frac{\rho}{3k_B T} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) dr. \quad (1.34)$$

Equation de compressibilité

La compressibilité isotherme χ_T exprime la variation de densité avec la pression à température constante ⁵ :

$$\chi_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T. \quad (1.35)$$

D'une part, les formules (1.30), (1.13) et la dérivée de (1.13) par rapport à μ permettent d'arriver à la relation générale

$$k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}, \quad (1.36)$$

qui lie la compressibilité isotherme à la fluctuation du nombre de particules. D'autre part, en utilisant les relations (1.16) et (1.17),

$$\int \{ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \} d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle \quad (1.37)$$

soit, pour un liquide homogène

$$V \rho^2 \int (g(r) - 1) d\mathbf{r} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle. \quad (1.38)$$

On obtient ainsi l'équation de compressibilité sous la forme

$$k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = 1 + \rho \int (g(r) - 1) d\mathbf{r} \quad (1.39)$$

⁴ Au sens de l'ensemble grand canonique.

⁵ La différenciation de ρ par rapport à P se fait indifféremment à T constant ou V constant, voir référence [65, p. 374]

ou encore

$$\rho k_B T \chi_T = S(q = 0). \quad (1.40)$$

Il faut noter que cette équation est obtenue sans faire d'approximation particulière sur l'énergie potentielle $U_N(\mathbf{r}^N)$; il est remarquable que l'équation de compressibilité ne requiert que la connaissance de la fonction de distribution de paire et non celle des fonctions d'ordre supérieur. Au voisinage du point critique où la ligne de coexistence liquide-gaz se termine, les fluctuations de densité deviennent très grandes, ainsi le facteur de structure en $q = 0$ doit diverger. La relation (1.39) fournit une équation d'état du système comparable à la relation (1.34). En effet, la pression obtenue en intégrant (1.39) par rapport à la densité, pourrait être comparée, pour un calcul particulier de $g(r)$, à l'équation du viriel (1.34). Mais cette démarche est difficile à réaliser et il est préférable de dériver (1.34) pour comparer directement les compressibilités obtenues par les deux voies indépendantes.

De toute évidence, la fonction $g(r)$ dépend de la densité. Considérons de plus que le potentiel de paire n'en dépende pas. Cela semble correct en première approximation pour des liquides isolants⁶. Dans ces conditions, la dérivation de (1.34) par rapport à la densité aboutit à

$$\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \frac{2\rho}{3k_B T} \int r \frac{du(r)}{dr} \left\{ g(r) + \frac{\rho}{2} \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} \right\} dr, \quad (1.41)$$

qui est l'inverse de la compressibilité à un facteur $\rho k_B T$ près.

1.3 Forces d'interactions

1.3.1 Potentiel de paire

L'hypothèse de base de l'interaction entre particules, utilisée dans ce chapitre, a été énoncée dans la section 1.2 par la relation (1.27). Cette hypothèse traduit le fait que les seules interactions qui existent dans le liquide sont des interactions à deux corps. L'énergie potentielle totale est alors une somme de potentiels de paire. Cependant, on procède à plusieurs approximations pour écrire l'énergie sous la forme (1.27). On s'est restreint ici

⁶ Pour des liquides métalliques, le potentiel de paire considéré dépendra de la densité et la compressibilité obtenue à l'aide de l'équation du viriel aura une expression différente (cf. chapitre 3).

aux liquides purs et isolants, formés d'atomes ou de molécules sphériques. Après avoir résolu l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, l'énergie potentielle de (1.2) s'écrit uniquement en fonction des coordonnées des centres de masses des atomes ou molécules

$$U_N = U_N(\mathbf{r}^N). \quad (1.42)$$

Une autre simplification peut-être faite en considérant que les énergies potentielles sont additives, c'est-à-dire

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2!} \sum_{i_1 \neq i_2} u_2(\mathbf{r}_{i_1 i_2}) + \frac{1}{3!} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3} u_3(\mathbf{r}_{i_1 i_2}, \mathbf{r}_{i_1 i_3}, \mathbf{r}_{i_2 i_3}) + \dots \quad (1.43)$$

Le premier terme est donné par la somme de potentiels de paire (1.27), le deuxième est une somme à trois corps, etc.... Dans l'extrême majorité des cas, selon Barker et Henderson [12], il paraît raisonnable de négliger toutes les interactions supérieures à celles à trois corps. La prise en compte du terme à trois corps a des effets sensibles sur la structure et les grandeurs thermodynamiques des gaz rares. Barker *et al.* [14, 13] et Attard [9], l'ont confirmé en utilisant respectivement la théorie des perturbations thermodynamiques et les équations intégrales. Ils trouvent une différence de plusieurs pour-cent par rapport à l'interaction de paire sur les grandeurs thermodynamiques et une influence sur la localisation du point critique. Ces auteurs emploient l'interaction à trois corps de Axilrod et Teller [10] qui vient corriger le potentiel de Lennard-Jones pour donner un potentiel de paire effectif ; la façon dont la correction s'effectue est différente suivant les auteurs [14, 13, 9, 86].

On considérera ici uniquement des potentiels de paire. Ceci se justifie par le fait qu'ils donnent une très bonne description des liquides classiques avec des résultats très précis. La correction à trois corps pourrait être ajoutée *in fine* après avoir mis au point une méthode de résolution pour un potentiel de paire ; pour obtenir alors les grandeurs thermodynamiques, il faudrait modifier les équations d'états exposées dans la section 1.2 comme l'a proposé Attard [9].

1.3.2 Modèles des liquides

L'interaction de paire est modélisée de différentes manières afin d'étudier le comportement général des liquides ainsi idéalisés. L'un des potentiels les plus réalistes et appropriés pour les liquides de gaz rares est celui de Lennard-Jones

$$u^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}. \quad (1.44)$$

Ce potentiel, représenté sur la figure 1.3(b) possède un puits de profondeur ε et une partie attractive en r^{-6} qui est associée aux forces de Van der Waals. La partie répulsive en r^{-12} est due aux répulsions de Pauli qui interviennent entre les couches électroniques fermées. Ce potentiel, dont le zéro est en σ , est particulièrement bien adapté pour les liquides de gaz rares et les paramètres ε et σ sont déterminés pour que les propriétés thermodynamiques calculées coïncident avec celles du liquide étudié (par exemple $\varepsilon/k_B = 119.8K$ et $\sigma = 3.405\text{\AA}$ pour l'argon liquide). Le modèle idéalisé le plus simple pour étudier le comportement général des liquides est celui des sphères dures (HS, hard spheres)

$$u^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma, \\ 0 & \text{si } r > \sigma, \end{cases} \quad (1.45)$$

où σ est le diamètre des sphères dures (voir figure 1.2). Il est utilisé comme système de référence dans les méthodes de perturbations thermodynamiques [5] et a l'avantage de présenter des solutions analytiques pour le facteur de structure $S(q)$ et les grandeurs thermodynamiques. Il existe d'autres potentiels analogues à celui des sphères dures qui sont mieux adaptés au comportement de certains systèmes qu'à d'autres : le potentiel puits carré (SW, square well)

$$u^{SW}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma, \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma, \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma, \end{cases} \quad (1.46)$$

dont les paramètres apparaissent sur la figure 1.2 ou le potentiel des sphères dures chargées (CHS, charged hard spheres)

$$u^{CHS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma, \\ Q^2/r & \text{si } r > \sigma, \end{cases} \quad (1.47)$$

qui contient, en plus du potentiel HS, une partie coulombienne à longue distance, les sphères portant chacune une charge Q .

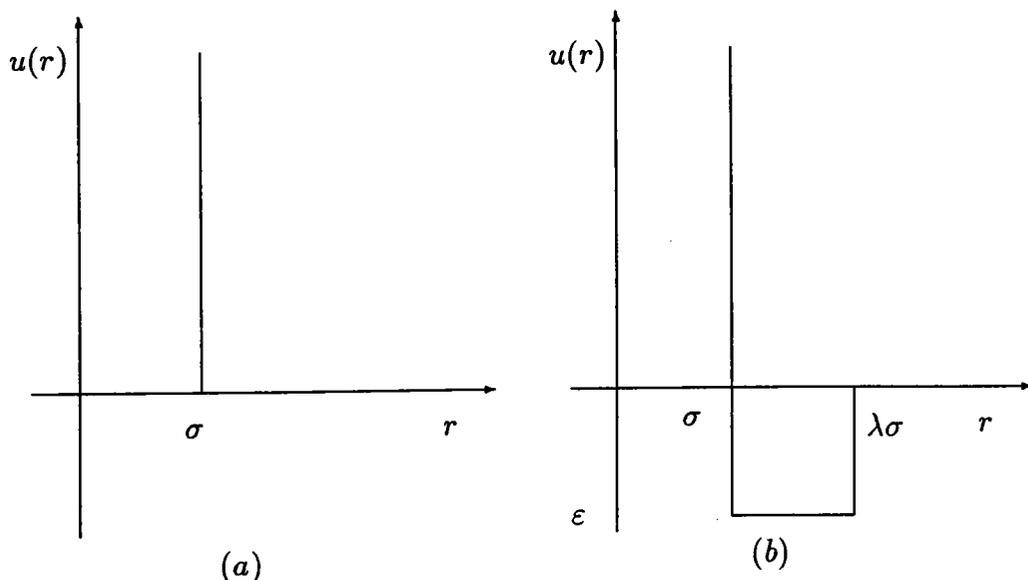


Figure 1.2: Potentiels des sphères dures (a) et du puits carré (b).

1.4 Structure des liquides : équations intégrales

1.4.1 Relation d'Ornstein-Zernike

Cette relation a été proposée par Ornstein-Zernike [78] (OZ) en 1914. Elle exprime le lien entre les différentes fonctions de corrélations quand une variation de densité se produit sous l'action d'un champ extérieur. Les fonctions de corrélation du système mesurent l'influence d'une particule, prise comme origine, sur les autres en fonction de la distance. De manière générale, le liquide, décrit dans l'ensemble grand-canonique, est soumis à un champ extérieur $\phi(r)$ ne dépendant que de la position et agissant sur chacune des particules. Ainsi, en considérant toujours des interactions de paires, l'hamiltonien (1.2) devient,

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N \phi(r_i). \quad (1.48)$$

En utilisant le facteur de Boltzmann $e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp(-\beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j))$, la fonction de partition (1.6) s'écrit :

$$\Xi[\phi] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N z^*(\mathbf{r}_i) \prod_{i < j}^N e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}^N, \quad (1.49)$$

qui est une fonctionnelle de ϕ . La quantité $z^*(\mathbf{r}_i)$ est définie par la relation

$$z^*(\mathbf{r}_i) = z \exp(\beta\phi(\mathbf{r}_i)), \quad (1.50)$$

où z est l'activité (1.7). Il est possible de construire deux hiérarchies de fonctions (voir les articles de revue de Evans [28, 29]) par dérivation fonctionnelle de Ξ ou $\ln \Xi$:

1. Les fonctions densités à plusieurs particules

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} z^*(\mathbf{r}_1) \cdots z^*(\mathbf{r}_n) \frac{\delta^n \Xi}{\delta z^*(\mathbf{r}_1) \cdots \delta z^*(\mathbf{r}_n)}, \quad (1.51)$$

où les différents ordres de fonctions sont obtenus par dérivations successives de Ξ par rapport à z^* .

2. Les fonctions de corrélation à plusieurs particules. Au premier ordre, la fonction de corrélation est définie par

$$c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}_1] = \ln \left(\frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{z^*(\mathbf{r}_1)} \right). \quad (1.52)$$

Les ordres supérieurs sont alors obtenus par dérivations successives de (1.52) par rapport à la densité à une particule :

$$c^{(n)}[\rho; \mathbf{r}^n] = \frac{\delta^n c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}_1]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \cdots \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)}. \quad (1.53)$$

A l'aide de ces deux hiérarchies, construisons d'une part la fonction densité à deux corps au moyen de la relation (1.51)),

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\Xi} z^*(\mathbf{r}_1) z^*(\mathbf{r}_2) \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(\mathbf{r}_1) \delta z^*(\mathbf{r}_2)} \quad (1.54)$$

de laquelle nous tirons la relation

$$\frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_2)} = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) (g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1), \quad (1.55)$$

d'autre part, suivant (1.53), la fonction de corrélation à deux corps qui s'écrit

$$c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_1)}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)}. \quad (1.56)$$

Tirant parti de la définition de la fonction δ :

$$\delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_1)}{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_2)} = \int \frac{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_1)}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3)} \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3)}{\delta \ln z^*(\mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3, \quad (1.57)$$

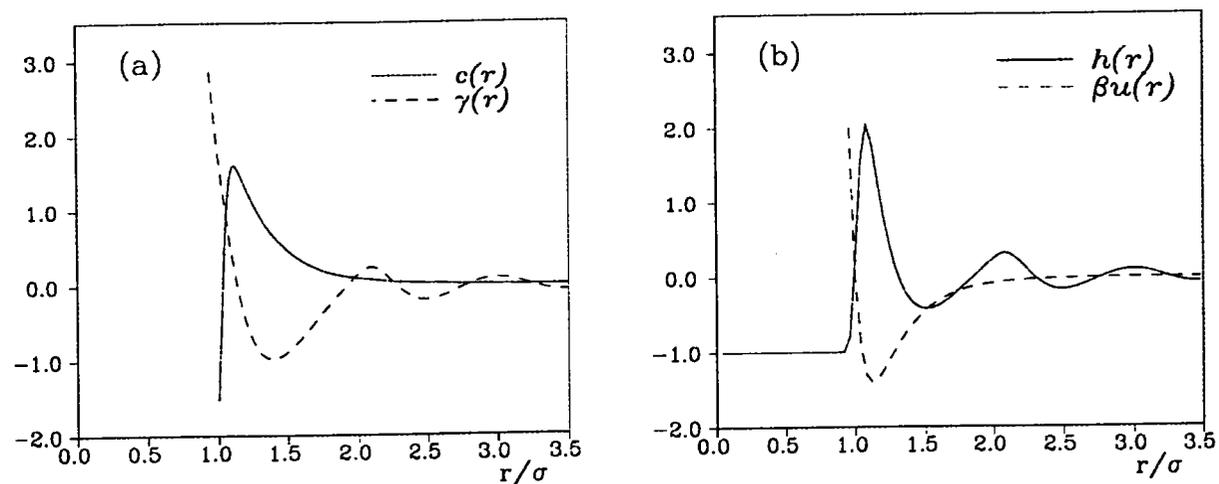


Figure 1.3: Fonctions de corrélation directe $c(r)$ et indirecte $\gamma(r)$ (a), fonction de corrélation totale $h(r)$ et potentiel de Lennard-Jones (b).

la relation d'Ornstein-Zernike (OZ) est obtenue par insertion de (1.55) et de (1.56) dans (1.57), soit

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3. \quad (1.58)$$

Ce calcul est exposé en détail dans [38, p. 105-107]. Lorsque le système est homogène et invariant par translation, la relation OZ devient

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'. \quad (1.59)$$

Le produit de convolution de la relation (1.59) est la *fonction de corrélation indirecte*

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) = \rho \int h(r') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'. \quad (1.60)$$

L'interprétation physique de l'équation OZ est la suivante : la corrélation totale $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ qui existe entre les particules (1) et (2) est la somme d'une corrélation directe $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ et d'une corrélation indirecte $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Cette dernière résulte de la somme de toutes les combinaisons possibles de particules intermédiaires par lesquelles la corrélation se propage de proche en proche de (1) à (2). Comme le montre la figure 1.3 dans le cas d'un potentiel de LJ, la portée de $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est de l'ordre de celle de l'interaction de paire $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, alors que $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ varie encore bien au delà. Cette interprétation est confirmée par les calculs de simulation sur les liquides simples. Dans tous les cas, la fonction de corrélation totale $h(r)$ a une portée beaucoup plus longue que le potentiel d'interaction.

En particulier, pour un liquide de sphères dures, les oscillations de $h(r)$ obtenues par simulation ou à l'aide de l'équation de OZ sont visibles jusqu'à plusieurs diamètres de sphères dures [11].

La relation OZ contient deux inconnues, $c(r)$ et $\gamma(r)$, et dans la suite de cette section, l'objectif est de donner les relations les plus courantes exprimant $c(r)$ en fonction de $\gamma(r)$. Ainsi la combinaison de l'équation OZ avec l'une d'entre elles permettra de calculer la fonction de distribution radiale pour un système donné. C'est la *théorie des équations intégrales*.

1.4.2 Equations intégrales standard

Les équations intégrales standard donnant $c(r)$ peuvent être obtenues par dérivation fonctionnelle, en utilisant la méthode développée par Percus [81], si les particules interagissent par l'intermédiaire d'une somme de potentiels de paires.

Réponse du système à un champ extérieur

Dans la méthode de Percus ⁷, une particule indicée (0), fixe et prise comme origine, crée un champ extérieur $\phi(r)$ dans le liquide. Puisque toutes les particules sont identiques, chacune d'entre elles ressent la présence du champ

$$\phi(\mathbf{r}_i) = u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i), \quad (1.61)$$

qui est, dans ce cas, à symétrie sphérique. Ceci permet de réécrire l'énergie potentielle de l'hamiltonien (1.48)

$$U_{N+1}(\mathbf{r}^{N+1}) = \sum_{i < j}^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i) = \sum_{i < j}^{N+1} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1.62)$$

D'après (1.49), la fonction de partition, qui est une fonctionnelle de ϕ , est donnée par

$$\Xi[\phi] = \frac{\Xi[0]}{z} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{\Xi[0](N-1)!} \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^{N-1}, \quad (1.63)$$

⁷ On trouvera le détail des calculs dans le livre de Hansen et McDonnald [38, p.116-119]

où $\Xi[0]$ est la fonction de partition sans champ extérieur. Selon la définition de la fonction densité (1.15) et pour un liquide homogène, la relation (1.63) se met sous la forme

$$\Xi[\phi] = \frac{\Xi[0]\rho}{z}. \quad (1.64)$$

De même, à l'aide de (1.62), la densité à une particule devient une fonctionnelle de ϕ et

$$\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1] = \frac{\rho^{(2)}[\phi; \mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1]}{\rho}. \quad (1.65)$$

La définition (1.19) de la fonction de distribution radiale entraîne

$$\rho g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = \rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]. \quad (1.66)$$

Selon l'idée de Percus, $\rho g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)$ s'interprète comme la densité au point \mathbf{r}_1 résultant de l'influence de la particule (0). La présence de cette dernière produit une variation de densité dans le liquide

$$\Delta\rho^{(1)} = \rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1] - \rho^{(1)}[0; \mathbf{r}_1], \quad (1.67)$$

le champ extérieur passant de zéro à ϕ . Cette variation de densité est liée à la fonction de corrélation totale $h(r)$: c'est la *fonction réponse à un champ extérieur*. En effet, la définition (1.66) conduit à

$$\Delta\rho^{(1)} = \rho h(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1). \quad (1.68)$$

La relation (1.25) indique que le facteur de structure $S(q)$ représente la fonction réponse exprimée dans l'espace réciproque.

Le développement de Taylor des fonctions de corrélation permet d'obtenir des relations appelées *équations intégrales* qui, combinées avec la relation OZ constituent la théorie des équations intégrales. Cette méthode est couramment appelée *développement fonctionnel de Percus*. Chaque choix de fonctionnelle à développer aboutit à une équation intégrale particulière. En outre, les équations de Percus-Yevick (PY) et de la chaîne hyper réticulée (HNC, hypernetted chain), constituent les deux relations les plus simples de cette théorie.

Equation de Percus-Yevick

La fonctionnelle à développer en série de Taylor, au premier ordre en $\phi = 0$ est

$$\exp(c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}_1]) = \frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)}. \quad (1.69)$$

Ainsi,

$$\frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} = \frac{\rho^{(1)}[0; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} + \int \frac{\delta}{\delta \rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_2]} \left(\frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} \right) \Big|_{\phi=0} (\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_2] - \rho^{(1)}[0; \mathbf{r}_2]) d\mathbf{r}_2. \quad (1.70)$$

Or,

$$\frac{\delta}{\delta \rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_2]} \left(\frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} \right) \Big|_{\phi=0} = \frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta}{\delta \rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_2]} \ln \left(\frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} \right) \Big|_{\phi=0} \quad (1.71)$$

A l'aide des définitions du champ extérieur (1.61) et des fonctions de corrélation (1.53), le développement devient

$$\frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{\rho \exp(-u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)/k_B T)} = 1 + \rho \int h(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_0) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (1.72)$$

En identifiant (1.72) avec la relation OZ et (1.66), il vient l'équation de PY, obtenue de façon différente par Percus et Yevick [82],

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \exp(-\beta u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)) \{g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - c(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)\}. \quad (1.73)$$

Cette équation s'écrit en fonction de $\gamma(r)$ pour un fluide homogène et invariant par translation

$$g^{PY}(r) = \exp(-\beta u(r)) \{\gamma(r) + 1\}; \quad (1.74)$$

ou, pour $c(r) = g(r) - 1 - \gamma(r)$ (relation OZ),

$$c^{PY}(r) = \{\exp(-\beta u(r)) - 1\} \{\gamma(r) + 1\}. \quad (1.75)$$

Chaîne hyper-réticulée

Pour obtenir l'équation HNC, $c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}_1]$ doit être développée directement suivant la relation :

$$c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}_1] = \left(\frac{\rho^{(1)}[0; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} \right) + \int \frac{\delta}{\delta \rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_2]} \ln \left(\frac{\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_1]}{z^*(\mathbf{r}_1)} \right) \Big|_{\phi=0} (\rho^{(1)}[\phi; \mathbf{r}_2] - \rho^{(1)}[0; \mathbf{r}_2]) d\mathbf{r}_2. \quad (1.76)$$

En suivant un cheminement identique à celui utilisé pour obtenir l'équation de PY, le développement s'écrit

$$\ln \left(\frac{g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\exp(-\beta u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1))} \right) = \rho \int h(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_0) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (1.77)$$

qui donne l'équation de la chaîne hyper réticulée (HNC)

$$g^{HNC}(r) = \exp(-\beta u(r) + \gamma(r)), \quad (1.78)$$

ou pour $c(r)$,

$$c^{HNC}(r) = \exp(-\beta u(r) + \gamma(r)) - \gamma(r) - 1. \quad (1.79)$$

Il est intéressant de noter que la linéarisation de (1.78) par rapport à $\gamma(r)$ permet de retrouver l'équation PY. Dans la limite des faibles densités, quand $\gamma(r)$ tend vers zéro, $g^{PY}(r)$ et $g^{HNC}(r)$ se comportent toutes les deux comme $\exp(-u(r)/k_B T)$.

Approximation sphérique moyenne

Les potentiels réalistes contiennent à la fois une partie fortement répulsive et une partie attractive généralement faible et de longue portée ; cette dernière est responsable de la cohésion du liquide et permet d'étudier les phénomènes critiques. Ainsi le potentiel peut se mettre sous la forme

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r). \quad (1.80)$$

Si la partie répulsive peut être modélisée par une interaction de sphères dures, l'équation PY indique alors que $g(r)$ est nulle pour des distances inférieures au diamètre des sphères dures σ . A longue distance, $c(r)$ se comporte approximativement comme le potentiel. Suivant ces considérations, l'approximation sphérique moyenne (MSA, mean spherical approximation) correspond aux équations

$$\begin{cases} g(r) = 0 & \text{si } r < \sigma, \\ c(r) = 0 & \text{si } r > \sigma. \end{cases} \quad (1.81)$$

La première relation est exacte tandis que la relation donnant $c(r)$ est une approximation. L'équation de PY devient un cas particulier de l'approximation MSA où $u_1(r)$ est nulle et où $u_0(r)$ est un potentiel de sphères dures. L'intérêt principal de cette équation réside dans ce qu'elle conduit à des résultats analytiques pour le modèle CHS [79, 102, 103].

Le potentiel de paire des liquides étant en général continu, Week, Chandler et Andersen [107] (WCA) ont proposé de le couper à son minimum principal r_m et de relever le

potentiel répulsif, de telle sorte que l'écriture de (1.80) devienne,

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_m) & \text{si } r < r_m, \\ 0 & \text{si } r > r_m, \end{cases} \quad (1.82)$$

$$u_1(r) = \begin{cases} u(r_m) & \text{si } r < r_m, \\ u(r) & \text{si } r > r_m. \end{cases}$$

Alors MSA se généralise à des potentiels continus en une équation intégrale, appelée SMSA ("soft core" MSA). Chihara [25] l'a obtenue par la méthode du développement fonctionnel de Percus, utilisé précédemment pour PY et HNC. La fonction de distribution radiale a la forme suivante

$$g^{SMSA}(r) = \exp(-\beta u_0(r))\{\gamma(r)\} + 1 - \beta u_1(r), \quad (1.83)$$

et la fonction de corrélation directe s'écrit

$$c^{SMSA}(r) = \exp(-\beta u_0(r))\{\gamma(r)\} + 1 - \beta u_1(r) - \gamma(r) - 1. \quad (1.84)$$

Evidemment, si $u_0(r)$ est le potentiel HS, l'équation SMSA se réduit à MSA. Barker et Henderson [12] ont comparé les équations intégrales présentées précédemment, en utilisant divers systèmes (HS, CHS, LJ, SW, etc...). Ils ont constaté que SMSA combine les avantages à la fois de PY et HNC et pallie les inconvénients de MSA.

1.5 Résolution numérique

1.5.1 La méthode LMV

Calculer la structure des liquides simples par les équations intégrales, c'est-à-dire trouver la fonction de distribution radiale, consiste à résoudre la relation OZ

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) = \rho \int h(r')c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)d\mathbf{r}', \quad (1.85)$$

et l'approximation donnant $c(r)$ en fonction du potentiel de paire $u(r)$ et de $\gamma(r)$:

$$c(r) = F[u(r); \gamma(r)]. \quad (1.86)$$

Les théories standard évoquées par la fonctionnelle F , sont celles de PY (1.75), de HNC (1.79) ou de SMSA (1.84). La relation de PY, pour l'important modèle des sphères dures, permet d'obtenir la fonction de corrélation directe $c(r)$ analytiquement [95, 108, 108]. Mis à part ce cas, le système formé de (1.85) et (1.86) se résout inévitablement de façon numérique.

Toutes les méthodes de résolution numérique sont itératives. La plus simple est celle des *itérations directes* : la fonction $\gamma(r)$, souvent initialisée à zéro (limite du gaz parfait), est placée dans la relation (1.86) pour calculer $c(r)$ dans l'espace direct, c'est la *méthode de Picard*, ou dans l'espace réciproque comme l'a proposé Lado [60]. Puis $c(r)$ est insérée dans la relation (1.85) pour trouver une nouvelle fonction $\gamma(r)$, qui sert à son tour de point de départ de l'itération suivante, etc. . . . Ceci jusqu'à ce qu'aucune différence n'existe plus entre deux $\gamma(r)$ successifs, si la convergence est possible. Broyles [23] a proposé une amélioration de la convergence qui consiste à mélanger des solutions successives pour donner une fonction initiale dans les itérations suivantes : toutefois, cette procédure converge extrêmement lentement et donne des résultats stables uniquement à faible densité et pour des potentiels de courte portée. Même si une bonne estimation initiale de $\gamma(r)$ (plus ou moins proche de la solution) est introduite, la convergence reste lente. Cette méthode n'est pas utilisable pour des liquides très denses comme les métaux.

Une autre voie consiste à discrétiser les relations (1.85) et (1.86) pour faire apparaître un système de N équations linéarisées, résoluble par la méthode de Newton-Raphson (NR) et nécessitant l'inversion d'une matrice $N \times N$ à chaque itération. Une bonne estimation initiale permet la convergence rapide vers une solution stable. Cependant, on doit utiliser un nombre élevé d'équations (typiquement $N = 100$ à 1000 voire plus), pour accroître la précision. Mais cela implique un temps de calcul important qui reste, malgré la rapidité des ordinateurs et des micro-ordinateurs, un inconvénient sérieux pour la méthode auto-cohérente utilisée plus loin. Tirant parti des techniques numériques d'inversion de matrices, Zerah [111] a proposé un algorithme NR performant mais uniquement utilisable sur de grosses machines comme le CRAY.

Gillan [34] a réussi à combiner la méthode NR avec celle des itérations directes. La première est fastidieuse et consommatrice de temps pour les grands systèmes d'équations

et la seconde est rapide mais converge lentement, quand elle converge. En combinant les avantages de chacune des méthodes, Gillan a proposé la décomposition de la fonction $\gamma(r)$ discrétisée sous la forme suivante :

$$\gamma(r_i) = \sum_k \alpha_k P_k(r_i) + \Delta\gamma(r_i), \quad i = 1, \dots, N. \quad (1.87)$$

L'espace réel et l'espace de Fourier sont discrétisés en intervalles réguliers. Chaque pas Δr dans l'espace réel, affecté de l'indice i , (respectivement Δq dans l'espace réciproque, indice j) est repéré par la position $r_i = i\Delta r$ (respectivement $q_j = j\Delta q$). La partie principale de la fonction $\gamma(r)$ correspondant au premier terme du second membre de la relation (1.87) est calculée en utilisant la procédure NR, plus puissante. La partie fine $\Delta\gamma(r_i)$ plus petite d'un facteur dix et variant peu au cours du calcul, est traitée en itérations directes. Dans la relation (1.87), la fonction $\gamma(r)$ est développée sur la base de fonctions P_k , dites fonctions "roof", et les coefficients α_k donnent ainsi la représentation de sa partie principale.

Est exposé ci-après le détail de la méthode de Labik, Malijesky et Vonka (LMV) [59] utilisée dans ce travail. Il est tout d'abord avantageux de considérer les fonctions $\gamma(r)$ et $c(r)$ respectivement sous la forme

$$\Gamma(r_i) = r_i \gamma(r_i) \quad i = 1, \dots, N, \quad (1.88)$$

$$C(r_i) = r_i c(r_i) \quad i = 1, \dots, N.$$

Les équations intégrales classiques présentées dans la section 1.4 s'écrivent alors, suivant les relations (1.75), (1.79) et (1.84) :

$$C^{PY}(r_i) = \left\{ \exp\left(-\frac{u(r_i)}{k_B T}\right) - 1 \right\} \{ \Gamma(r_i) - r_i \}, \quad (1.89)$$

$$C^{HNC}(r_i) = r_i \left\{ \exp\left(-\frac{u(r_i)}{k_B T} + \frac{\Gamma(r_i)}{r_i}\right) \right\} - \Gamma(r_i) - r_i, \quad (1.90)$$

$$C^{SMSA}(r_i) = r_i \exp\left(-\frac{u_0(r_i)}{k_B T}\right) \left\{ \frac{\Gamma(r_i)}{r_i} + 1 - \frac{u_1(r_i)}{k_B T} \right\} - \Gamma(r_i) - r_i \quad i = 1, \dots, N. \quad (1.91)$$

Les transformées de Fourier et transformées inverses sous forme discrète sont

$$\tilde{C}(q_j) = 4\pi \Delta r \sum_{i=1}^{N-1} C(r_i) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right) \quad j = 1, \dots, N-1, \quad (1.92)$$

et

$$\Gamma(r_i) = \frac{\Delta q}{2\pi^2} \sum_{j=1}^{N-1} \tilde{\Gamma}(q_j) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right) \quad i = 1, \dots, N-1. \quad (1.93)$$

Il y a effectivement N valeurs dans les différents tableaux mais la fonction sinus annule les termes $i = 0$ et $j = 0$ qui n'apparaissent donc pas dans les sommes. Les pas Δr et Δq sont liés par le théorème d'échantillonnage $\Delta r \Delta q = \pi/N$.

Avec les définitions (1.88), la relation OZ dans l'espace réciproque prend la forme

$$\tilde{\Gamma}(q_j) = \frac{\rho \tilde{C}^2(q_j)}{q_j - \rho \tilde{C}(q_j)}. \quad (1.94)$$

Il faut maintenant construire la matrice jacobienne du système à résoudre par la méthode NR pour une itération donnée. Selon Gillan [34], le système de M équations à résoudre est

$$f_i(\{x_j\}) = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1.95)$$

où $\{x_j\}$ est l'ensemble solution x_1, \dots, x_M satisfaisant (1.95). Soit $\{x_j^{(0)}\}$ une estimation initiale de la solution. Une nouvelle estimation $\{x_j^{(1)}\}$ est donnée par

$$x_i^{(1)} = x_i^{(0)} - \sum_{j=1}^M \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \Big|_{\{x\}=\{x_i\}} f_j(\{x_i^{(0)}\}) \quad i = 1, \dots, N. \quad (1.96)$$

L'ensemble des $\partial f_i / \partial x_j$ représente la matrice jacobienne du système. La nouvelle estimation est considérée comme estimation initiale de l'itération suivante et la procédure (1.96) est répétée jusqu'à ce que la convergence soit obtenue. A une variable, le système (1.96) se réduit à la méthode classique de Newton pour la recherche de zéros d'une fonction.

Concrètement, suivant la méthode LMV, $C(r)$ est développée au premier ordre au voisinage de $\Gamma^{(0)}(r)$, estimation initiale de la solution. Sous forme discrète $C(r)$ s'écrit

$$C(r_i) = C^{(0)}(r_i) + \frac{dF}{d\Gamma(r_i)} \Big|_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} (\Gamma(r_i) - \Gamma^{(0)}(r_i)) \quad i = 1, \dots, N-1. \quad (1.97)$$

De sorte que sa transformée de Fourier est

$$\tilde{C}(q_j) = \tilde{C}^{(0)}(q_j) + \sum_{k=1}^{N-1} \tilde{C}_{j,k} (\tilde{\Gamma}(q_k) - \tilde{\Gamma}^{(0)}(q_k)) \quad j = 1, \dots, N-1, \quad (1.98)$$

avec

$$\tilde{C}_{j,k} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{dF}{d\Gamma(r_i)} \Big|_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right). \quad (1.99)$$

Le système d'équations ainsi linéarisées s'écrit en fonction des variables

$$\Delta\tilde{\Gamma}^{(n+1)}(q_j) = \tilde{\Gamma}^{(n+1)}(q_j) - \tilde{\Gamma}^{(n)}(q_j) \quad j = 1, \dots, N-1, \quad (1.100)$$

après la n -ième itération. Cette quantité représente la différence entre deux estimations successives. Le système s'écrit

$$\sum_{k=1}^M J_{j,k} \Delta\tilde{\Gamma}^{(n+1)}(q_k) = \frac{\rho\tilde{C}^2(q_j)}{q_j - \rho\tilde{C}(q_j)} - \tilde{\Gamma}^{(n)}(q_j) \quad j = 1, \dots, M, \quad (1.101)$$

où

$$J_{j,k} = \delta_{jk} - \frac{\rho\tilde{C}(q_j)}{q_j - \rho\tilde{C}(q_j)} \left(2 + \frac{\rho\tilde{C}(q_j)}{q_j - \rho\tilde{C}(q_j)} \right) \tilde{C}_{j,k} \quad (1.102)$$

est la matrice jacobienne du système. Etant donnée une estimation initiale $\{\Gamma^{(0)}(r_i)$ pour $i = 1, \dots, N\}$ et pour une théorie donnant $C(r)$, on fixe un nombre d'équations M ($< N$) à résoudre par la méthode NR. Une nouvelle estimation est obtenue par résolution du système (1.101) d'inconnues $\Delta\tilde{\Gamma}^{(1)}(q_j)$ dans l'espace réciproque et par transformation de Fourier, de sorte que

$$\Gamma^{(1)}(r_i) = \Delta\Gamma^{(1)}(r_i) + \Gamma^{(0)}(r_i) \quad i = 1, \dots, M \quad (1.103)$$

sera le point de départ d'une nouvelle itération. La convergence est obtenue si l'écart quadratique moyen est inférieur à une valeur fixée à l'avance,

$$\left(\sum_{j=1}^M \Delta\tilde{\Gamma}^2(q_j) \right)^{1/2} < 10^{-5}. \quad (1.104)$$

L'algorithme alterne les itérations directes et les itérations de NR. La convergence totale est obtenue lorsque

$$\left(\Delta r \sum_{i=1}^N \Delta\Gamma^2(q_j) \right)^{1/2} < 10^{-5}. \quad (1.105)$$

Il apparaît que les méthodes de LMV et de Gillan sont équivalentes. La seule différence réside dans le choix des fonctions de base, fonctions "roof" pour Gillan et fonctions sinus dans la méthode LMV. D'après Labik *et al.* cet algorithme réduit le temps de calcul de trois à neuf fois. Par la suite, il sera utilisé pour divers systèmes : les liquides de gaz rares dont les interactions sont modélisées par le potentiel de Lennard-Jones ainsi que les liquides de métaux alcalins et de transition, dont les interactions sont déterminées à

partir de la théorie des pseudopotentiels. Il reste toutefois à examiner les problèmes de convergence et la précision des calculs, en choisissant le pas et le nombre maximum N d'éléments des tableaux ainsi que le nombre d'équations NR et l'estimation initiale de $\Gamma(r)$.

1.5.2 Problèmes numériques

Le potentiel de LJ a été abondamment étudié (voir [12, 38] pour les références) que ce soit par les calculs de simulation ou par les méthodes semi-analytiques. Dans cette section, l'équation intégrale classique SMSA va être utilisée pour calculer la structure et les grandeurs thermodynamiques d'un liquide interagissant par un potentiel de LJ afin d'optimiser les paramètres numériques. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux de la littérature. Plusieurs paramètres entrent en ligne de compte pour le calcul numérique des équations intégrales : le pas Δr et le nombre N d'éléments des tableaux représentant les fonctions à calculer d'une part, et le nombre M d'équations NR pour l'optimisation de la méthode d'autre part. Le pas Δr et le nombre d'éléments N des tableaux fixent automatiquement l'extension spatiale r_{max} et le nombre M conditionne le temps de calcul et la convergence.

Dans le cas du potentiel de LJ où les paramètres sont σ et ε , on utilise la densité réduite $\rho^* = \rho\sigma^3$ où ρ est la densité $\langle N \rangle / V$. De même, les distances sont exprimées en unité de σ ($x = r/\sigma$) et l'énergie en unité de $k_B T$ de sorte que la température devient une grandeur sans dimension ($T^* = k_B T / \varepsilon$). Avec ces définitions, le terme en excès de l'équation d'énergie (1.29) par particule est

$$\frac{\beta E^{ex}}{\langle N \rangle} = \frac{8\pi\rho^*}{T^*} \int_d^{x_{max}} \left(\frac{1}{x^{10}} - \frac{1}{x^4} \right) g(x) dx, \quad (1.106)$$

l'expression de la pression du viriel (1.34) devient

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{16\pi\rho^*}{T^*} \int_d^{x_{max}} \left(\frac{1}{x^4} - \frac{2}{x^{10}} \right) g(x) dx. \quad (1.107)$$

D'une part, à partir de cette dernière relation, on obtient l'inverse de la compressibilité du viriel

$$\beta \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T = 1 - \frac{32\pi\rho^*}{T^*} \int_d^{x_{max}} \left(\frac{1}{x^4} - \frac{2}{x^{10}} \right) \left\{ g(x) + \frac{\rho^*}{2} \frac{\partial g(x)}{\partial \rho^*} \right\} dx. \quad (1.108)$$

D'autre part, l'équation de compressibilité (1.39) donne

$$\beta \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T = 1 - 4\pi\rho^* \int_0^{x_{max}} c(x)x^2 dx. \quad (1.109)$$

A l'aide des fonctions de corrélation directe $c(x)$ et indirecte $\gamma(x)$, qui sont données par le calcul, on exprime $g(x)$ au moyen de la relation OZ :

$$g(x) = \gamma(x) + c(x) + 1, \quad (1.110)$$

ce qui permet en définitive de calculer l'énergie d'excès, la pression et la compressibilité. Physiquement, la fonction $g(x)$ doit être nulle pour les faibles valeurs de x . En pratique, $g(x)$ est très proche de zéro mais non nulle (de l'ordre de 10^{-5}). C'est pourquoi, dans les calculs, $g(x)$ est annulée pour toute valeur $x < d$ où d est une valeur déterminée arbitrairement par la condition $g(x = d) < 10^{-3}$. Par conséquent, les équations d'états écrites dans cette section, ont une borne inférieure d'intégration égale à d qui, pour le potentiel LJ, est plus petit que σ . L'intégration partant de zéro entraînerait des erreurs sensibles voire désastreuses sur les résultats.

Dans la méthode LMV, il faut discrétiser les fonctions de corrélation directe et indirecte qui entrent dans la résolution sous la forme (1.88). Ceci implique un choix de Δx et de N qui fixe automatiquement l'extention spatiale $x_{max} (= N\Delta x)$. Pour le calcul de $g(r)$ proprement dit, ce choix reste arbitraire, mais pour le calcul des grandeurs thermodynamiques, il conditionne la précision des résultats.

On va examiner l'influence de ces paramètres tout d'abord sur de $g(r)$ puis sur les grandeurs thermodynamiques.

Calcul de $g(r)$

Regardons le rôle joué par N , Δx et par le nombre M d'équations NR sur l'exécution du calcul. Le tableau 1.1 montre la variation du temps de calcul et du nombre d'itérations nécessaires pour obtenir la convergence, en fonction de M . Généralement, quand M augmente, le nombre d'itérations total $IN + ID$ diminue. Il y a une variation sensible du nombre d'itérations entre $M = 10$ et $M = 20$ pour $x_{max} = 12.8$, entre $M = 30$ et $M = 40$

M	$x_{max} = 12.8$			$x_{max} = 25.6$			$x_{max} = 51.2$		
	IN	ID	$t(s)$	IN	ID	$t(s)$	IN	ID	$t(s)$
10	35	25	18.2	43	32	23.2	44	33	23.9
20	9	6	5.5	37	27	22.0	44	33	26.8
30	8	5	5.0	20	14	13.3	41	31	28.9
40	8	5	5.8	9	6	6.9	38	28	30.5
50	7	4	5.8	9	6	8.2	30	22	28.6
60	6	3	5.6	8	5	8.4	21	15	23.5
80	6	3	8.6	8	5	12.5	9	6	14.4
100	6	3	12.9	7	4	15.7	9	6	21.2

Tableau 1.1: Nombres d'itérations pour $\rho^* = 0.5$ et $T^* = 20$ avec SMSA, en fonction du nombre M d'équations NR. x_{max} est l'extension spatiale maximale en unité réduite. IN et ID représentent les nombres d'itérations NR et directes et t , le temps de calcul en secondes.

pour $x_{max} = 25.6$ et entre $M = 60$ et $M = 80$ pour $x_{max} = 51.2$. Une étude détaillée montre que le nombre d'itérations décroît continuellement lorsque M augmente.

On observe, à la fois dans le tableau 1.1 et sur la figure 1.4, que le temps de calcul ne s'accroît pas forcément avec le nombre M d'équations NR. Cette courbe possède deux parties caractéristiques. Aux petites valeurs de M , la plus grande partie du calcul est effectuée par la méthode directe, ce qui se traduit par un grand nombre d'itérations. Dans le domaine de M compris entre 10 et 40, le temps de calcul diminue quand M augmente. C'est la partie principale de $\gamma(r)$ (1.87) qui est traitée par la méthode de NR et la partie fine, dont l'importance est réduite au fur et à mesure que M augmente, qui est traitée par le calcul direct. Ceci provoque une forte diminution du nombre total d'itérations et donc du temps de résolution. Par contre, pour des valeurs de M supérieures à 40, là où $IN + ID$ se stabilise, le temps de calcul augmente à nouveau. Il existe alors une valeur optimale de M pour laquelle le temps de calcul est minimum. Dans le cas présent, M compris entre 35 et 40 est optimal et cette valeur est notée M_{opt} . Les résultats indiqués dans le tableau 1.1 montrent que pour la résolution du système d'équations la valeur optimale de

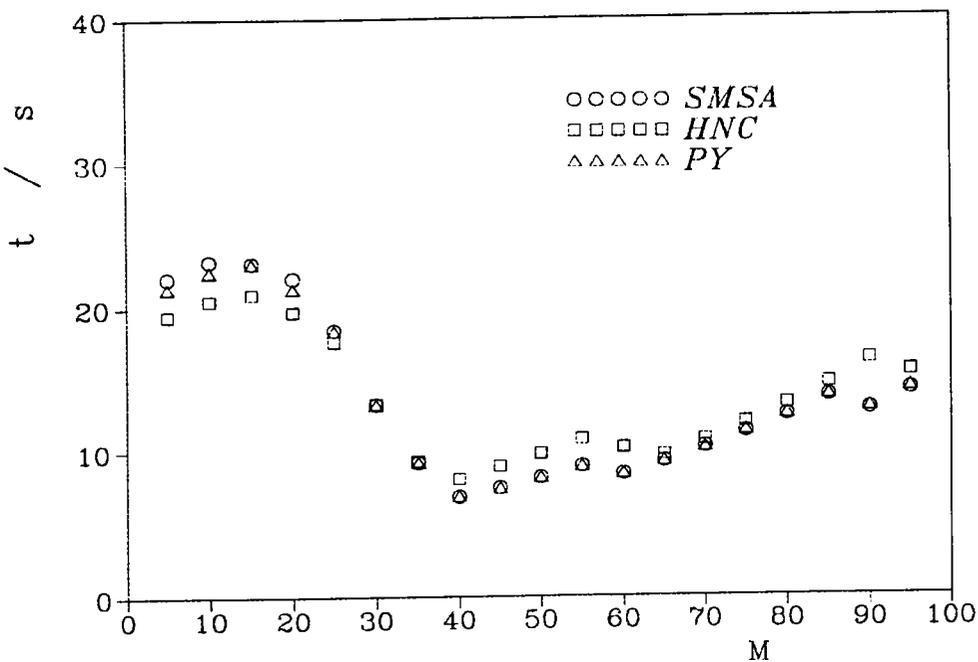


Figure 1.4: Temps de calculs en fonction du nombre d'équation NR, pour $\rho^* = 0.5$, $T^* = 20$ et $N = 1024$

M augmente avec x_{max} ($= N\Delta x$), à N constant ou à Δx constant. Remarquons enfin que si x_{max} augmente, le nombre total d'itérations augmente ainsi que le temps de calcul et le nombre optimal d'équations NR.

La valeur de M_{opt} varie aussi en fonction de l'état thermodynamique du système. Par exemple, M_{opt} reste faible aux faibles densités ($M_{opt} = 15$). Ce nombre optimal augmente progressivement avec la densité pour atteindre 80 aux fortes densités. Le temps de calcul varie en fonction des paramètres de la même manière que M_{opt} . Dans l'exemple présenté dans la figure 1.4, on peut voir que, pour les trois équations intégrales étudiées, t varie sensiblement avec M et que M_{opt} reste à peu près constant.

Pour les fortes densités, lorsque l'estimation initiale $\Gamma^{(0)}$ est trop éloignée du résultat final, il n'est pas possible d'obtenir la convergence, même pour des valeurs de M allant jusqu'à 120 (limite de capacité du micro-ordinateur utilisé). Alors, on doit recourir à la technique de *descente en température* (DT), qui permet de forcer la convergence et de donner une estimation initiale $\Gamma^{(0)}$ adéquate. En effet, pour faire converger le système d'équations avec $\Gamma^{(0)} = 0$, on travaille à la densité correcte mais à plus haute température.

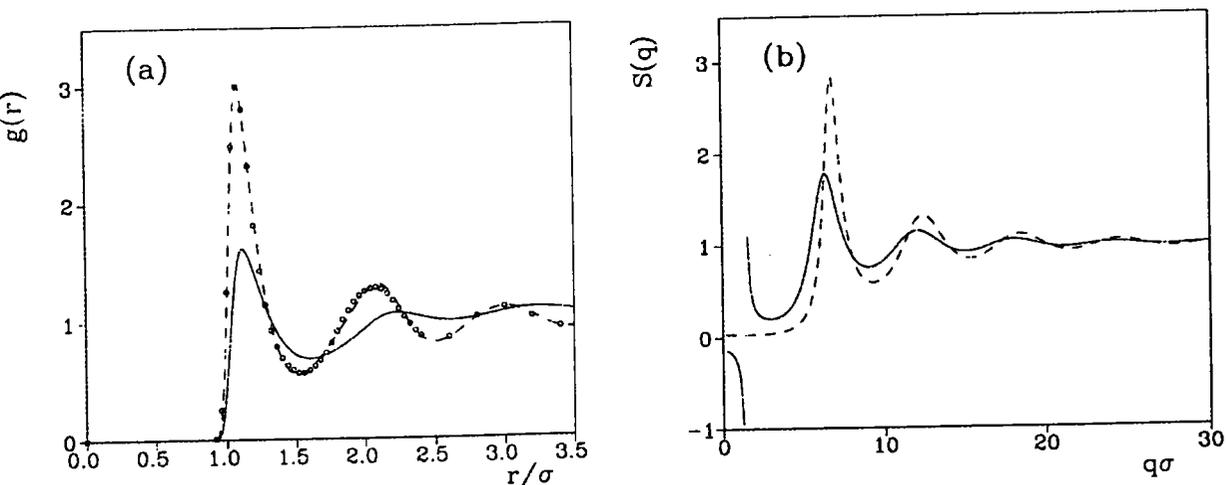


Figure 1.5: Fonction de distribution radiale $g(r)$ (a) et facteur de structure $S(q)$ (b). Les calculs ont été effectués sans la DT (—) et avec la DT (---).

On approche ensuite la température voulue par pas successifs avec la solution initiale $\Gamma^{(0)}$ du pas précédent, ce qui permet d'effectuer, en définitive, la résolution du système considéré avec une convergence rapide.

L'efficacité de cette méthode repose sur le fait suivant. A haute température, le système réel se trouve dans un état proche du gaz idéal dans lequel l'importance des interactions potentielles est réduite face à l'énergie thermique. Ceci a pour effet d'atténuer le facteur de Boltzmann présent dans les équations intégrales et d'accroître la rapidité de convergence.

Il convient d'employer systématiquement la méthode de descente en température pour éviter d'obtenir une solution de $g(r)$ et $S(q)$ non physique. La fonction de distribution radiale et le facteur de structure ont été calculés avec l'approximation SMSA au voisinage du point triple, pour le potentiel LJ. La convergence du système a été obtenue à la fois avec et sans la méthode DT, comme le montre la figure 1.5. Toutefois avec la DT, la bonne solution est trouvée pour toutes les valeurs de M alors que sans la DT, la solution n'est pas physique (point singulier de $S(q)$ pour $q = 0.16$ u.a.⁻¹ sur la figure 1.5(b)) sans doute parce que l'estimation initiale est trop éloignée de la solution finale.

Comme élément de comparaison, nous avons tracé les courbes de la fonction de distribution radiale $g(r)$ et du facteur de structure $S(q)$ obtenues avec les trois approximations

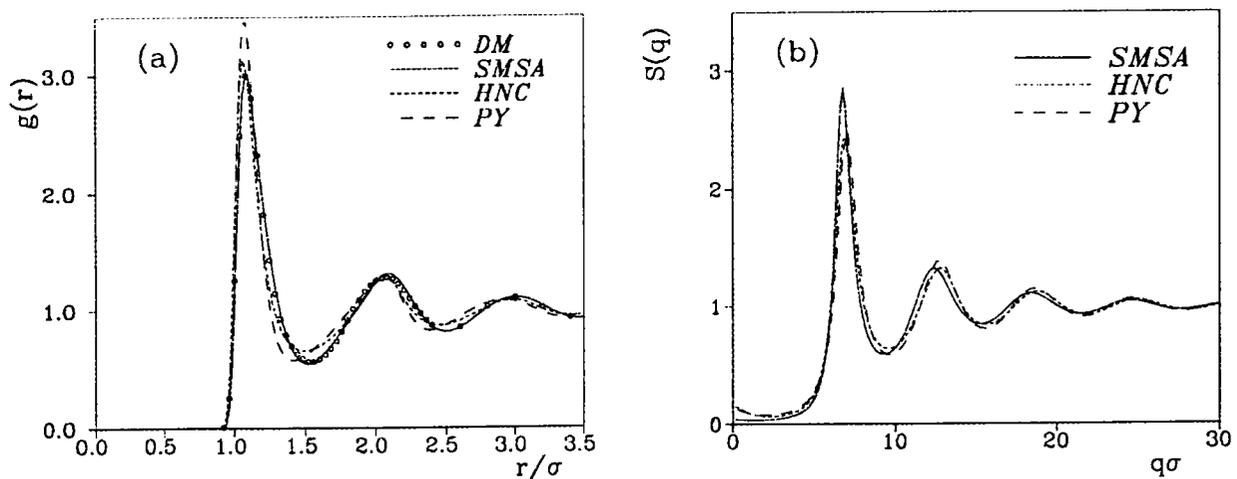


Figure 1.6: Fonction de distribution radiale $g(r)$ (a) et facteur de structure $S(q)$ (b) calculée avec différentes équations intégrales, pour un fluide de Lennard-Jones au voisinage du point triple ($T^* = 0.719$ et $\rho^* = 0.85$), et comparées aux calculs de simulation

les plus connues SMSA, PY et HNC (figure 1.6). De toute évidence, l'approximation SMSA est la meilleure. Cependant, dans le chapitre suivant, deux nouvelles approximations qui sont des interpolations entre PY et HNC [87] d'une part, et entre SMSA et HNC [112] d'autre part, seront étudiées avec plus de détails.

Calcul des équations d'état

Les paramètres x_{max} et Δx sont fixés de telle sorte que la précision des grandeurs thermodynamiques soit la meilleure.

Pour l'approximation SMSA et le potentiel de Lennard-Jones, le tableau 1.2 montre la variation de la pression (1.107) et de l'énergie d'excès (1.106) en fonction de x_{max} , pour différentes valeurs de la température et de la densité. On voit qu'il n'y a plus de différence au delà de $x_{max} = 12.8$. Il est clair qu'entre $x_{max} = 6.4$ et $x_{max} = 12.8$, les écarts sur les grandeurs thermodynamiques sont dus à la troncature de $g(r)$. Néanmoins pour les valeurs $\rho^* = 0.5$ et $T^* = 20$ et au delà, où les oscillations de $g(r)$ sont les plus marquées, l'effet de la coupure sur les fonctions de corrélation devient visible pour des valeurs de x_{max} bien inférieures à 6.4. Dans tous les cas, au delà de $x_{max} = 10$ les variations de $g(r)$ autour de 1 sont inférieures à 10^{-4} , de sorte qu'il n'est pas souhaitable de faire les calculs

T^*	ρ^*	x_{max}	Ce travail		ZH	
			$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$	$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$
20	0.5	6.40	1.70	-0.02	1.92	0.02
		12.80	1.70	-0.02		
		25.60	1.70	-0.02		
2.74	1.00	6.40	6.17	-1.75	6.26	-1.74
		12.80	6.15	-1.76		
		25.60	6.15	-1.76		
1.15	0.85	6.40	2.20	-5.01	2.26	-5.01
		12.80	2.16	-5.03		
		25.60	2.16	-5.03		
0.72	0.85	6.40	-0.29	-8.61		
		12.80	-0.36	-8.64		
		25.60	-0.37	-8.64		

Tableau 1.2: Influence de la borne supérieure x_{max} , avec $\Delta x = 0.025$, sur la pression et l'énergie d'excès. Les calculs, effectués avec l'approximation SMSA, sont comparés avec ceux de Zerah et Hansen (ZH).

avec x_{max} inférieur à 10.

La valeur du pas Δx ($= x_{max}/N$) joue également un rôle non négligeable sur le calcul des grandeurs thermodynamiques et le tableau 1.3 permet de voir la variation de la pression et de l'énergie d'excès en fonction du pas Δx , tout en gardant x_{max} constant. Avec un pas trop grand ($\Delta x = 0.04$) les calculs sont erronés. Pour les deux valeurs $\Delta x = 0.02$ et $\Delta x = 0.01$ les résultats corrects sont obtenus pour les grandeurs thermodynamiques, en accord avec ceux de Zerah et Hansen [112]. Le choix du pas $\Delta x = 0.02$ avec $N = 1024$ permet d'obtenir des résultats précis avec une extension spatiale de $g(r)$ suffisante.

T^*	ρ^*	Δx	Ce travail		ZH	
			$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$	$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$
20	0.5	0.01	1.92	-0.024	1.92	0.025
		0.02	1.88	-0.017		
		0.04	0.84	-0.084		
2.74	1.00	0.01	6.26	-1.73	6.26	-1.74
		0.02	6.24	-1.75		
		0.04	-0.01	-1.06		
1.15	0.85	0.01	2.25	-5.02	2.26	-5.01
		0.02	2.27	-5.01		
		0.04	-3.05	-2.16		
0.72	.85	0.01	-0.36	-8.64		
		0.02	-0.39	-8.64		
		0.03	-5.36	-3.38		

Tableau 1.3: Influence du pas Δx sur la pression et l'énergie d'excès pour $x_{max} = 10.24$. Les calculs, effectués avec l'approximation SMSA, sont comparés avec ceux de Zerah et Hansen (ZH).

Chapitre 2

EQUATIONS INTEGRALES AUTO-COHERENTES

2.1 Introduction

Les fondements des équations intégrales standard ont été exposés dans le chapitre 1. Celles-ci ont été testées pour de nombreux systèmes et plusieurs remarques générales se dégagent de ces études [12, 38]. L'équation de PY ne donne de bons résultats que pour des potentiels très durs et de courte portée. En particulier l'équation de PY n'est pas correcte pour des potentiels réalistes comme les potentiels oscillants ou les potentiels en $1/r$ (OCP, one component plasma). Par contre l'équation de la chaîne hyper réticulée (HNC) donne de meilleurs résultats là où celle de PY fait défaut. Ces deux équations sont en quelque sorte complémentaires. En réalité, de nombreux potentiels possèdent à la fois une partie fortement répulsive à courte distance et une partie attractive faible de longue portée. Dans ce cas, aucune des deux théories PY et HNC n'est vraiment adaptée.

L'équation MSA, qui est une extension de celle de PY lorsque l'on traite la partie à longue distance du potentiel de paire, améliore les résultats de la structure et de la thermodynamique. De plus, lorsque le système de référence est un fluide de sphères dures, l'approximation MSA conduit à des solutions analytiques, ce qui constitue son avantage le plus marquant et son succès. Sa généralisation à des potentiels continus plus réalistes souligné dans la section 1.4.2 est l'équation SMSA. Elle a été utilisée dans le

chapitre 1 avec un potentiel de Lennard-Jones et comme cela a été déjà mentionné, les résultats qu'elle fournit pour $S(q)$ et $g(r)$ sont meilleurs que ceux qui sont obtenus avec les équations de PY et de HNC.

Pourtant, toutes ces équations (PY, HNC, SMSA, etc...) présentent des défauts. D'une part, elles sont incapables de fournir simultanément des résultats corrects pour la structure et les grandeurs thermodynamiques d'un fluide. D'autre part la compressibilité (1.41), obtenue par dérivation de l'équation du viriel (1.34), et celle obtenue par l'équation de compressibilité (1.40), ne sont pas égales, signe d'une *incohérence thermodynamique* (la différence entre les deux valeurs en est une mesure). Ceci s'explique par le fait que ces équations sont des approximations. En fait, avec une théorie exacte, les deux voies menant à la compressibilité devraient donner des résultats identiques, aux erreurs numériques près, comparables à ceux de simulation (MC ou DM). De plus, la compressibilité calculée devrait se rapprocher d'autant plus de la valeur expérimentale que le potentiel de paire est mieux adapté au système

Pour réduire l'incohérence thermodynamique qui vient d'être mentionnée, certains auteurs ont tenté de mélanger les approximations entre elles. En se référant au fait que, pour des distances supérieures au diamètre des sphères dures, la vraie fonction de corrélation directe devrait vraisemblablement se situer entre $c^{PY}(r)$ et $c^{HNC}(r)$. Rowlinson [91] a proposé d'utiliser une fonction $c(r)$, interpolée entre celles de PY et de HNC, la méthode devant procurer les avantages de PY à courte distance et de HNC à longue distance. La fonction de corrélation directe s'écrit :

$$c(r) = \{\exp(-\beta u(r)) - 1\}y(r) + K(\rho)\{y(r) - 1 - \ln(y(r))\} \quad (2.1)$$

où $K(\rho)$ est une constante d'interpolation ne dépendant que de la densité ρ et $y(r)$ ($= \exp(\beta u(r))g(r)$) est une fonction continue qui se comporte comme $g(r)$ quand $r > \sigma$. En particulier, dans le cas des sphères dures, quand $K(\rho) = 0$, la relation (2.1) se réduit à celle de PY et quand $K(\rho) = 1$ elle se réduit à celle de HNC. Par le développement de $K(\rho)$ en puissance de la densité, les différents termes sont déterminés de manière à égaler les coefficients du viriel obtenus par l'équation de pression avec ceux issus de l'équation de compressibilité. En principe, la détermination de tous les termes du développement permet de lever totalement l'incohérence. Suivant l'idée d'interpolation de Rowlinson, d'autres équations intégrales ont ensuite été développées par Lado [60], pour le potentiel

CHS, et par Hutchinson et Conkie [51, 52], pour le potentiel HS et pour les potentiels en puissance inverse de r . Plus récemment, Rogers et Young [87], puis Zerah et Hansen [112] ont construit des équations intégrales interpolées au moyen d'une fonction dépendant de la distance (section 2.2). Ces équations, basées sur le travail de Rowlinson, seront appelées *équations intégrales de mélanges*.

Les équations de PY et de HNC ont été déduites par le développement au premier ordre des fonctionnelles (1.69). Partant du principe que l'incohérence provient des termes d'ordres supérieurs négligés dans les développements, Verlet [97, 98] a rajouté les termes du deuxième ordre donnant lieu aux équations intégrales PY2 et HNC2. Ces dernières, qui contiennent explicitement la fonction de distribution à trois corps, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$, sont difficiles à exploiter numériquement. Toutefois Verlet et Levesque [100] ont obtenu des résultats en nette amélioration aux faibles et moyennes densités. Par contre, aux fortes densités, caractéristiques de l'état liquide, PY2 et HNC2 ne sont pas satisfaisantes. Utilisant le même raisonnement que Verlet, Lado [61] puis Rosenfeld et Ashcroft [88] ont construit une fonction $B(r)$, dite *fonction bridge*, qui contient formellement tous les termes du développement de Percus supérieurs au premier ordre qui manquent dans l'approximation HNC. L'introduction de la fonction bridge venant modifier la fonction de corrélation directe de HNC, conduit à l'équation MHNC (modified HNC) :

$$c^{MHNC}(r) = \exp(-\beta u(r) + \gamma(r) + B(r)) - \gamma(r) - 1. \quad (2.2)$$

Il n'est pas possible d'obtenir la fonction $B(r)$ exactement mais elle peut-être calculée à l'aide d'un système de référence simple, contenant un paramètre ajustable, car elle possède une caractéristique universelle qui sera examinée dans la section 2.3. De très bons résultats sont obtenus quand elle est introduite dans (2.2). Cette classe de relations est appelée *équations intégrales étendues*.

Dans chaque type d'équations (de mélanges ou étendues), un paramètre doit être fixé par un critère dit *d'auto-cohérence thermodynamique*. Il en existe plusieurs. Par exemple, Hutchinson et Conkie [52] ont employé une égalité entre énergie et pression, donnée par Hiroike [47], valable uniquement pour les potentiels en puissance n -ième inverse de r . Pour les équations intégrales de mélanges, l'auto-cohérence est atteinte à l'aide d'un paramètre fixé de manière à égaler les compressibilités obtenues par deux voies différentes. Cette méthode, qui revient à identifier les résultats de (1.40) et de (1.41), a été utilisée par

Rogers et Young [87] et par Zerah et Hansen [112]. Bien qu'elle puisse être employée pour toutes les équations intégrales, dans le cas des équations intégrales étendues, on lui préfère le critère de Lado [61], fondé sur le principe de minimalisation de l'énergie libre (méthode variationnelle de Gibbs-Bogolioubov). Le critère de Lado est parfois encore amélioré en considérant un terme supplémentaire proposé par Rosenfeld [89, 90]. L'équation MHNC est alors appelée VMHNC (variational modified HNC). En résumé, toutes les équations intégrales auto-cohérentes dépendent explicitement d'un paramètre. Néanmoins, si ce dernier est fixé par un critère approprié, on peut considérer que ces équations en sont exemptes. Ainsi, chaque procédure de calcul comprend une équation intégrale paramétrée dont le paramètre est déterminé par un critère d'auto-cohérence basé généralement sur une contrainte thermodynamique. Les équations intégrales de ce type sont pratiquement toujours plus puissantes que les équations standard.

Dans la section 2.2, l'influence de la fonction d'interpolation des équations de Rogers et Young et de Zerah et Hansen sur la structure et la thermodynamique du potentiel de Lennard-Jones sera examinée. Dans la section 2.3, un choix particulier de fonction bridge dans MHNC permettra d'obtenir des résultats cohérents avec ceux de l'équation HMSA.

2.2 Equations intégrales de mélanges

2.2.1 Introduction

Deux équations intégrales de mélanges seront considérées ici : l'équation proposée par Rogers et Young [87] (RY), qui est une interpolation entre les approximations de PY et HNC, et celle de Zerah et Hansen [112] (HMSA) qui interpole entre SMSA et HNC. Les fonctions de corrélation s'écrivent respectivement

$$c^{RY}(r) = \exp(-\beta u(r)) \left\{ 1 + \frac{\exp[f(r)\gamma(r)] - 1}{f(r)} \right\} - \gamma(r) - 1, \quad (2.3)$$

et

$$c^{HMSA}(r) = \exp(-\beta u_0(r)) \left\{ 1 + \frac{\exp[f(r)\{\gamma(r) - \beta u_1(r)\}] - 1}{f(r)} \right\} - \gamma(r) - 1. \quad (2.4)$$

Le potentiel d'interaction de paire $u(r)$ ($= u_0(r) + u_1(r)$) subit, pour HMSA, la découpe WCA (1.82). Dans les travaux de Rogers et Young et de Zerah et Hansen, la fonction

d'interpolation $f(r)$ utilisée s'écrit en fonction du paramètre ajustable α positif :

$$f(r) = 1 - \exp(-\alpha r) \quad (2.5)$$

qui obéit aux contraintes suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} f(r) = 0, \quad (2.6)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} f(r) = 1$$

et

$$f(r) \in [0; 1]. \quad (2.7)$$

Quand $f(r) = 1$ ($\alpha = \infty$), RY et HMSA se réduisent à HNC et quand $f(r) = 0$ ($\alpha = 0$), RY devient PY alors que HMSA se réduit à SMSA. Avec la fonction $f(r)$, la condition (2.7) est vérifiée pour toute valeur de α .

Rogers et Young ont appliqué, avec succès, leur théorie à toute la gamme des potentiels purement répulsifs en puissance inverse de r incluant celui des sphères dures et celui du plasma à un composant. Pour chaque système étudié, le paramètre α est fixé de façon à avoir l'égalité des compressibilités calculée par l'équation du viriel et par l'équation de compressibilité, au voisinage du point triple. Cela est toujours possible du fait que les valeurs prises par les grandeurs thermodynamiques (P , E et $\beta\partial P/\partial\rho$) calculées à l'aide de l'équation de PY, d'une part, et celle de HNC, d'autre part, encadrent toujours les résultats de simulation [52] considérés comme "exacts". Le choix de α étant décidé pour le potentiel considéré, les calculs de structure et de thermodynamique conduisent à des résultats précis pour des gammes de températures et de densités importantes.

L'équation de PY n'est valable que pour des potentiels très durs et de courte portée. C'est pourquoi, il est préférable de remplacer, dans la procédure d'interpolation, l'équation de PY par celle de SMSA qui est mieux adaptée pour une plus grande variété de potentiels. Zerah et Hansen ont appliqué cette méthode, appelée HMSA, à divers systèmes (LJ, potentiel de Morse, liquides ioniques et mélanges binaires) et les résultats sont en très bon accord avec ceux de Monte Carlo ou de dynamique moléculaire. Leur équation qui se réduit à celle de RY pour des potentiels purement répulsifs, étend le domaine de validité

des équations intégrales de mélanges à des potentiels possédant une partie attractive. Mis à part ces travaux, HMSA n'a été appliquée que dans peu de cas. Parmi ceux-ci, on peut noter les travaux de Kahl et Pastore [80, 57] et de Lai *et al.* [64] sur les métaux alcalins.

Dans la méthode des équations intégrales de mélange, la fonction d'interpolation, $f(r)$ n'est pas unique et selon Zerah et Hansen [112], elle n'est certainement pas optimale. Ainsi, le but de cette section et du paragraphe suivant est d'éclaircir le rôle de $f(r)$ et de voir son influence sur les grandeurs thermodynamiques et la structure.

Le potentiel utilisé ici est celui de Lennard-Jones (1.44). Les paramètres présents dans la résolution numérique, étudiés au chapitre 1, sont $\Delta x = 0.02$, $N = 1024$ et $M = 60$. Ce nombre M d'équations de Newton-Raphson n'est pas optimisé mais c'est un bon compromis entre convergence et rapidité de calcul. La résolution numérique est effectuée en unités réduites qui ont été définies dans la section 1.5.2 ($x = r/\sigma$, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $T^* = k_B T/\epsilon$). Les grandeurs thermodynamiques, c'est-à-dire l'énergie, la pression et la compressibilité, qui vont être calculées dans ce chapitre ont été données par les relations (1.106) à (1.109) qu'il est utile de rappeler :

$$\frac{\beta E^{ex}}{\langle N \rangle} = \frac{8\pi\rho^*}{T^*} \int_d^{x_{max}} \left(\frac{1}{x^{10}} - \frac{1}{x^4} \right) g(x) dx, \quad (2.8)$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{16\pi\rho^*}{T^*} \int_d^{x_{max}} \left(\frac{1}{x^4} - \frac{2}{x^{10}} \right) g(x) dx. \quad (2.9)$$

$$\beta \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T^{(V)} = 1 - \frac{32\pi\rho^*}{T^*} \int_d^{x_{max}} \left(\frac{1}{x^4} - \frac{2}{x^{10}} \right) \left\{ g(x) + \frac{\rho^*}{2} \frac{\partial g(x)}{\partial \rho^*} \right\} dx. \quad (2.10)$$

$$\beta \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T^{(C)} = 1 - 4\pi\rho^* \int_0^{x_{max}} c(x) x^2 dx = \frac{1}{S(0)}. \quad (2.11)$$

La fonction de distribution radiale dépend de la densité, ce qui n'est pas le cas du potentiel de LJ. La relation (2.10) contient la dérivée de $g(x)$ par rapport à la densité et elle doit être effectuée numériquement. On utilise à cette fin la formule classique de dérivation :

$$\frac{\partial g(x)}{\partial \rho^*} = \frac{1}{2\Delta\rho^*} \{g(x; \rho^* + \Delta\rho^*) - g(x; \rho^* - \Delta\rho^*)\}. \quad (2.12)$$

On choisit $\Delta\rho^*$ de telle sorte que sa diminution d'un ordre de grandeur ne modifie plus la valeur de (2.10). Ici $\Delta\rho^* = 10^{-3}$ est suffisant.

2.2.2 Fonction d'interpolation

Cette section a pour objectif de montrer que la fonction d'interpolation a une influence prépondérante dans une région réduite de l'espace réel, ce qui permettra de s'affranchir des contraintes (2.6).

Pour faire apparaître le domaine d'influence de $f(x)$, on choisit pour celle-ci la fonction de Heaviside

$$f(x) = \theta(x - \alpha^*), \quad (2.13)$$

qui satisfait à (2.6). Pour une valeur donnée de α^* ($= \alpha/\sigma$), le calcul de la fonction de corrélation directe $c(x)$ est effectué avec l'approximation de HNC lorsque $x > \alpha^*$ et avec l'approximation de PY (ou SMSA) lorsque $x < \alpha^*$. Ainsi, quand $\alpha^* = 0$ les valeurs de l'énergie et de la pression sont celles de HNC alors que pour α^* tendant vers l'infini, on obtient celles de PY (ou SMSA). Entre ces deux cas extrêmes, les grandeurs thermodynamiques varient en fonction de α^* . On peut voir cette variation sur le tableau 2.1 pour différentes conditions de températures et de densités ; les indices (s) indiquent les résultats de calculs de simulation de Verlet [99]. On enregistre l'essentiel de la variation de l'énergie et la pression pour des valeurs de α^* comprises dans le domaine [0.8; 1.2]. En dehors, pour $\alpha^* < 0.8$ ou $\alpha^* > 1.2$, les résultats qui correspondent aux équations de PY (ou SMSA) ou de HNC sont très vite atteints. Pour les équations intégrales RY et HMSA, il semble donc que la fonction d'interpolation $f(x)$ n'a une influence qu'au voisinage de $x = 1$.

Afin de vérifier que les résultats sont vraiment insensibles à $f(x)$ dans les domaines $[0; 0.8]$ et $[1.2, \infty[$ de α^* , on a construit une nouvelle fonction en escalier

$$f(x) = \begin{cases} C_1 & \text{si } x < 0.8, \\ C_2 & \text{si } 0.8 < x < 1.2, \\ C_3 & \text{si } x > 1.2, \end{cases} \quad (2.14)$$

où C_1 , C_2 et C_3 sont des constantes ajustables qui satisfont à la condition (2.6). Comme cela apparaît dans le tableau 2.2, lorsqu'on fait varier C_1 et C_3 pour une valeur donnée de C_2 , la pression, l'énergie et la compressibilité ne dépendent pas des valeurs que prennent C_1 et ne dépendent pratiquement pas de celles prises par C_3 . En revanche la constante C_2 est la seule qui contribue réellement à la variation des grandeurs thermodynamiques. Quand C_2 augmente, les valeurs de la compressibilité obtenues par l'équation du viriel

	α^*	RY		HMSA	
		$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$	$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$
$T^* = 20$ $\rho^* = 0.5$ $\beta P_s/\rho = 1.93$ $\beta E_s^{ex}(N) = 0.026$	0.0	1.957	0.030	1.957	0.030
	0.5	1.957	0.030	1.957	0.030
	0.8	1.942	0.027	1.940	0.027
	0.9	1.898	0.018	1.885	0.016
	1.1	1.890	0.018	1.880	0.016
	1.5	1.892	0.018	1.885	0.017
$T^* = 5$ $\rho^* = 1$ $\beta P_s/\rho = 6.43$ $\beta E_s^{ex}(N) = -0.457$	3.0	1.892	0.018	1.885	0.017
	0.0	7.620	-0.201	7.620	-0.201
	0.5	7.620	-0.201	7.620	-0.201
	0.8	7.620	-0.201	7.620	-0.200
	0.9	6.741	-0.387	6.521	-0.447
	1.1	5.909	-0.544	5.687	-0.587
$T^* = 2.74$ $\rho^* = 1.1$ $\beta P_s/\rho = 10.17$ $\beta E_s^{ex}(N) = -1.35$	1.5	5.911	-0.546	5.718	-0.580
	3.0	5.889	-0.549	5.716	-0.580
	0.0	12.481	-0.883	12.481	-0.883
	0.5	12.481	-0.883	12.481	-0.883
	0.8	12.481	-0.883	12.481	-0.883
	0.9	11.792	-1.031	11.526	-1.118
	1.1	9.079	-1.572	8.463	-1.696
	1.5	8.988	-1.597	8.473	-1.689
	3.0	8.968	-1.601	8.476	-1.687

Tableau 2.1: Variation de l'énergie et de la pression en fonction du paramètre de mélange α^* de la fonction de Heaviside pour les équations intégrales RY et HMSA.

augmentent et celles provenant de l'équation de compressibilité diminuent. Pour le cas étudié ($T^* = 2.74$ et $\rho^* = 1.1$), ces deux grandeurs se coupent pour une valeur de C_2 comprise dans l'intervalle $[0.25; 0.50]$ et ceci indépendamment des valeurs de C_1 et de C_3 . Par conséquent, la fonction $f(x)$ peut être réduite à une constante :

$$f(x) \equiv f_0(T^*, \rho^*), \quad \text{pour tout } x \in [0; \infty] \quad (2.15)$$

qui sera désormais nommée *constante de mélange* f_0 . Elle dépend, non seulement de la température et de la densité, mais aussi de la théorie choisie. En principe, on impose à la constante de rester dans le domaine compris entre zéro et un.

2.2.3 Application au potentiel de Lennard-Jones

Dans le cas des équations intégrales HMSA et RY, l'auto-cohérence thermodynamique revient à fixer la constante de mélange f_0 . On retient la valeur de f_0 pour laquelle les

$T^* = 2.74 \quad \rho^* = 1.1$						
C_1	C_2	C_3	$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$	$\beta \partial P/\partial \rho ^{(C)}$	$\beta \partial P/\partial \rho ^{(V)}$
0	0.25	0	9.710	-1.442	46.63	43.20
0.5	0.25	0	9.710	-1.442	46.63	43.20
1	0.25	0	9.710	-1.442	46.63	43.19
1	0.25	0.5	9.743	-1.435	45.96	43.41
1	0.25	1	9.782	-1.428	45.30	43.62
1	0.5	1	10.81	-1.222	36.33	48.47
1	0.75	1	11.69	-1.043	30.50	52.32
1	1	1	12.48	-0.883	26.35	55.32

Tableau 2.2: Variation de l'énergie, de la pression et de la compressibilité en fonction des paramètres de la fonction en escalier avec HMSA.

résultats de compressibilité obtenus par les équations du viriel et de la compressibilité coïncident.

Pour HMSA, le tableau 2.3 donne les résultats de pression, d'énergie et de compressibilité pour un large éventail de températures et de densités. Les valeurs de la compressibilité inverse ($\beta \partial P/\partial \rho$) indiquées, correspondent à la situation où l'auto-cohérence est obtenue. On s'est contenté de déterminer f_0 au centième près sur la grandeur la plus sensible à la variation de la constante de mélange qu'est $\beta \partial P/\partial \rho$. Cette approximation n'entraîne pas d'erreurs supérieures à deux pour-cent. Le tableau montre que f_0 dépend à la fois de la température et de la densité. A densité constante, f_0 diminue avec T^* . Par contre, il est difficile de déceler un comportement systématique de sa variation avec ρ^* , si ce n'est qu'à forte densité f_0 est généralement plus petite. Ainsi, au niveau de l'interpolation, une valeur de la constante de mélange inférieure à 0.5 indique que le résultat est plus proche de SMSA que de HNC, SMSA étant alors plus efficace que HNC. Par soucis de comparaison, le tableau 2.3 contient les valeurs de c^* déduites de α^{ZH} par la relation

$$c^* = 1 - \exp(-\alpha^{ZH}), \quad (2.16)$$

	HMSA					MC/DM/ZH		
	ρ^*	f_0	$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$	$\beta \partial P/\partial \rho$	c^*	$\beta P_s/\rho$	$\beta E_s^{ex}/N$
$T^* = 100$	1	0.35	2.97	0.363	6.363	0.45	2.95 2.96*	0.361 0.362*
	2	0.40	9.36	1.74	30.26	0.49	9.50 9.39*	1.77 1.74*
	2.5	0.44	16.15	3.276	37.86	0.53	16.29 16.21*	3.304 3.29*
$T^* = 20$	0.5	0.48	1.92	0.023	3.391	0.33	1.93 1.94*	0.026 0.029*
	1.333	0.36	7.90	0.928	25.69	0.41	8 7.94*	0.943 0.932*
	1.765	0.40	16.38	2.581	62.23	0.45	16.68 16.35*	2.65 2.57*
$T^* = 5$	0.5	0.45	1.821	-0.482	3.699	0.33	1.876 1.86*	-0.474 -0.472*
	1	0.29	6.34	-0.458	22.84	0.31	6.43 6.34*	-0.457 -0.457*
	1.279	0.34	13.07	0.35	53.83	0.46	13.44 13.03*	0.435 0.341*
$T^* = 2.74$	0.55	0.31	1.651	-1.17	4.190	0.31	1.65 1.65*	-1.17 -1.17*
	1	0.27	7.12	-1.58	30.60	0.28	7.37 7.13*	-1.53 -1.57*
	1.1	0.29	9.90	-1.405	44.47	0.30	10.17 9.92*	-1.35 -1.39*
$T^* = 1.15$	0.60	0.38	-0.039	-3.588	2.527	0.28	0.07 0.01*	-3.57*
	0.65	0.23	0.255	-3.866	4.731	0.23	0.306 0.24*	-3.87*
	0.75	0.18	1.143	-4.438	10.84	0.18	1.17 1.14*	-4.44*
	0.85	0.19	2.839	-4.930	20.87	0.19	2.86 2.80*	-4.93*
$T^* = 0.719$	0.85	0.15	0.42	-8.57	20.99	-	0.36	-8.51

Tableau 2.3: Pression, énergie et compressibilité auto-cohérentes avec HMSA

qui a été employée par Zerah et Hansen [112, tableau II]. Ainsi c^* , qui est la valeur de leur fonction d'interpolation pour l'abscisse $x = 1$, peut être avantageusement comparée à notre valeur de f_0 . La bonne concordance entre c^* et f_0 confirme que la fonction d'interpolation ne joue son rôle que dans un intervalle très étroit autour de $x = 1$. Pour ce qui est de la fonction de distribution radiale, à forte densité et à faible température, $g^{SMSA}(x)$ est proche de la fonction "exacte" obtenue par simulation. Enfin, les grandeurs thermodynamiques calculées ici ont des valeurs extrêmement proches de celles de Zerah et Hansen. Ainsi, dans le cadre du potentiel de Lennard-Jones tout au moins, le choix d'une constante pour la fonction d'interpolation semble tout à fait adéquat.

	ρ^*	RY				DM/MC/ZH	
		f_0	$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$	$\beta \partial P/\partial \rho$	$\beta P_s/\rho$	$\beta E_s^{ex}/N$
$T^* = 100$	1	0.32	2.96	0.361	6.370	2.95	0.361
	2	0.41	9.39	1.74	29.97	9.50	1.77
	2.5	0.44	16.15	3.28	57.72	16.29	3.304
$T^* = 20$	0.5	0.40	1.917	0.023	3.370	1.93	0.026
	1.333	0.34	7.87	0.922	25.57	8	0.943
	1.765	0.39	16.32	2.57	62.01	16.68	2.65
$T^* = 5$	0.5	0.14	1.821	-0.484	3.624	1.876	-0.474
	1	0.20	6.27	-0.475	22.03	6.43	-0.457
	1.279	0.29	12.86	0.304	52.61	13.44	0.435
$T^* = 2.74$	0.55	-0.33	1.663	-1.177	3.899	1.65	-1.17
	1	0.12	6.97	-1.62	28.36	7.37	-1.53
	1.1	0.18	9.67	-1.46	41.51	10.17	-1.35
$T^* = 1.15$	0.60	-1.8	0.333	-3.616	2.282	0.07	-3.57*
	0.65	-1.58	0.540	-3.912	3.531	0.306	-3.87*
	0.75	-1.22	1.430	-4.474	7.847	1.17	-4.44*
	0.85	-0.70	2.886	-4.99	15.43	2.86	-4.93*
$T^* = 0.719$	0.85	-4.00	2.099	-8.562	12.72	0.36	-8.51

Tableau 2.4: Pression, énergie et compressibilité déterminées avec l'équation de RY.

Pour des potentiels ayant une partie attractive à longue distance, l'équation de RY n'est pas adéquate car l'auto-cohérence ne peut pas être atteinte pour des températures et des densités trop faibles. On a reporté dans le tableau 2.4 les résultats obtenus avec un potentiel de LJ. Pour toutes les valeurs de $T^* \geq 5$ et $\rho^* > 0.5$, les résultats de PY et de HNC encadrent ceux de simulation. Dans les autres cas, ceci n'a plus lieu. Toutefois, le fait que $f(x)$ soit une constante, permet techniquement de procéder à une extrapolation et de trouver l'auto-cohérence avec des valeurs négatives de f_0 . Les résultats obtenus sont corrects mais, en général, ils sont moins bons pour l'équation intégrale de RY que pour celle de HMSA. La figure 2.1 montre les fonctions de distribution radiale et les facteurs de structure obtenus au point triple ($\rho^* = 0.85$ et $T^* = 0.719$) avec RY, pour des valeurs f_0 négatives. Elles sont comparées aux courbes correspondantes de HMSA. Les pics de $S(q)$ sont très marqués et déphasés par rapport à HMSA. Quant à la fonction de distribution radiale $g(r)$, elle présente des oscillations très désordonnées. Ceci certainement parce que l'extrapolation a été poussée trop loin ($f_0 = -4$). Dans les cas où f_0 est faiblement négative, les résultats restent corrects, à l'image de la figure 2.2. Les plus grosses différences enregistrées se trouvent aux petites valeurs de q sur $S(q)$ et se répercutent sur la hauteur du premier pic de $g(r)$.

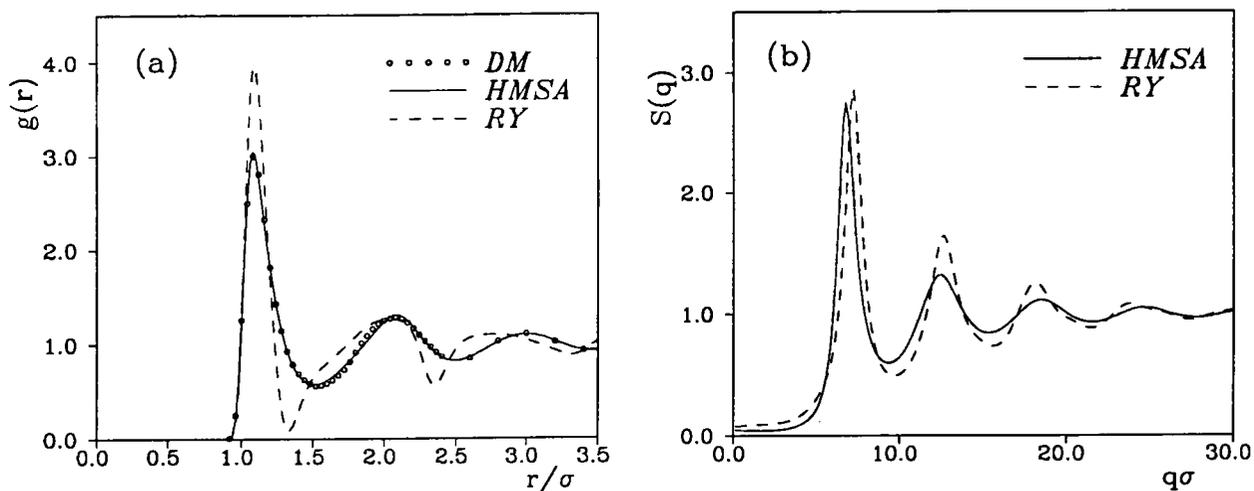


Figure 2.1: Comparaison des fonctions de distribution radiale (a) et des facteurs de structure (b) entre les équations intégrales de HMSA et de RY, d'un fluide de LJ au voisinage du point triple ($\rho^* = 0.85$ et $T^* = 0.719$).

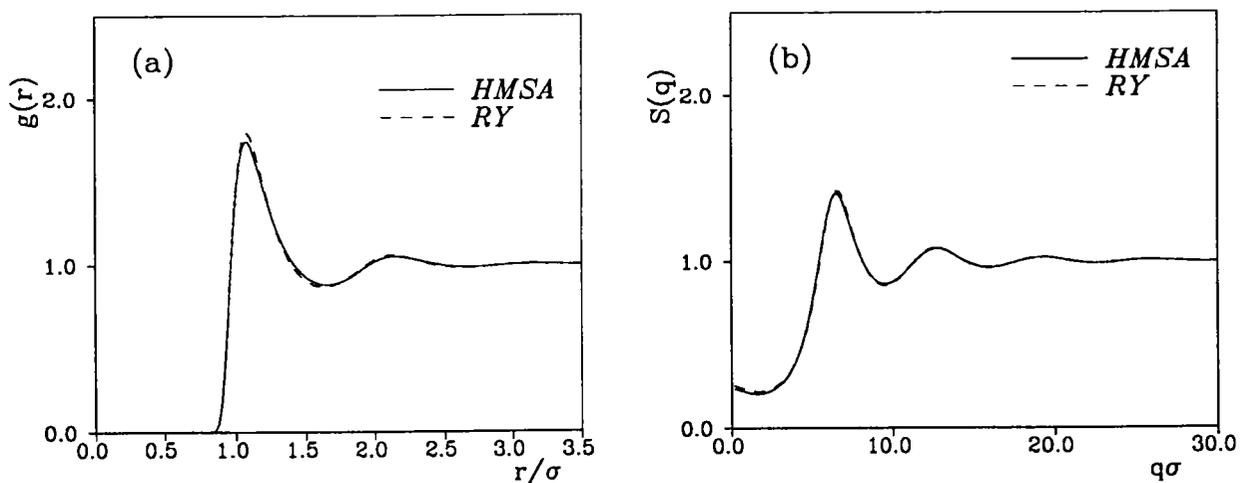


Figure 2.2: Comparaison des fonctions de distribution radiale (a) et des facteurs de structure (b) entre les équations intégrales de HMSA et de RY, pour un fluide de LJ avec $\rho^* = 0.55$ et $T^* = 2.74$.

2.3 Equations intégrales étendues

2.3.1 Introduction

L'équation intégrale de la chaîne hyper-réticulée modifiée (MHNC) peut être obtenue en adjoignant la fonction bridge $B(r)$ à l'approximation de la chaîne hyper-réticulée

$$c^{MHNC}(r) = \exp(-\beta u(r) + \gamma(r) + B(r)) - \gamma(r) - 1. \quad (2.17)$$

Dans la mesure où $B(r)$ est parfaitement connue, c'est une relation exacte. La fonction bridge $B(r)$ contient formellement tous les termes du développement fonctionnel (somme de tous les graphes élémentaires dans la méthode des diagrammes de Mayer) supérieurs au premier ordre, pour un potentiel de paire $u(r)$ spécifié.

Chaque fonction bridge utilisée conduit à une équation intégrale particulière. Les quatre équations les plus courantes peuvent être obtenues avec les expressions de $B(r)$ suivantes :

- HNC :

$$B(r) = 0, \quad (2.18)$$

- PY :

$$B(r) = -\gamma(r) + \beta u(r) - \ln(g(r)), \quad (2.19)$$

- MSA :

$$B(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r < \sigma \\ -g(r) + 1 + \ln(g(r)) & \text{pour } r > \sigma \end{cases} \quad (2.20)$$

où σ est le diamètre des sphères dures.

- SMSA :

$$B(r) = -\gamma(r) + \beta u_1(r) + \ln(1 + \gamma(r) - \beta u_1(r)). \quad (2.21)$$

Les équations de mélanges HMSA et RY sont aussi obtenues au moyen des fonctions bridge suivantes :

- HMSA :

$$B(r) = -\gamma(r) + \beta u_1(r) + \ln \left(1 + \frac{\exp\{f_0(\gamma(r) - \beta u_1(r))\} - 1}{f_0} \right), \quad (2.22)$$

- RY :

$$B(r) = -\gamma(r) + \ln \left(1 + \frac{\exp(f_0\gamma(r)) - 1}{f_0} \right). \quad (2.23)$$

Evidemment, en prenant la limite en zéro de f_0 dans $B^{HMSA}(r)$, on retrouve $B^{SMSA}(r)$. Par ailleurs, ces deux fonctions contiennent explicitement la partie à longue distance du potentiel de paire qui n'a pas une grande influence.

L'originalité de la théorie MHNC vient du principe d'*universalité* de la fonction bridge qui ressort de l'étude systématique de Rosenfeld et Ashcroft [88]. Le calcul de la fonction bridge, avec divers types d'interactions, d'une part, et son extraction à partir de données de simulation [32, 69, 58, 67], d'autre part, ont montré que la forme de $B(r)$ était pratiquement invariable à petite distance ($r < 1.2\sigma$). En d'autres termes, l'essentiel du comportement de la fonction bridge est dominé par les interaction répulsives à courte distance. $B(r)$ est négative et varie fortement dans la région $r < 1.2\sigma$. Elle est proche de zéro ailleurs, ce qui a pour conséquence de modifier $g^{HNC}(r)$, essentiellement dans la partie montante du premier pic. Les modifications de $g(r)$ aux plus grandes distances dépendent du mode de calcul de $B(r)$, mais restent modestes.

En vertu de l'universalité de la fonction bridge, le choix du système de sphères dures pour son calcul semble tout indiqué. En effet pour ce système, d'une part, l'approximation de PY conduit à une solution analytique de la fonction de corrélation directe [108, 95, 109] ; d'autre part, à partir des résultats de simulation, la fonction de distribution radiale et la fonction de corrélation directe ont été paramétrisées avec précision par Verlet et Weis [101] et par Henderson et Grundke [46]. Ainsi $B^{HS}(r)$ qui dépend d'un seul paramètre ajustable, celui du diamètre des sphères dures σ , peut être calculée analytiquement. Cette fonction bridge s'écrit :

$$B(r; \sigma) = -y(r) + 1 + \ln(y(r)), \quad (2.24)$$

où $y(r)$ est une fonction continue pour tout r et

$$y(r) = \begin{cases} -c^{HS}(r) & \text{pour } r < \sigma, \\ g^{HS}(r) & \text{pour } r > \sigma. \end{cases} \quad (2.25)$$

Pour le potentiel de sphères dures, on dispose donc d'une expression analytique pour la fonction bridge $B(r; \sigma)$ dont l'étude a été entreprise pour différentes valeurs du paramètre σ [88].

La fonction bridge étant construite, trouver les solutions de l'équation intégrale MHNC avec le potentiel $u(r)$, revient à résoudre celle de HNC avec le potentiel effectif

$$u_{eff}(r) = u(r) - k_B T B(r; \sigma) \quad (2.26)$$

Néanmoins, il faut déterminer la valeur du paramètre en fonction de critères très souvent basés sur la méthode variationnelle. Un autre critère, déjà utilisé dans la section précédente et qui servira encore dans la prochaine section, consiste à faire varier σ de manière à établir l'égalité des compressibilités obtenues de (1.40) et de celles de (1.41). Le bon accord de MHNC avec la simulation, pour divers types de potentiels, renforce l'idée d'universalité de $B(r)$.

2.3.2 Choix de la fonction bridge

Dans la section précédente, il n'a été question que du potentiel de sphères dures pour élaborer la fonction bridge. A présent, on veut calculer la fonction bridge à partir de la partie répulsive d'un potentiel de paire quelconque. Le calcul, se faisant numériquement à partir du potentiel que l'on veut étudier, élimine tout choix de représentation analytique de (2.24). On va d'une part, comparer cette fonction bridge à celle des sphères dures calculée par Rosenfeld et Ashcroft [88], et d'autre part, montrer qu'elle conduit à des résultats pour les grandeurs thermodynamiques quasiment identiques à ceux obtenus par l'équation HMSA.

Considérons un potentiel possédant une partie fortement répulsive et une partie faiblement attractive, comme par exemple celui de Lennard-Jones. On peut lui faire subir la découpe WCA et le mettre sous la forme $u(r) = u_0(r) + u_1(r)$; $u_0(r)$ peut alors être considérée comme étant un potentiel de référence. Le facteur de structure $S(q)$, calculé avec $u_0(r)$ seule, possède déjà l'essentiel des caractéristiques observées. La partie $u_1(r)$ permet cependant d'affiner les résultats ; $u_1(r)$ est nécessaire pour rendre compte, par

exemple, du comportement de la structure au voisinage du point critique que $u_0(r)$ ne permettrait pas d'obtenir seule.

Dans le cas du potentiel de LJ, pour des conditions physiques données (ρ^* et T^* , $\sigma = 1$ en unités réduites), la partie répulsive ne contient pas de paramètre ajustable contrairement aux sphères dures. On construit alors une fonction bridge avec l'équation HMSA. Ne considérant que $u_0(r)$, la relation (2.22) devient :

$$B_0(r; f_0) = -\gamma_0(r) + \ln \left(1 + \frac{\exp\{f_0\gamma_0(r)\} - 1}{f_0} \right), \quad (2.27)$$

et dépend d'un paramètre unique : la constante de mélange f_0 . L'indice (0) de la fonction $\gamma(r)$ indique qu'elle a été calculée avec la partie répulsive uniquement donnée par la relation (1.82) et qui s'écrit dans le cas du potentiel de LJ

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) - \epsilon & \text{si } r < r_m, \\ 0 & \text{si } r > r_m. \end{cases}$$

La fonction $B_0(r; f_0)$ qui ne contient pas explicitement le potentiel de paire, est employée pour calculer les fonctions de corrélation à l'aide de l'équation MHNC :

$$c(r) = \exp(-\beta u(r) + \gamma(r) + B_0(r; f_0)) - \gamma(r) - 1. \quad (2.28)$$

Comme il a été précisé plus haut, ceci revient à résoudre l'équation HNC avec le potentiel effectif (2.26) représenté sur la figure 2.3. On remarque, sur cette figure, que la fonction bridge affecte à la fois la profondeur et la position du puits du potentiel de LJ. On peut voir, en examinant la relation (2.27), que l'on obtient la fonction bridge nulle pour $f_0 = 1$, réduisant (2.28) à HNC. Si l'on prend la limite en zéro de f_0 , on trouve la fonction bridge de PY (égale à celle de SMSA) pour la référence u_0 . La variation entre ces deux limites est montrée sur la figure 2.4. On peut d'ailleurs observer, sur cette figure, qu'il y a peu de différence entre $B_0(r; f_0)$ (relation (2.27)) et $B^{HMSA}(r; f_0)$ (relation (2.22)). Elles ont cependant une particularité que la fonction bridge avec le potentiel de HS n'a pas : la pente s'adoucit quand x tend vers zéro alors qu'elle est plus abrupte dans le cas du potentiel HS. La figure 2.5 montre la queue des fonctions bridge pour la valeur de $f_0 = 0.5$. Il a été impossible de calculer $B^{RY}(r)$ pour le potentiel LJ, dans le cas présenté ($T^* = 2.74$ et $\rho^* = 1$), alors que cela a été possible pour le potentiel des sphères dures.

Le calcul de la compressibilité nécessite celui de la dérivée de $g^{MHNC}(r)$ par rapport à la densité, ce qui suppose de calculer la fonction de distribution radiale et la fonction

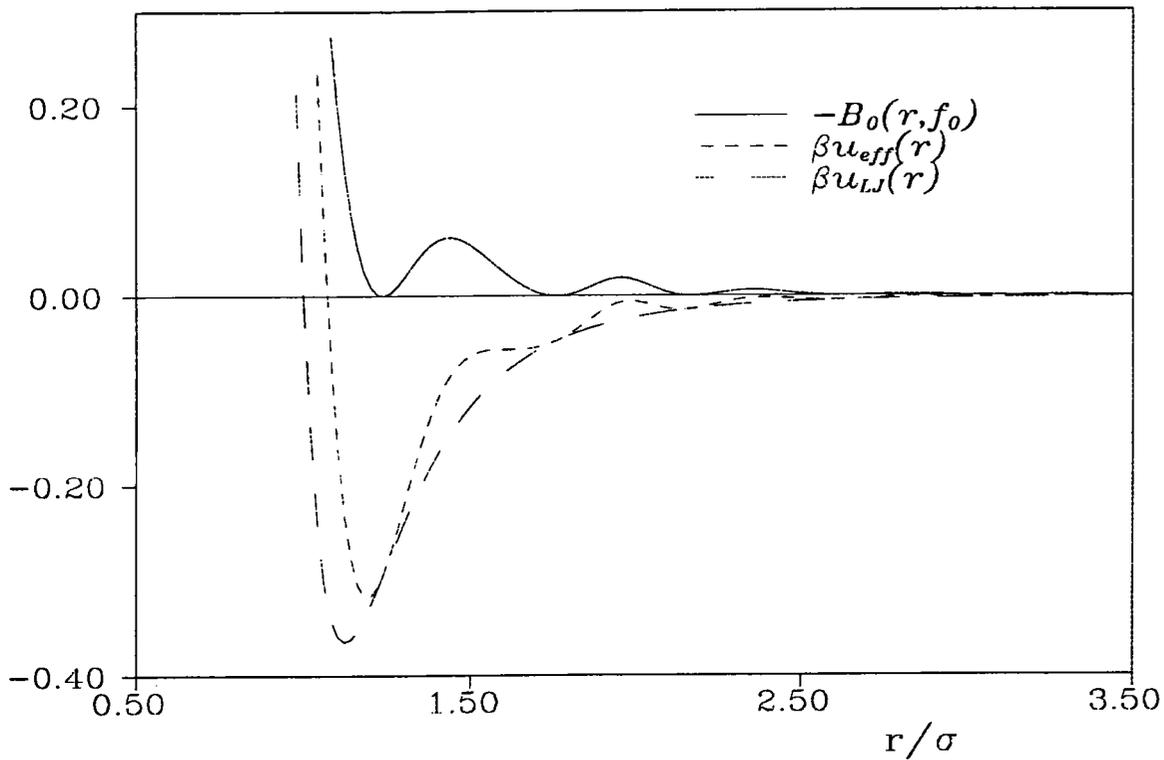


Figure 2.3: Calcul de $B_0(r; f_0 = 0.25)$ et du potentiel effectif, $u_{eff}(r)$ pour le potentiel de LJ avec $T^* = 2.74$ et $\rho^* = 1$.

bridge pour deux densités voisines (en $\rho^* + \Delta\rho^*$ et $\rho^* - \Delta\rho^*$) :

$$\frac{\partial g^{MHNC}(x)}{\partial \rho^*} = \frac{1}{2\Delta\rho^*} \{g(x; B_0(r; f_0, \rho^* + \Delta\rho^*), \rho^* + \Delta\rho^*) - g(x; B_0(r; f_0, \rho^* - \Delta\rho^*), \rho^* - \Delta\rho^*)\}. \quad (2.29)$$

La détermination de f_0 s'effectue comme dans la section précédente en égalant les équations de compressibilité et du viriel. Dans tous les cas étudiés les valeurs de f_0 qui conduisent à l'auto-cohérence sont identiques à celles obtenues avec HMSA. Quelques exemples sont indiqués dans le tableau 2.5 où on peut voir que les énergies sont difficilement distinguables de celles du tableau 2.3 ; les pressions et les compressibilités sont très légèrement différentes.

Pratiquement, le calcul de B_0 se fait numériquement contrairement à la majorité de ceux effectués dans le cadre de la théorie MHNC. Il s'avère que le calcul numérique de $\gamma_0(r)$ et $c_0(r)$, pour obtenir la fonction bridge uniquement avec $u_0(r)$, converge rapidement. De plus, il permet de disposer d'une bonne estimation initiale pour la procédure de calcul de

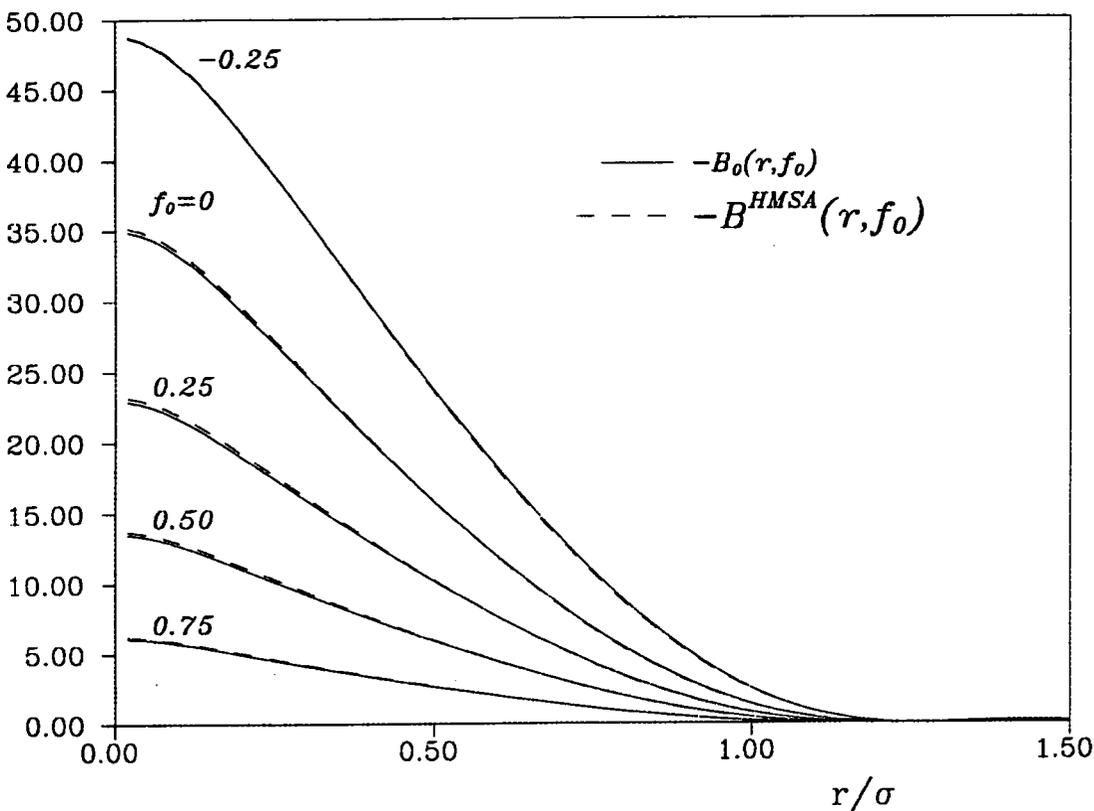


Figure 2.4: Variation des fonctions bridges avec la constante d'interpolation f_0 pour un potentiel de LJ avec $T^* = 2.74$ et $\rho^* = 1$.

MHNC, facilitant la convergence. Ce qui fait qu'en moyenne, HMSA et MHNC se valent en ce qui concerne le temps de calcul.

La fonction bridge présentée ici, a été calculée à l'aide de la partie répulsive du potentiel de Lennard-Jones. Il est possible d'en faire autant avec d'autres potentiels du même type et, s'ils contiennent un paramètre, il faudra simplement ajouter une autre condition indépendante pour le fixer. D'après les résultats obtenus, on peut estimer que cette fonction bridge possède toutes les caractéristiques nécessaires pour corriger HNC et que, dans ce cas, les équations HMSA et MHNC sont très proches l'une de l'autre.

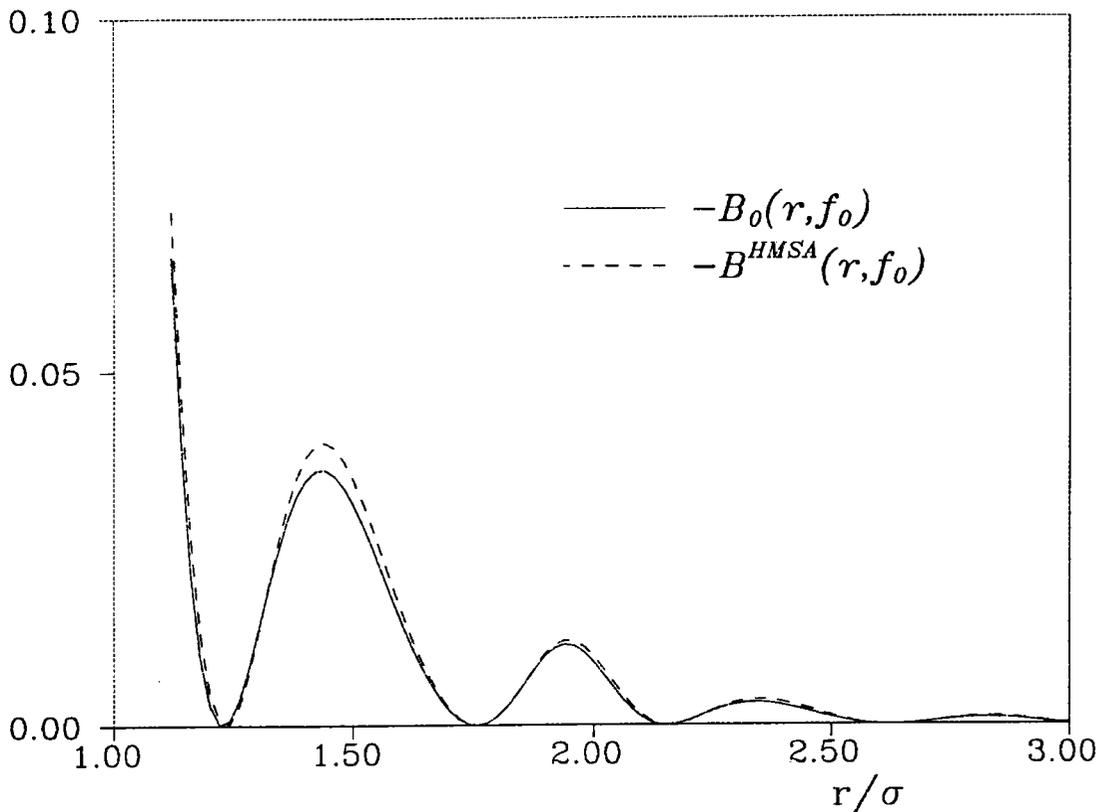


Figure 2.5: Comparaison de la fonction bridge $B_0(r; f_0)$ à grande distance avec celle de HMSA pour $f_0 = 0.5$ avec un potentiel de LJ pour $T^* = 2.74$ et $\rho^* = 1$.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les équations intégrales de mélange HMSA et RY ont été étudiées. Il s'avère que HMSA est une équation intégrale auto-cohérente très précise et adaptée aux potentiels réalistes, ce qui n'est pas le cas de RY. Elle pourra être utilisée pour les potentiels des métaux liquides basés sur la théorie des pseudopotentiels. De plus, la fonction de mélange a pu être réduite à une constante, sans altération sensible des résultats. Il faut toutefois être prudent quant à son utilisation éventuelle en procédant à une extrapolation si le besoin s'en fait sentir avec d'autres types de potentiels. L'emploi d'une constante de mélange f_0 rend beaucoup plus souple la résolution de l'équation intégrale HMSA. Cette dernière, munie de la constante d'interpolation f_0 , a permis aussi de calculer une fonction bridge qui a des caractéristiques similaires à celle des sphères dures. Une correspondance pourrait être établie entre le diamètre des sphères dures et la

MHNC					
	ρ^*	f_0	$\beta P/\rho$	$\beta E^{ex}/N$	$\beta \partial P/\partial \rho$
$T^* = 20$	1.333	0.36	7.90	0.929	25.71
	1.765	0.40	16.39	2.582	62.18
$T^* = 5$	0.5	0.45	1.819	-0.483	3.681
	1	0.29	6.32	-0.462	22.90
$T^* = 2.74$	0.55	0.31	1.632	-1.174	4.104
	1	0.27	7.078	-1.589	30.74

Tableau 2.5: Pression, énergie et compressibilité calculées avec l'équation intégrale MHNC en appliquant la condition d'auto-cohérence thermodynamique, avec MHNC

constante de mélange en conjonction avec le critère de Lado.

Analysis of two integral equations for simple liquids

J. L. Bretonnet and N. Jakse

Laboratoire de Physique des Liquides Métalliques, Université de Metz, 57045 Metz CEDEX 1, France

(Received 5 August 1991; revised manuscript received 10 February 1992)

The results of two integral equations for predicting the structure and the thermodynamic properties of simple liquids are compared. The first equation interpolates between the Percus-Yevick and the hypernetted-chain approximations and the second interpolates between the soft-core mean spherical and the hypernetted-chain approximations, by means of a suitable mixing function. It is found that these equations, which are thermodynamically consistent, provide results in good agreement with simulation studies for the Lennard-Jones potential.

The description of fluids of classical particles interacting through a pair potential usually requires the knowledge of the pair-correlation function $g(r)$. Thermodynamic perturbation methods for calculating $g(r)$ are conceptually useful and even accurate in some cases.¹ However, it seems that the alternative approach based on thermodynamically consistent integral equations provides greater reliability over large ranges of temperatures and densities.²⁻⁴ The method involves the treatment of the so-called "bridge function" including an appropriate parameter which is determined with a thermodynamic self-consistent criterion. In some cases, the integral equation interpolates continuously between the Percus-Yevick (PY) and hypernetted-chain (HNC) approximations (Roger and Young, RY). In other circumstances, it has as borderline cases the HNC and the soft-core mean spherical approximations (SMSA) (Zerah and Hansen, ZH).

It has been known for a long time that the PY approximation works very well for systems with short-range potentials, whereas the HNC seems to be more suitable for long-range potentials. So, for the hard-sphere fluid, the PY solution agrees fairly well with the Monte Carlo (MC) results and for the one-component plasma the HNC is superior to all integral equations. The aim of this paper is to determine what region of r is expected to be more sensitive to the approximations under consideration. In the following, we describe some details of the theory associated with the thermodynamically consistent integral equations. Then, we display the results obtained for the Lennard-Jones potential with both RY and ZH integral equations.

The starting point of the theory is the exact Ornstein-Zernike relation

$$h(r) = c(r) + \rho \int d\mathbf{r}' h(\mathbf{r}') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (1)$$

where ρ is the number density, $h(r)$ ($=g(r)-1$) is the total correlation function, and $c(r)$ is the direct correlation function that must be calculated by means of an auxiliary equation in conjunction with $g(r)$. Rogers and Young³ suggested employing the following relation as a closure equation:

$$g^{\text{RY}}(r) = \exp[-\beta v(r)] \times \left[1 + \frac{\exp\{f(r)[h(r)-c(r)]\} - 1}{f(r)} \right], \quad (2)$$

where $v(r)$ is the potential, $\beta = (k_B T)^{-1}$, and $f(r)$ is a mixing function which has the virtue of approaching unity when r tends to infinity and equal to zero when r is zero. Thus, it is easy to see that $g^{\text{RY}}(r)$ is similar to HNC when r becomes large and to PY when r equals zero.

According to Percus' functional Taylor expansion formalism Zerah and Hansen⁴ proposed using another closure equation:

$$g^{\text{ZH}}(r) = \exp[-\beta v_1(r)] \times \left[1 + \frac{\exp\{f(r)[h(r)-c(r)-\beta v_2(r)]\} - 1}{f(r)} \right]. \quad (3)$$

Here the assumption is made that the interionic pair potential $v(r)$ may be divided into the repulsive short range $v_1(r)$ and the weak attractive part $v_2(r)$, in the same approach as Weeks *et al.*,⁵

$$v_1(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_m) & \text{if } r < r_m \\ 0 & \text{if } r \geq r_m \end{cases}, \quad (4)$$

$$v_2(r) = \begin{cases} v(r_m) & \text{if } r < r_m \\ v(r) & \text{if } r \geq r_m \end{cases},$$

where r_m is the first-minimum distance of the pair potential. The mixing function $f(r)$ has the meaning previously described so that $g^{\text{ZH}}(r)$ reduces to HNC for small r and becomes comparable to SMSA for large values of r .

It may be of interest to link the mixing function $f(r)$ to the "universal bridge function" $B(r)$ of the modified hypernetted-chain approximation,² defined by the relation

$$g(r) = \exp[-\beta v(r) + h(r) - c(r) + B(r)]. \quad (5)$$

Although $B(r)$ is not known for any pair potential, Rosenfeld and Ashcroft² suggested that it should have

roughly the same form for all systems. The salient feature of $B(r)$ is its nearly linear behavior at the origin and its damped decay just before reaching the zero value, at about the distance of the hard core. Outside the core, the behavior of the tail depends on the potential but it does not affect drastically the universality assumption.⁶ Comparing Eq. (3) with Eq. (5) enables us to express $B(r)$, as a function of $f(r)$,

$$-B(r) = h(r) - c(r) - \beta v_2(r) - \ln \left[1 + \frac{\exp\{f(r)[h(r) - c(r) - \beta v_2(r)]\} - 1}{f(r)} \right] \quad (6)$$

The mixing function is usually taken under the form

$$f(r) = 1 - \exp(-\alpha r), \quad (7)$$

where α is a parameter that ensures the requirement of the thermodynamical consistency, in calculating the isothermal compressibility by two different routes. Since $f(r)$ is a smooth function of r , it is clear that RY progressively mixes up the two PY and HNC approximations while ZH mixes up HNC and SMSA, in a different manner for each particular value of α . As a matter of fact, to seek the right expanse of r ranged over by each approximation we have chosen the mixing function such as the Heaviside function:

$$f(r) = \begin{cases} 0 & \text{if } r < \alpha \\ 1 & \text{if } r \geq \alpha \end{cases} \quad (8)$$

so that α corresponds now to the bound which separates the r space between the region that is sensitive to the first approximation and the other that is sensitive to the second approximation.

The integral equations have been solved for the classical Lennard-Jones (LJ) 6-12 potential involving a weak, attractive well necessary for the decomposition of $v(r)$ required by the ZH equation. When the LJ reduced units are used, namely, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $T^* = (\beta\epsilon)^{-1}$, and $x = r/\sigma$, the LJ potential reads

$$\beta v(x) = \frac{4}{T^*} [x^{-12} - x^{-6}]. \quad (9)$$

Pair-correlation functions, pressures, and energies have been computed for moderate and high temperatures and densities, which is sufficient for our purpose. In terms of the dimensionless variables for the LJ potential, the pressure and energy equations are given as a function of the pair-correlation function $g(x)$ by

$$p^* = \frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{16\pi\rho^*}{T^*} \int [x^{-4} - 2x^{-10}]g(x)dx, \quad (10)$$

$$E^* = \frac{2E}{3Nk_B T} = 1 + \frac{16\pi\rho^*}{3T^*} \int [x^{-10} - x^{-4}]g(x)dx. \quad (11)$$

Our calculations have been performed with the now classical method developed by Gillan⁷ and improved by Labik *et al.*,⁸ but no mention will be made here of the

efficiency and accuracy of the method, which combines the traditional iterative scheme and the Newton-Raphson technique for solving the nonlinear integral equations. We found that a reasonable compromise to reach the convergence quickly was to choose a step size of 0.02 and a grid of 1024 points.

In Table I we present the results of the pressure and the energy as a function of the parameter $\alpha^* (= \alpha/\sigma)$ for the LJ potential, irrespectively of the thermodynamic consistency. We can see that the thermodynamic functions vary continuously with a significant structure in the range of α^* between 0 and 3 and that the results of MC or molecular dynamic calculations are correctly predicted for a given value of α^* close to 1. It is clear that $\alpha^* = 0$ is connected with HNC for both RY and ZH integral equations. On the other hand, the calculations indicate that PY and SMSA are reached with RY and ZH integral equations respectively when $\alpha^* = 3$, so that we do not show the results for values of α^* beyond 3. At high temperatures and medium densities, the differences between HNC and SMSA are very similar to that between HNC and PY, whereas at lower temperatures, especially for $T^* = 2.74$ and $\rho^* = 0.55$, these differences are more significant.

Nevertheless, the main feature that we wish to emphasize is the role of the region of r in which the mixing of the approximations takes place. Owing to our choice of the function $f(r)$, it appears that the change from one

TABLE I. Thermodynamic properties for the LJ potential. Energy and pressure have been calculated with the RY and ZH integral equations. The simulation results are taken from Zerah and Hansen (Ref. 4).

	α^*	RY		ZH	
		p^*	E^*	p^*	E^*
$T^* = 20$ $\rho^* = 0.5$ $p_s^* = 1.93$ $E_s^* = 1.017$	0	1.957	1.020	1.957	1.020
	0.5	1.957	1.020	1.957	1.020
	0.8	1.942	1.018	1.940	1.018
	0.9	1.898	1.012	1.885	1.011
	1.1	1.890	1.012	1.880	1.011
	1.5	1.892	1.012	1.885	1.011
$T^* = 5$ $\rho^* = 1$ $p_s^* = 6.43$ $E_s^* = 0.695$	3	1.892	1.012	1.885	1.011
	0	7.620	0.866	7.620	0.866
	0.5	7.620	0.866	7.620	0.866
	0.8	7.620	0.866	7.620	0.867
	0.9	6.741	0.742	6.521	0.702
	1.1	5.909	0.637	5.687	0.609
$T^* = 2.74$ $\rho^* = 1.1$ $p_s^* = 10.17$ $E_s^* = 0.1$	1.5	5.911	0.636	5.718	0.613
	3	5.899	0.634	5.716	0.613
	0	12.481	0.411	12.481	0.411
	0.5	12.481	0.411	12.481	0.411
	0.8	12.481	0.411	12.481	0.411
	0.9	11.792	0.313	11.526	0.255
	1.1	9.079	-0.048	8.463	-0.131
	1.5	8.988	-0.065	8.473	-0.126
	3	8.968	-0.067	8.476	-0.125

TABLE II. Thermodynamic properties for the LJ potential calculated with the RY and ZH integral equations. The parameter f_0 corresponds to the thermodynamic consistency.

			RY		ZH		MC/MD		
	ρ^*	f_0	P^*	E^*	f_0	P^*	E^*	P_t^*	E_t^*
$T^* = 100$	1	0.32	2.96	1.241	0.35	2.97	1.242	2.95	1.241
	2	0.41	9.39	2.16	0.4	9.36	2.16	9.50	2.180
	2.5	0.19	16.50	3.42	0.19	16.49	3.24	16.29	3.203
$T^* = 20$	0.5	0.4	1.917	1.015	0.48	1.92	1.015	1.93	1.017
	1.333	0.34	7.87	1.615	0.36	7.90	1.619	8	1.629
	1.765	0.39	16.32	2.713	0.40	16.38	2.721	16.68	2.767
$T^* = 5$	0.5	0.14	1.821	0.677	0.45	1.821	0.679	1.867	0.684
	1	0.2	6.27	0.683	0.29	6.34	0.695	6.43	0.695
	1.279	0.29	12.86	1.203	0.34	13.07	1.233	13.44	1.29
$T^* = 2.74$	0.55				0.31	1.651	0.22	1.65	0.22
	1	0.12	6.97	-0.08	0.27	7.12	-0.05	7.37	-0.02
	1.1	0.18	9.67	0.027	0.29	9.905	0.063	10.17	0.1
$T^* = 0.719$	0.85				0.15	0.42	-4.673	0.36	-4.673

approximation to the other is situated in the most sensitive region of r for the calculation of the thermodynamic properties, namely, $0.8 < r/\sigma < 1.2$. This result is supported by the work of Rosenfeld and Ashcroft,² who arrived at the conclusion that the important region in which the bridge function must be specified is that of the first peak of $g(r)$. This means that both short and large ranges of r are quite insensitive to the choice of the mixing function.

Since the crucial range of r is quite narrow, we can regard the mixing function as a constant (f_0) and achieve a consistency between the virial and the compressibility routes to the isothermal compressibility by varying f_0 . The two integral equations of RY and ZH are compared with simulation results in Table II. Although thermodynamic consistency cannot be reached in some cases

within the RY integral equation, we see that the parameter f_0 has a value lower than 0.5 for the LJ potential in the range of T^* under study. While there is no special connection between f_0 and density, it is found that f_0 decreases with temperature, indicating that the PY and SMSA prescriptions are the more appropriate choices when the interionic potential becomes more attractive. In Fig. 1 we present the pair-correlation function for the LJ fluid compared to the simulation data close to the triple point.⁹ The agreement is quite good though small differences exist in the region from the first minimum to the second maximum. In particular, we note that the second peak of $g(r)$ does not contain the small irregularity due to the analytic deficiencies in the bridge function $B(r)$.⁶

The two integral equations of RY and ZH have been

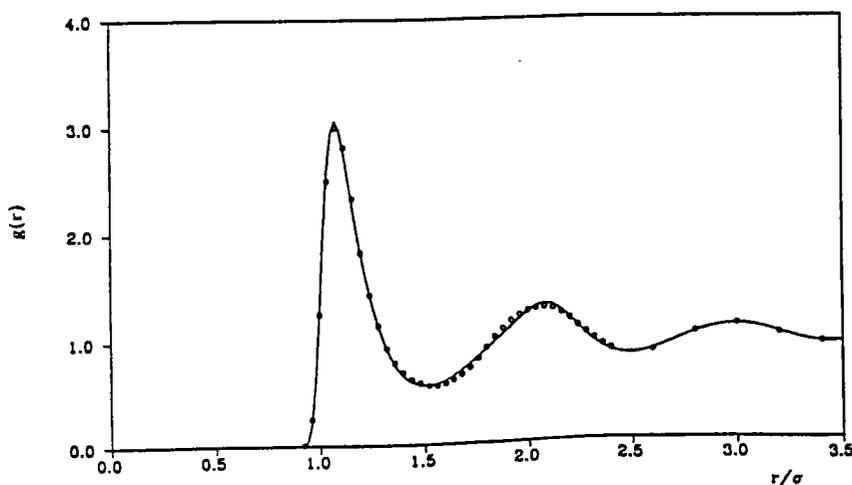


FIG. 1. Pair-correlation function for the LJ potential close to the triple point ($T^* = 0.719$, $\rho^* = 0.85$). The points represent the simulation results from Verlet (Ref. 9).

applied for predicting the thermodynamic properties and the pair-correlation function of the Lennard-Jones fluid. The results are in very good agreement with simulation. Therefore, even with the simplest form for the mixing function, these two sophisticated integral equations represents an appealing liquid-state theory, which makes

them competitive for calculating the structure and the thermodynamic properties.

The authors are indebted to Dr. S. Labik for providing them with his program for solving the nonlinear integral equations.

-
- ¹J. P. Hansen and J. R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, London, 1976).
²Y. Rosenfeld and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **20**, 1208 (1979).
³F. J. Rogers and D. A. Young, *Phys. Rev. A* **30**, 999 (1984).
⁴G. Zerah and J. P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986).
⁵J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Anderson, *J. Chem. Phys.*

- 54**, 4931 (1970).
⁶F. Lado, S. M. Foiles, and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **28**, 2374 (1983).
⁷M. J. Gillan, *Mol. Phys.* **38**, 1781 (1979).
⁸S. Labik, A. Malijevsky, and P. Vonka, *Mol. Phys.* **56**, 709 (1985).
⁹L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).

Chapitre 3

THEORIE ELECTRONIQUE DES METAUX

3.1 Introduction

Les deux premiers chapitres avaient pour but de décrire la structure et les grandeurs thermodynamiques des liquides simples constitués d'atomes neutres. Les interactions de paires entre atomes, qui sont à la base de cette description, ont deux contributions essentielles : la répulsion de Pauli entre les couches électroniques fermées d'atomes voisins à courtes distances et une attraction de van der Waals à plus longue distance. La forme analytique du potentiel de Lennard-Jones modélise bien ce type d'interaction. *A contrario*, les interactions dans les liquides métalliques ne peuvent pas être représentées aussi simplement, même si les deux contributions principales évoquées (une force répulsive à courte distance, une force attractive à longue distance) sont présentes. En effet, le métal simple est un ensemble d'ions plongés dans un gaz d'électrons. L'interaction mutuelle faible entre ces deux constituants joue un rôle prépondérant dans la construction d'un potentiel de paire et dans le calcul de l'énergie totale du métal. Ainsi, ce chapitre s'articule essentiellement autour de l'interaction électron-ion.

La majorité des éléments métalliques présents dans la nature sont (i) les métaux *normaux* ou *simples* et (ii) les métaux de *transition*. Comme leurs atomes se distinguent par leur structure électronique, la caractéristique essentielle qui les différencie est la den-

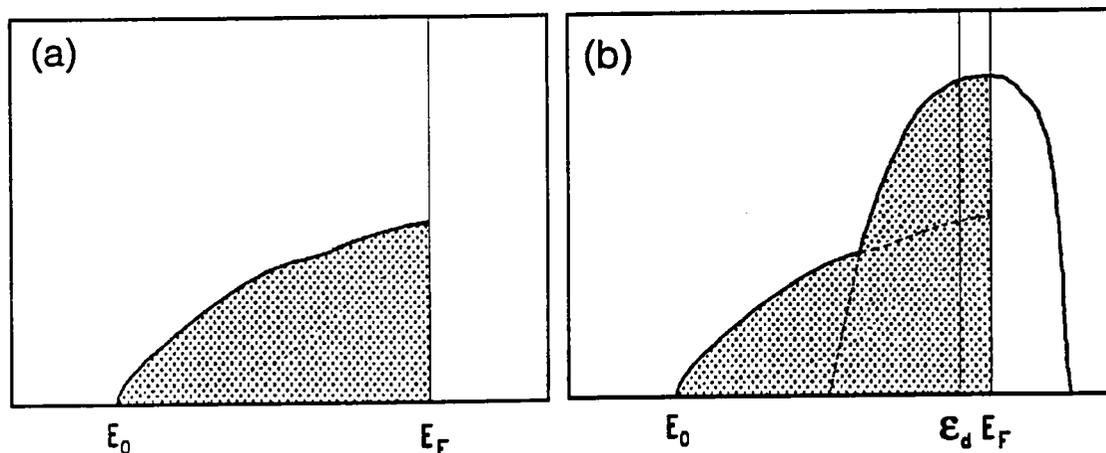


Figure 3.1: Densité d'états, (a) pour les métaux simples, (b) pour les métaux de transition.

sité d'états électroniques. Schématiquement, la figure 3.1(a) représente celle des métaux simples. Les *électrons de conduction* presque libres (NFE nearly free electron) formant le gaz électronique, sont situés dans une bande s parabolique très large. Elle est remplie jusqu'au dernier état occupé d'énergie E_F (énergie de Fermi) et l'énergie la plus basse, E_0 , est prise en général comme origine. Les autres électrons, situés dans un domaine de plus basse énergie, ne participent pas à la conduction : ce sont les *électrons de cœur* qui, avec le noyau, forment l'ion. Les orbitales de cœur sont supposées garder, dans le métal, leur caractère atomique et subissent seulement un décalage en énergie. Ce décalage est appelé le décalage de cœur ("core shift"). Par suite, les propriétés électroniques et thermodynamiques des métaux simples sont déterminées essentiellement par les électrons de conduction. La figure 3.1(b) représente la densité d'états correspondant aux métaux de transition qui ont pour caractéristique principale une couche d'électrons d incomplète. Chaque orbitale d atomique se délocalise légèrement en énergie lorsque l'atome est plongé dans le métal. Il en résulte une bande étroite de centre ϵ_d qui se situe dans la bande de conduction. Au niveau de la densité d'états, c'est ce qui différencie les métaux simples des métaux de transition ; on peut apparenter à ces derniers les métaux nobles ayant une couche d complètement remplie (Cu, Ag, Au) et peut-être les alcalino-terreux qui ont une couche d complètement vide (Ca, Sr, Ba). Friedel [33] a donné un certain nombre de raisons pour expliquer la relation entre les propriétés expérimentales de ces métaux

avec la couche d incomplète. Par exemple, la variation de l'énergie de cohésion est conditionnée par le remplissage de cette couche à travers les séries 3d, 4d et 5d des métaux de transition (voir l'étude systématique de Moruzzi *et al.* [75] qui utilisent la théorie des bandes). Ainsi, l'énergie des métaux de transition contient un terme important provenant des électrons d fortement liés à leur site ionique.

Dans la théorie des métaux simples, les électrons de cœur, qui peuvent être séparés sans ambiguïté de ceux de conduction, sont considérés comme faisant partie intégrante de l'ion, et trois types d'énergie d'interaction sont à prendre en compte : (i) les interactions entre ions (V_{i-i}), (ii) les interactions entre électrons (V_{e-e}), (iii) les interactions entre ions et électrons de conduction (V_{e-i}). La théorie des pseudopotentiels de Phillips et Kleinman [85] et de Harrison [39], est basée sur une expression de V_{e-i} construite sous la forme d'un potentiel faible au voisinage du cœur, le *pseudopotentiel*, autorisant un traitement de l'équation de Schrödinger en perturbation.

En ce qui concerne les métaux de transition, la présence des électrons d dans la bande de conduction bouleverse l'image du métal simple décrite dans le paragraphe précédent car ils ne peuvent être classés ni parmi les électrons de cœur, ni parmi les électrons de conduction. *A priori*, ceci rend en principe la théorie de Phillips et Kleinman inapplicable. Cependant, Harrison [40] a proposé une généralisation de la méthode des pseudopotentiels aux métaux de transition. Cette théorie consiste à traiter séparément les électrons d qui sont soumis à un potentiel d'hybridation $\Delta(r)$, rendant compte de leur couplage avec les électrons de conduction. La méthode de Harrison permet l'obtention d'un pseudopotentiel pour les métaux de transition contenant $\Delta(r)$. Le métal simple devient alors un cas particulier où $\Delta(r)$ est nul. Connaissant $\Delta(r)$, la seule différence, entre les métaux simples et les métaux de transition, réside dans la nature de l'interaction électron-ion.

La séparation des électrons d des autres électrons, sur laquelle est fondée la théorie des pseudopotentiels généralisée [40], permet de traiter conjointement les interactions V_{i-i} , V_{i-i} et V_{e-i} et de construire deux grandeurs importantes : (a) le potentiel de paire effectif interionique $u(r;n)$ qui résulte de la somme de l'interaction coulombienne directe entre deux ions et d'une interaction indirecte due à la présence du gaz électronique, (b) l'énergie

totale du métal, par ion, qui se met sous la forme :

$$E = \frac{3}{2}k_B T + U(n) + \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N u(\mathbf{R}_{\alpha\beta}; n), \quad (3.1)$$

où $n = ZN/V$ est la densité en nombre de l'échantillon métallique ayant NZ électrons participant à la conduction dans un volume V . Le premier terme de la relation (3.1) est l'énergie thermique de l'ion, le deuxième terme, $U(n)$, ne dépend que du volume du métal, et le troisième terme dépend en plus de la distribution ionique. L'énergie ainsi calculée sera nécessaire à appliquer le critère d'auto-cohérence thermodynamique des équations intégrales de mélange qui a été décrit dans le chapitre 2.

Dans ce chapitre, on se propose d'obtenir une expression de l'énergie sous la forme (3.1). La théorie généralisée des pseudopotentiels de Harrison [40], incluant l'effet des électrons d , sera exposée dans la section 3.2. Dans la section 3.3, le comportement spécifique des électrons d sera modélisé afin de construire un pseudopotentiel des métaux de transition et, dans la section 3.4, un bref aperçu sera donné de la théorie de l'écrantage dans les métaux. La théorie des perturbations au deuxième ordre sera ensuite employée pour écrire le potentiel de paire effectif et l'énergie totale du métal, dans la section 3.5, et finalement, dans la section 3.6, les grandeurs thermodynamiques des liquides métalliques (énergie, pression et compressibilité) seront écrites à partir de l'expression (3.1).

3.2 Théorie généralisée des pseudopotentiels

Soit un système de N ions et de ZN électrons représentant le métal liquide. L'hamiltonien \mathcal{H} du métal peut se mettre sous la forme suivante :

$$\mathcal{H} = T_i + T_e + V_{i-i} + V_{e-e} + V_{e-i}, \quad (3.2)$$

où T_i et T_e sont respectivement les énergies cinétiques des ions et des électrons, V_{i-i} , V_{e-e} et V_{e-i} sont les énergies potentielles d'interaction interioniques, interélectroniques et électron-ion. Connaître l'énergie totale du métal, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi(\mathbf{r}; t) = -i \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} \quad (3.3)$$

où $\Phi(\mathbf{r}; t)$ est la fonction d'onde qui décrit l'évolution spatio-temporelle du système ion-électron de tout le métal. Toutes les grandeurs et les relations seront exprimées ici dans *les unités atomiques*, (u.a.). Dans ces unités, la masse de l'électron, sa charge et la constante de Planck sont égales à l'unité ($m = e = \hbar = 1$). La dépendance en temps de cette fonction d'onde peut être séparée de la dépendance spatiale de la manière suivante :

$$\Phi(\mathbf{r}; t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(iEt) \quad (3.4)$$

ou E est la valeur moyenne de l'énergie, valeur propre de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.5)$$

écrite à l'aide de la notation de Dirac.

L'équation monoélectronique

L'équation (3.5) est impossible à résoudre directement, étant donné le nombre élevé d'ions et d'électrons à traiter ($N \simeq 10^{23}$). Il est alors nécessaire de faire un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui permettent de trouver des solutions approximatives de l'équation (3.5). Trois approximations fondamentales sont employées :

1. **L'approximation adiabatique** qui consiste à découpler les degrés de libertés électroniques et ioniques. Cette simplification, encore appelée approximation de Born-Oppenheimer, se base sur le fait que les ions et les électrons ont des mouvements fondamentalement différents, le rapport de masses étant important. En conséquence, les ions sont considérés comme fixes et les électrons sont étudiés dans un champ moyen.
2. **L'approximation de Hartree** ou approximation du champ auto-cohérent : l'équation de Schrödinger des NZ électrons dans le champ des ions est transformée en NZ équations monoélectroniques dans le champ moyen $V_H(r)$ créé par les autres électrons et celui, $V_0(r)$, créé par l'ensemble des ions. L'énergie totale des électrons est la somme des énergies individuelles.

3. L'approximation des "petits cœurs" qui considère que les fonctions d'onde des électrons de cœur, une fois plongés dans le métal, conservent leur caractère atomique. Ces électrons ne participent pas à la conduction dans le métal et il n'y a pas de recouvrements entre orbitales de cœur d'ions voisins. Ceci n'est pas valable pour les électrons d qui sont traités de façon spécifique.

L'équation de Schrödinger monoélectronique s'écrit alors

$$[T_e + V_0(r) + V_H(r)]|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle. \quad (3.6)$$

Le potentiel $V_H(r)$ ainsi que d'autres contributions venant des interactions entre électrons sont ignorés pour l'instant dans (3.6). Ils seront introduits, dans la section 3.4.2, au moyen de la fonction diélectrique. Avec les approximations mentionnées précédemment, la représentation des électrons se fait comme suit : les électrons de cœur et les électrons d sont représentés par des fonctions d'onde atomiques notées respectivement $|\alpha\rangle$ et $|d\rangle$. La fonction d'onde d'un électron de conduction est développée sur une base redondante de fonctions $|\alpha\rangle$, $|d\rangle$ et d'ondes planes orthogonalisées (OPW) aux états $|\alpha\rangle$ et $|d\rangle$. Elle s'écrit :

$$|\psi_k\rangle = \sum_q a_q(\mathbf{k})|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle + \sum_\alpha a_\alpha|\alpha\rangle + \sum_d a_d|d\rangle, \quad (3.7)$$

où l'onde plane $|\mathbf{k}\rangle$ est

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Il est nécessaire de distinguer les électrons d des électrons internes obéissant à l'approximation 3 car ils ne sont pas suffisamment localisés. Pourtant, il semble qu'ils gardent, dans le métal, un caractère d'orbitale atomique très marqué rendant difficile leur traitement par la méthode OPW au même titre que les électrons de conduction. Ainsi, la base de la théorie généralisée des pseudopotentiels est l'abandon de l'approximation des petits cœurs pour les électrons d.

Le potentiel d'hybridation

Considérons un atome libre contenant des électrons d. L'équation de Schrödinger pour un état $|d\rangle$ de cet atome est :

$$T + V_d^i|d\rangle = E_d^i|d\rangle. \quad (3.9)$$

Le potentiel V_d^i est celui que ressent un électron d dans le champ de l'ion libre. Les électrons des couches fermées sont évidemment des fonctions propres de (3.9), au même titre que les fonctions $|d\rangle$. En conséquence, les états de cœur $|\alpha\rangle$ sont orthogonaux aux états $|d\rangle$ atomiques. Lorsque cet atome est plongé dans le métal, l'état $|d\rangle$ voit un potentiel $V_d(r) = V_d^i - \delta V$ dû à la présence d'autres atomes dans son voisinage. Ceci conduit à l'équation

$$\{T + V_d(r)\}|d\rangle = (E_d^i - \delta V)|d\rangle. \quad (3.10)$$

Les énergies sont alors modifiées par un terme qui dépend de δV , c'est-à-dire :

$$E_d = \langle d|T + V_d(r)|d\rangle = E_d^i - \langle d|\delta V|d\rangle. \quad (3.11)$$

Le potentiel d'hybridation Δ est introduit comme suit :

$$\{T + V_d(r)\}|d\rangle = E_d|d\rangle - \Delta|d\rangle, \quad (3.12)$$

avec la définition de Δ :

$$\Delta|d\rangle = \delta V|d\rangle - \langle d|\delta V|d\rangle |d\rangle. \quad (3.13)$$

Comme il a été précisé dans l'introduction, $\Delta(r)$ correspond au recouvrement des orbitales d d'atomes voisins et au couplage des électrons de conduction avec les électrons d appelé *couplage s-d*. Il est important de noter que les états $|d\rangle$ ne sont pas des états propres de l'équation du métal (3.5), entraînant leur non-orthogonalité avec la fonction d'onde (3.7)

Le pseudopotentiel

En utilisant le développement OPW de la vraie fonction d'onde $|\psi_k\rangle$, il est possible de réécrire la relation (3.6) sous la forme d'une pseudo-équation de Schrödinger¹

$$\{T + W_0(r)\}|\phi_k\rangle - \sum_d \frac{\Delta(r)|d\rangle\langle d|\Delta(r)}{\varepsilon_d - E_k}|\phi_k\rangle = E_k|\phi_k\rangle, \quad (3.14)$$

où $|\phi_k\rangle$ est la pseudofonction d'onde (premier terme du membre de droite de la relation (3.7)) et $W_0(r)$ est appelé *pseudopotentiel du métal*. Il est défini par :

$$\begin{aligned} W_0(r)|\phi_k\rangle &= V_0(r)|\phi_k\rangle + \sum_{\alpha} (E_k - \varepsilon_{\alpha})|\alpha\rangle\langle\alpha||\phi_k\rangle + \sum_d (E_k - \varepsilon_d)|d\rangle\langle d||\phi_k\rangle \\ &+ |d\rangle\langle d|\Delta(r)|\phi_k\rangle + \Delta(r)|d\rangle\langle d||\phi_k\rangle. \end{aligned} \quad (3.15)$$

¹ Voir le chapitre 1 du livre de Harisson [39] pour son obtention dans le cas des métaux simples. Son extension aux métaux d est faite en ajoutant le potentiel d'hybridation et en faisant la distinction entre les électrons de cœur et les électrons d .

Le terme quadratique en Δ , spécifique aux métaux de transition est appelé *le terme d'hybridation*. La pseudofonction d'onde $|\phi_k\rangle$ s'écrit alors

$$|\phi_k\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_0 | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)(\varepsilon_d - \frac{k^2}{2})} |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle, \quad (3.16)$$

définissant les coefficients $a_q(k)$ du développement (3.7), qui sont des fonctions du premier ordre du pseudopotentiel.

Jusqu'ici, aucune simplification supplémentaire n'a été faite et, en principe, la connaissance de $W_0(r)$ et de $\Delta(r)$ permet de connaître exactement le spectre d'énergie électronique. Il ne faut pas perdre de vue que ce pseudopotentiel est un opérateur dépendant explicitement de l'énergie de l'électron E_k et qu'il est non local car il dépend du vecteur d'onde \mathbf{k} . Cependant, il possède le même spectre d'énergie que le vrai potentiel $V_0(r)$, ce qui est important pour la cohérence de cette théorie.

L'énergie d'un électron de conduction

Sous la forme (3.15), le pseudopotentiel $W_0(r)$ est faible au voisinage d'un ion. Cependant, la pseudo-équation de Schrödinger (3.14) contient le terme d'hybridation qui est résonant en $E_k = \varepsilon_d$. Loin de cette résonance, le terme en $\Delta^2(r)$ est du même ordre de grandeur que $W_0(r)$, ce qui permet leur développement en perturbation au deuxième ordre et, l'énergie d'un électron de conduction de vecteur d'onde \mathbf{k} est

$$E_k = \frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | W_0(r) | \mathbf{k} \rangle + \sum_d \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta(r) | d \rangle \langle d | \Delta(r) | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_d - E_k} + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \left[W_0 - \frac{\Delta | d \rangle \langle d | \Delta}{\varepsilon_d - \frac{k^2}{2}} \right] | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \left[W_0 - \frac{\Delta | d \rangle \langle d | \Delta}{\varepsilon_d - \frac{k^2}{2}} \right] | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)}. \quad (3.17)$$

Par contre, au voisinage de $E_k = \varepsilon_d$, le terme d'hybridation devient grand et ne permet plus d'écrire la relation (3.17) rigoureusement. Toutefois, si la résonance est traitée par une méthode de diffraction inverse [33], la relation (3.17) peut être utilisée approximativement sur tout le domaine d'énergie, comme on va le voir dans la section suivante.

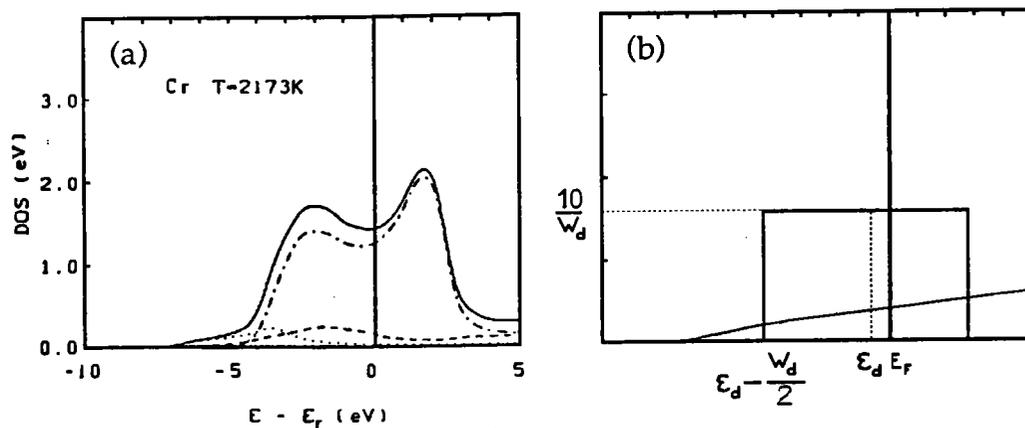


Figure 3.2: Densité d'états (a) du chrome liquide, (b) dans le modèle de Friedel.

3.3 Traitement des électrons d

3.3.1 Energie de la bande d

La densité d'états du chrome liquide, calculée par Jank *et al.* [56], est montrée sur la figure 3.2(a). La superposition des bandes étroites et marquées des électrons 3d est concentrée dans un domaine d'énergie de 5 à 10 eV (---). Elle se superpose à la large bande parabolique des électrons de valence 4s (.....). Cette représentation de la courbe de densité d'états est caractéristique des métaux de transition où les électrons d sont couplés avec les électrons 4s. Friedel [33] a proposé de représenter la densité d'états des électrons d par un modèle rectangulaire :

$$n_d(E) = \begin{cases} 10/W_d & \text{si } \epsilon_d - W_d/2 < E < \epsilon_d + W_d/2, \\ 0 & \text{ailleurs,} \end{cases} \quad (3.18)$$

où ϵ_d est le milieu de la bande et W_d sa largeur. Le schéma de la figure 3.2(b) représente la densité $n_d(E)$ donnée par (3.18) sur laquelle est superposée la densité parabolique des états s , $n_s(E)$. E_F , l'énergie de Fermi est comptée à partir du bas de la bande s .

A première vue, l'approximation de Friedel semble grossière. Pourtant, ainsi modélisée, la densité d'états, qui permet de calculer les propriétés thermodynamiques, donne des résultats en très bon accord avec ceux qui seraient obtenus avec la densité d'états réelle.

Wills et Harrison [110] ont proposé de calculer un terme d'énergie E_d spécifique aux

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
n	3	4	5	6	7	8	9	10
Z^*	1.7	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5
$r_d(u.a.)$	2.344	2.042	1.853	1.701	1.626	1.512	1.437	1.342
$D(u.a.)$	6.253	5.518	4.957	4.722	4.750	4.692	4.739	4.711

Tableau 3.1: Valeurs des différents paramètres de la série 3d des métaux de transition.

électrons d, à partir du modèle de Friedel. La première étape consiste à faire coïncider le dernier niveau d'occupation de la bande d avec le niveau de Fermi, de façon à sommer tous les états occupés de la même manière que pour les métaux simples. Ainsi, la valence nominale Z_s des métaux de transition se trouve modifiée pour donner une *valence effective* Z^* non entière correspondant au nombre d'électrons qui conduisent effectivement. Alors, le nombre Z_d^* d'électrons d est déterminé par

$$Z^* + Z_d^* = n, \quad (3.19)$$

où $n(= Z_s + Z_d)$ est une constante représentant le nombre d'électrons s et d de l'atome libre. Le nombre Z^* satisfait à la relation

$$Z^* = \int_0^{E_F} n_s(E) dE, \quad (3.20)$$

où $n_s(E)$ est la densité d'états des électrons de conduction. Donc, suivant (3.19)

$$Z_d^* = n - \int_0^{E_F} n_s(E) dE \quad (3.21)$$

qui, exprimée avec le modèle de Friedel, est aussi

$$Z_d^* = n_d(E)(E_F - \varepsilon_d + \frac{W_d}{2}). \quad (3.22)$$

Ainsi, les valences Z_d^* et Z^* peuvent être déterminées avec les relations (3.21) et (3.22) de manière auto-cohérente. Les valeurs de Z^* pour les métaux de transition de la série 3d, reportées dans le tableau 3.1, ont été utilisées par Bhuiyan *et al.* [18] pour calculer le pseudopotentiel des métaux de transition. Selon les calculs plus précis de Moriarty [74, 74] la valeur de Z^* doit se situer entre 1,1 et 1.7, avec une valeur moyenne de 1.4, pour toute la série des métaux 3d.

L'énergie correspondant au remplissage de la bande d dans le modèle rectangulaire de Friedel est

$$\begin{aligned} E_b &= \int_{\varepsilon_d - W_d/2}^{E_F} \frac{10}{W_d} (E - \varepsilon_d) dE \\ &= -\frac{1}{2} Z_d^* \left(1 - \frac{Z_d^*}{10}\right) W_d. \end{aligned} \quad (3.23)$$

L'élargissement des orbitales atomiques d en une bande de largeur W_d , est dû à l'opérateur $\Delta(r)$. Un calcul de type liaisons fortes (TB, tight binding) permet d'exprimer W_d en fonction de $\Delta(r)$:

$$W_d = \left(\frac{12C}{5}\right)^{1/2} \left[\sum_m V_{ddm}^2(r_{ij}) \right]^{1/2} \quad (3.24)$$

où C est le nombre de premiers voisins séparés par la distance $r_{ij} = D$ d'un ion donné (voir tableau 3.1). Dans l'état liquide, ils sont au nombre de douze. Les éléments de matrices, qui sont des intégrales de recouvrement à deux centres, $V_{ddm}(r_{ij})$, s'écrivent formellement pour $m = \sigma, \pi$ et δ ,

$$V_{ddm}(r_{ij}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle d_i^m | \Delta | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \Delta | d_j^m \rangle}{(\varepsilon_d - \frac{k^2}{2})}. \quad (3.25)$$

Harrison et Froyen [42] les ont calculés au moyen de la théorie des orbitales muffin-tin dans l'approximation de la sphère atomique d'Andersen [4] :

$$V_{ddm}(r_{ij}) = \eta_{ddm} \frac{r_d^3}{r^5} \quad (3.26)$$

où $\eta_{dd\sigma} = -45/\pi$, $\eta_{dd\pi} = 30/\pi$ et $\eta_{dd\delta} = -15/\pi$. Finalement, selon ces auteurs, la largeur de bande, exprimée en unités atomiques, devient :

$$W_d = 107.18 \frac{r_d^3}{D^5}. \quad (3.27)$$

La grandeur r_d est un paramètre qui a été ajusté pour fitter la structure de bande expérimentale. Il est identifié comme étant *le rayon des orbitales d* dont les valeurs, obtenues [42] pour la série des métaux de transition 3d, sont listées dans le tableau 3.1. Dans le cas des liquides ($C = 12$), E_b , qui est proportionnelle à la racine carré du nombre de coordination, s'écrit

$$E_b = -53.59 Z_d^* \left(1 - \frac{Z_d^*}{10}\right) \frac{r_d^3}{D^5}. \quad (3.28)$$

Wills et Harrison [110] ont estimé que E_b doit être corrigé par un terme, E_c , qui tient compte des termes supérieurs au deuxième ordre en $\Delta(r)$. Ils identifient cette correction

au décalage du centre de gravité de la bande *d* dû à la non orthogonalité des états *d* dont il a été brièvement question dans la section précédente. Comme on le verra, ce terme aura une importance non négligeable sur l'énergie dépendant du volume. Ce terme est :

$$E_c = 136.8 Z_d^* \frac{r_d^6}{D^8}. \quad (3.29)$$

Il est possible à présent d'écrire l'énergie de la bande *d* comme la somme de deux termes

$$E_d = E_b + E_c. \quad (3.30)$$

L'énergie E_d n'est fonction que de la valence effective Z^* qui est calculée de façon à faire coïncider le dernier niveau des états *d* avec E_F , les autres paramètres étant déterminés. Un changement de volume influence directement à la fois Z^* et E_b . En effet, dans les deux cas, la valeur de E_F qui entre dans le calcul des relations (3.20) et (3.23), est modifiée. Pettifor [83, 84] a montré que cela avait une importance pour les éléments du début de la série des métaux *4d*. Néanmoins, pour le calcul des grandeurs thermodynamiques des métaux de transition de la série *3d*, qui sera fait dans la section 3.6, on supposera que Z^* n'est pas fonction de la densité. De plus, les effets magnétiques propres aux métaux *3d* seront ignorés.

3.3.2 Modèle de Bretonnet-Silbert

La théorie des pseudopotentiels, formulée par Harrison [40], permet de construire un pseudopotentiel pour les métaux de transition. Son expression est donnée par la relation (3.15). Il contient deux termes répulsifs dus au terme d'hybridation $\Delta(r)$. La résolution de l'équation de Schrödinger (3.14) amène à considérer un terme supplémentaire : le terme d'hybridation *s* – *d* en $\Delta^2(r)$. Calculer les énergies électroniques revient à résoudre (3.14) avec le pseudopotentiel

$$W_\Delta(r) = W_0(r) + \sum_d \frac{\Delta(r)|d\rangle\langle d|\Delta(r)}{\varepsilon_d - E_k}. \quad (3.31)$$

Le traitement en perturbation au deuxième ordre de l'énergie électronique pour obtenir la relation (3.17) n'est possible, en principe, que lorsque celle-ci est loin de la résonance ε_d comme il a été précisé dans la section précédente. Cependant, cette résonance est complètement déterminée par la méthode de diffraction inverse [33] : un électron libre,

décrit par une onde plane incidente d'énergie E_k , est diffracté par un électron d et subit un déphasage δ_2 qui s'exprime au moyen de l'énergie du centre de bande ε_d par²

$$\tan \delta_2 = \frac{\Gamma}{2(E_d - E_k)}. \quad (3.32)$$

Γ est la largeur de résonance qui peut être reliée à W_d .

Bretonnet et Silbert [21] ont proposé un modèle adapté aux métaux de transition. Il consiste à décrire le comportement d'un électron de conduction dans le champ d'un ion. A longue distance, l'ion et l'électron sont simplement en interaction coulombienne décrite par le modèle d'Ascroft [8] (AS) :

$$w_0^{AS}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R_c \\ -Z^*/r & \text{si } r > R_c. \end{cases} \quad (3.33)$$

Cette interaction doit être modifiée à l'intérieur du cœur de rayon R_c par un potentiel déduit de l'expression du déphasage (3.32). Swan [94] a montré que ce potentiel, dû à la présence des électrons d, pouvait être représenté correctement par les deux premiers termes d'une série de Dirichlet :

$$u_c(r) = \sum_{n=1}^2 B_n \exp\left(-\frac{r}{na}\right). \quad (3.34)$$

La forme de $u_c(r)$ dépend des valeurs des trois paramètres B_1 , B_2 et a . Au total, le potentiel ressenti par un électron au voisinage d'un ion coiffé par une couche d'électrons d localisée est

$$w^{BS}(r) = \begin{cases} u_c(r) & \text{si } r < R_c \\ -Z^*/r & \text{si } r > R_c. \end{cases} \quad (3.35)$$

Les conditions de continuité en $r = R_c$, de $w^{BS}(r)$ et de sa dérivée première, permettent de déterminer B_1 et B_2 en fonction de R_c , a et Z^* qui devront être fixés pour chaque métal étudié :

$$B_1 = \frac{Z^*}{R_c} \left(1 - \frac{2a}{R_c}\right) \exp\left(\frac{R_c}{a}\right) \quad (3.36)$$

et

$$B_2 = \frac{2Z^*}{R_c} \left(\frac{a}{R_c} - 1\right) \exp\left(\frac{R_c}{2a}\right). \quad (3.37)$$

La fonction, qui a une grande importance dans le calcul du potentiel interionique, est le *facteur de forme* ; c'est N fois la transformée de Fourier du potentiel d'interaction

² Voir Waseda[104] pour les déphasages des métaux de transition.

électron-ion :

$$\begin{aligned} w(q) &= N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(r) | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{N}{V} \int_{(V)} w(r) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Dans le cas du modèle de Bretonnet-Silbert (BS), le calcul du facteur de forme, à partir de (3.35), aboutit à l'expression analytique suivante :

$$w^{BS}(q) = 4\pi a^3 \frac{N}{V} \left(\frac{B_1 J_1}{(1 + a^2 q^2)^2} + \frac{8B_2 J_2}{(1 + 4a^2 q^2)^2} \right) - \frac{4\pi Z^* N}{q^2} \cos(qR_c). \quad (3.39)$$

où

$$\begin{aligned} J_n &= 2 - \exp\left(\frac{R_c}{na}\right) \left\{ \frac{R_c}{na} (1 + n^2 a^2 q^2) - (1 - n^2 a^2 q^2) \right\} \frac{\sin(qR_c)}{naq} \\ &+ \left(2 + \frac{R_c}{na} (1 + n^2 a^2 q^2) \right) \cos(qR_c). \end{aligned} \quad (3.40)$$

Le facteur de forme local (3.39) est la somme de deux termes

$$w^{BS}(q) = H^{BS}(q) + w^{AS}(q). \quad (3.41)$$

Le premier est le terme de couplage $s-d$ et le second est le facteur de forme bien connu du modèle d'Ashcroft (AS). Ce dernier, seul, est bien adapté aux métaux alcalins.

Pour calculer les propriétés structurales et thermodynamiques des métaux alcalins, dans le chapitre 4, le modèle AS sera comparé à deux modèles récents. Le premier, conçu spécialement pour le lithium, a été proposé initialement par Hoshino et Young [48] puis amélioré par Das et Joarder [27] (DJ). Il dépend du seul paramètre ajustable r_0 et se présente sous la forme suivante

$$\begin{aligned} w^{DJ}(q) &= -\frac{4\pi Z^*}{q^2} \left\{ 3 - \frac{32\alpha^4}{(4\alpha^2 + q^2)^2} + \frac{2\gamma\Gamma q^2}{(q^2 + \gamma^2)^2} (1 + D \exp(-\lambda q^2)) \right. \\ &\left. - \frac{\beta q^2}{4\pi(1 + q^2 r_0^2)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Les valeurs des autres paramètres sont rappelées dans la section 4.2. Le second modèle, pour les métaux simples, a été proposé par Hasegawa *et al.* [44] (HHWY). Il s'agit d'un modèle à cœur vide généralisé dont le facteur de forme analytique est

$$w^{HHWY}(q) = -\frac{4\pi Z e^2}{q^2} \cos(qR_c) \left\{ 1 + \frac{\pi q^2}{b^2 + q^2} \left[1 + \frac{b}{q} \tan(qR_c) \right] \exp(-bR_c) \right\}. \quad (3.43)$$

Les paramètres a et b , qui ont été déterminés une fois pour toutes par les auteurs, pour un grand nombre d'éléments en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), ont pour effet de modifier le comportement de la partie coulombienne du modèle AS. Le seul paramètre libre est alors R_c .

3.3.3 Factorisation des éléments de matrices

Un électron subit une interaction de la part de tous les ions qui s'écrit comme la somme de contributions individuelles électron-ion

$$W^{BS}(r) = \sum_{\alpha=1}^N w^{BS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|). \quad (3.44)$$

L'écriture (3.44) permet la factorisation des éléments de matrices contenus dans le terme du second ordre de l'énergie (3.17). Ils peuvent s'écrire en fonction du facteur de forme (3.38), en effet :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{BS}(r) | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{\beta=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\beta) \times \\ &\times \int_{(V)} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta)] w^{BS}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta|) \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta)] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

L'intégrale correspond à la définition du facteur de forme avec le changement de variable $\mathbf{x}_\beta = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta$. En multipliant la relation précédente par son complexe conjugué, on aboutit à la relation suivante :

$$|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{BS}(r) | \mathbf{k} \rangle|^2 = \frac{1}{N} S(q) |w^{BS}(q)|^2 \quad (3.46)$$

où

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)] + 1 \quad (3.47)$$

est le facteur de structure du métal liquide qui est directement lié à la fonction de distribution radiale $g(r)$ par la relation (1.23).

3.4 Perturbation au premier ordre : écrantage

3.4.1 Fonction diélectrique

Suivant la représentation qui a été donnée dans l'introduction, le métal est vu comme un gaz électronique uniforme perturbé par un potentiel faible, provenant d'une collection d'ions de charges positives qui assurent la neutralité du système. L'attraction $V_0(q)$ des charges positives provoque autour d'elles une accumulation locale de charges électroniques. Elle a pour effet d'écranter $V_0(q)$. Le potentiel total $V(q)$ est relié linéairement, dans l'espace de Fourier, à la variation de densité locale $\delta n(q)$ qu'il engendre par :

$$\delta n(q) = \chi(q)V(q), \quad (3.48)$$

$\chi(q)$ étant la fonction réponse linéaire. Ce potentiel $V(q)$ contient formellement trois contributions :

1. le champ coulombien, $V_0(q)$, produit par l'ensemble des ions sur un électron,
2. l'interaction coulombienne moyenne, que ressent un électron, créée par l'ensemble des autres électrons : c'est le *potentiel de Hartree* $V_H(q)$,
3. les effets purement quantiques qui sont : d'une part, l'**échange** entre électrons de spins parallèles dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique ; d'autre part, la **corrélation** provenant de la répulsion de Pauli entre électrons de spin antiparallèles. Ces deux effets sont contenus dans un potentiel dit *d'échange et de corrélation* $V_{xc}(q)$.

Les termes $V_H(q)$ et $V_{xc}(q)$ sont reliés à $\delta n(q)$ par l'équation de Poisson, mais ils se distinguent l'un de l'autre ; alors que le premier est de caractère purement coulombien, c'est-à-dire

$$V_H(q) = -\frac{4\pi}{q^2}\delta n(q), \quad (3.49)$$

le second s'en s'écarte par un terme $G(q)$ appelé *correction de champ local* :

$$V_{xc}(q) = -\frac{4\pi}{q^2}G(q)\delta n(q) \quad (3.50)$$

Le potentiel coulombien $V_0(q)$, interionique, satisfait aussi à l'équation de Poisson

$$V_0(q) = \frac{-4\pi}{q^2} \rho_0(q), \quad (3.51)$$

où $\rho_0(q)$ est la densité ionique, la densité totale étant $\rho(q) = \rho_0(q) + \delta n(q)$.

En combinant (3.48), (3.49), (3.50) et (3.51), le potentiel total qui est la somme de toutes les contributions, c'est-à-dire

$$V(q) = V_0(q) + V_H(q) + V_{xc}(q), \quad (3.52)$$

satisfait en définitive à la relation

$$V(q) = \frac{V_0(q)}{1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q)(1 - G(q))}. \quad (3.53)$$

La fonction diélectrique $\epsilon(q)$ du métal est définie en identifiant la relation précédente avec

$$V(q) = \frac{V_0(q)}{\epsilon(q)} \quad (3.54)$$

où $V(q)$ est dit *le potentiel écranté* et $V_0(q)$ *le potentiel nu*. Elle s'écrit

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q)(1 - G(q)). \quad (3.55)$$

Si l'on néglige les effets d'échange et de corrélation ($G(q) = 0$), on retrouve l'expression de la fonction diélectrique $\epsilon_H(q)$ de Hartree qui est valable en couplage faible et pour un gaz électronique très dilué. La fonction $G(q)$ est positive et diminue le degré d'écrantage de $V_0(q)$. Elle a des effets particulièrement marqués aux fortes densités électroniques et mesure l'écart par rapport à la réponse linéaire $\chi(q)$. De nombreuses formes de $G(q)$ ont été proposées dans la littérature (voir Ichimaru [53]) mais dans ce travail, seules deux fonctions $G(q)$ différentes seront utilisées :

1. la fonction de Vashishta et Singwi [96]

$$G^{VS}(q) = A \left\{ 1 - \exp \left(-B \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 \right) \right\} \quad (3.56)$$

où A et B sont des paramètres qui dépendent de la densité électronique.

2. la fonction d'Ichimaru et Utsumi [54]

$$G^{IU}(q) = P \left(\frac{q}{k_F} \right)^4 + Q \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 + R + \left\{ P \left(\frac{q}{k_F} \right)^4 + \left(Q + \frac{3}{8}P \right) \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 - R \right\} \frac{4k_F^2 - q^2}{4qk_F} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right|. \quad (3.57)$$

Pour ces deux fonctions, k_F est le vecteur d'onde de Fermi qui sera défini un peu plus loin.

Ces deux corrections de champ local ont été employées avec succès dans différents cas de figure. Leur avantage vient de leur forme analytique facilement exploitable et de leur validité pour un large domaine de densité. Dans le chapitre 4, l'influence respective de ces deux fonctions sera examinée et on constatera que $G^{IU}(q)$ donne un meilleur comportement du facteur de structure.

La fonction réponse linéaire $\chi(q)$ peut être calculée approximativement de plusieurs manières. La plus simple est donnée par la théorie de Thomas-Fermi (voir le livre de Alonzo et March [3]) qui a été utilisée dans plusieurs travaux [41, 110]. Dans la section suivante, la fonction réponse de la théorie de Lindhard [66] va être naturellement introduite à partir de la pseudofonction d'onde.

3.4.2 Application à la théorie des pseudopotentiels

Pour obtenir une expression de la fonction diélectrique $\varepsilon(q)$ à l'aide de la théorie des pseudopotentiels il est nécessaire d'utiliser la densité électronique

$$n(r) = \sum_{k < k_F} \langle \phi_k | \phi_k \rangle. \quad (3.58)$$

La somme est effectuée sur tous les états occupés.

Le comportement des électrons de conduction du métal est décrit par la pseudofonction d'onde $|\phi_k\rangle$ donnée par la relation (3.16). Elle devient :

$$|\phi_k\rangle = |k\rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle k+q | W_T(r) | k \rangle}{\frac{1}{2}(k^2 - |k+q|^2)} |k+q\rangle \quad (3.59)$$

où

$$W_T(r) = W^{BS}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.60)$$

est l'interaction électron-ion totale qui tient compte, cette fois-ci, des potentiels de Hartree et d'échange et corrélation. Pour les métaux de transition, $W^{BS}(r)$ est le pseudopotentiel local nu BS décrit dans la section 3.3.

Dans un métal, les vecteurs d'onde des électrons de conduction remplissent, dans l'espace réciproque, une sphère de rayon k_F appelée *la sphère de Fermi*. Le vecteur d'onde de Fermi k_F , qui dépend du nombre d'électrons par ion, est donné par la relation :

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z^* N}{V} \right)^{1/3}. \quad (3.61)$$

En développant le produit scalaire de la densité électronique (3.58) au premier ordre c'est-à-dire, en ne gardant que les termes linéaires des éléments de matrice, il vient :

$$\begin{aligned} n(r) &= n_0(r) + \delta n(r) \\ &= \sum_{k < k_F} \frac{1}{V} + \frac{2}{V} \sum_{k < k_F} \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_T(r) | \mathbf{k} \rangle \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Le premier terme est la densité uniforme de charge qui se compense exactement avec celle des ions par raison de neutralité. Le deuxième est la variation locale de charge due à la perturbation $W_T(r)$. Par substitution de la sommation sur k par une intégration suivant la règle

$$\sum_{k < k_F} \rightarrow \frac{V}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk, \quad (3.63)$$

la variation locale de charge devient :

$$\delta n(r) = \sum_{q \neq 0} \delta n(q) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.64)$$

où dans l'espace réciproque, la densité d'écran $n_{sc}(q)$ est

$$n_{sc}(q) \equiv \delta n(q) = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{k_F} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_T(r) | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} k^2 dk. \quad (3.65)$$

Le facteur de forme $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_T(r) | \mathbf{k} \rangle$ étant local, il ne dépend pas du vecteur d'onde \mathbf{k} , alors (3.65) se met sous une forme identique à (3.48) :

$$n_{sc}(q) = W_T(q) \chi_0(q) \quad (3.66)$$

où

$$\chi_0(q) = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{k_F} \frac{k^2 dk}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} = -\frac{k_F}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right\} \quad (3.67)$$

est la fonction réponse linéaire de Lindhard [66] avec $\eta = q/2k_F$. Elle a été trouvée à partir de l'équation de Schrödinger en présence du champ auto-cohérent (approximation de Hartree) créé par les autres charges ioniques et électroniques. Cette méthode est communément appelée approximation de la phase aléatoire (RPA, random phase approximation). Selon la relation (3.54) et en utilisant la factorisation des éléments de matrice (3.38), le facteur de forme écranté s'écrit

$$w_T(q) = \frac{w^{BS}(q)}{\epsilon_0(q)} \quad (3.68)$$

où $\epsilon_0(q)$ est définie à partir de l'équation (3.55) avec la fonction réponse de Lindhard. Chaque ion se voit entouré d'une accumulation de charges qui écrante le potentiel $w^{BS}(q)$ ressenti par un électron. La dérivée de $\chi_0(q)$ possède une singularité en $q = 2k_F$ qui est responsable des oscillations du potentiel effectif à longue distance appelées *oscillations de Friedel* (voir paragraphe 3.5.2).

3.5 Perturbation au deuxième ordre : énergie totale

3.5.1 Evaluation de l'énergie totale

Le terme d'énergie électronique au deuxième ordre de (3.17) est dépendant de l'arrangement des ions car les éléments de matrices contiennent explicitement le facteur de structure $S(q)$ (3.46) ; ce n'est pas le cas des deux premiers termes. Il semble alors naturel de séparer tous les termes d'énergie suivant qu'ils dépendent ou non de la structure. En général, la présence du terme d'hybridation pour les métaux de transition complique nettement cette opération (Harisson [40], Moriarty [72]). Donc le fait d'avoir pu écrire le terme de couplage s-d comme un potentiel local $H^{BS}(q)$ permet de faire la séparation de ces deux contributions de façon simple, à l'instar des métaux normaux. Avant tout, il est nécessaire de recenser des différentes contributions qui interviennent dans l'énergie totale et qui proviennent des interactions directes interioniques et de l'énergie électronique.

Interaction directe interionique

C'est l'énergie par ion provenant de l'interaction directe coulombienne, V_{i-i} :

$$E_{dir} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z^{*2}}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0}^N \frac{4\pi Z^{*2}}{Vq^2} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)]. \quad (3.69)$$

Energie des électrons de conduction

L'énergie d'un électron, au deuxième ordre des perturbations, est donnée par (3.17). Le modèle de potentiel utilisé (relation 3.44) inclut les effets des électrons d, la résonance (3.32), le potentiel de Hartree et les effets d'échange et de corrélation. La relation (3.17) devient alors

$$E_k = \frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | W_T(r) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_T(r) | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | W_T(r) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)}. \quad (3.70)$$

Pour connaître la contribution totale de ce terme, il faut prendre en compte tous les électrons de conduction et sommer sur tous les états possibles. L'énergie électronique totale par ion est alors

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \left\{ \frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | V_{xc}(r) | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | W^{BS}(r) | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | V_H(r) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_T(r) | \mathbf{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} \right\}. \quad (3.71)$$

Dans cette expression, on a séparé le terme au premier ordre des perturbations en ses différentes contributions (le terme d'échange et de corrélation, le facteur de forme total nu et le potentiel de Hartree).

Energie électron-électron

L'énergie de Hartree et d'échange et de corrélation, lorsqu'elles ont été ajoutées au potentiel $W^{BS}(r)$ ont été comptées deux fois, une fois du côté des ions et une fois de celui des électrons. Il convient alors de retirer une fois cette énergie :

$$E_{ee} = \frac{V}{2N} \sum_{q \neq 0} n_{sc}(q) \{V_H(q) + V_{xc}(q)\}. \quad (3.72)$$

Energie de la bande d

Dans la section 3.3, la présence de la bande d a donné naissance à un terme d'énergie dépendant uniquement du volume

$$E_d = -53.59 Z_d^* \left(1 - \frac{Z_d^*}{10}\right) \frac{r_d^3}{D^5} + 136.8 Z_d^* \frac{r_d^6}{D^8}. \quad (3.73)$$

Aux quatre contributions : ion-ion, électron-ion, électron-électron et l'énergie de la bande d, il reste à ajouter l'énergie cinétique des ions qui a été ignorée en faisant l'approximation adiabatique. Elle est calculée au moyen de la physique statistique classique et l'énergie totale par ion se met sous la forme

$$E = \frac{3}{2} k_B T + E_{dir} + E_{el} - E_{ee} + E_d. \quad (3.74)$$

Cependant, cette décomposition pose des problèmes car certains termes pris séparément divergent. Dans le cas des métaux simples, Ashcroft et Stroud [7] ont montré comment recombinaient les termes infinis entre eux afin qu'ils se compensent. Pour les métaux de transition, l'énergie des électrons d vient s'ajouter simplement. Selon Ashcroft et Stroud, l'énergie du métal par ion se met sous une nouvelle forme :

$$E = \frac{3}{2} k_B T + E_{eg} + E_H + E_M + E_{bs} + Nu(q=0, n) + E_d, \quad (3.75)$$

dont on va donner, à présent, la définition des différents termes.

Energie du gaz d'électrons

Les électrons de conduction constituent un gaz d'électrons presque libres dont l'énergie est la somme, sur tous les états occupés, de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et corrélation des électrons :

$$E_{eg} = \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \left\{ \frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | V_{xc}(r) | \mathbf{k} \rangle \right\}. \quad (3.76)$$

Cette expression peut être calculée à l'aide de la formule de Nozières et Pines [77]

$$E_{eg} = \frac{Z^*}{2} \left\{ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.031 \ln(rs) - 0.115 \right\} \quad (3.77)$$

où

$$r_s = \left(\frac{3V}{4\pi Z^* N} \right)^{1/3} \quad (3.78)$$

est le rayon de la sphère contenant un électron³. La valeur de r_s , comprise entre 2 et 6 unités atomiques caractérise les fortes densités électroniques des métaux.

Energie de Hartree

Les deux autres termes du premier ordre dans l'expression (3.71) forment ce que l'on appelle *l'énergie de Hartree*.

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \{ \langle \mathbf{k} | W^{BS}(r) | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | V_H(r) | \mathbf{k} \rangle \} \\ &= Z^* \lim_{q \rightarrow 0} \left(w^{BS}(q) + \frac{4\pi Z^* N}{q^2 V} \right). \end{aligned} \quad (3.79)$$

Energie de Madelung

Exprimée dans l'espace de Fourier, cette énergie est exactement l'énergie directe interionique E_{dir}

$$E_M = \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0}^N \frac{4\pi Z^{*2}}{V q^2} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)]. \quad (3.80)$$

Energie de structure de bande

La combinaison du terme du deuxième ordre des perturbations de E_{el} (3.71) et du terme E_{ee} (3.72) donne l'énergie de structure de bande

$$E_{bs} = \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \left\{ \sum_{q \neq 0} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_T(r) | \mathbf{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2}(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} - \frac{V}{2N} \sum_{q \neq 0} n_{sc}(q) \{ V_H(q) + V_{xc}(q) \} \right\}. \quad (3.81)$$

D'une part, les relations (3.48), (3.49) et (3.50) permettent d'écrire le second terme dans le crochet de l'expression précédente en fonction de $W_T(q)$ qui peut être ensuite regroupé

³ Pour de plus amples informations sur l'expression de E_{eg} , consulter Shimoji [93], Alonzo et March [3] ou Nozières [76].

avec le premier et d'autre part, la factorisation des éléments de matrices (3.46) et la théorie de l'écrantage (3.68) conduisent à

$$E_{bs} = \frac{V}{2N^2} \sum_{q \neq 0} S(q) |w^{BS}(q)|^2 \frac{\chi_0(q)}{\epsilon_0(q)}, \quad (3.82)$$

où $\chi_0(q)$ et $\epsilon_0(q)$ sont respectivement la fonction réponse de Lindhard (3.67) et la fonction diélectrique (3.55).

A ces quatre termes d'énergie, il faut ajouter encore l'énergie des électrons d (3.73) et un terme $Nu(q = 0, n)$ qui correspond aux composantes en $q = 0$ des énergies de Madelung et de structure de bande. La quantité $Nu(q = 0, n)$ sera explicitée dans la section 3.5.3.

A présent, l'énergie totale peut être scindée en deux contributions, conformément à la relation (3.1) : l'une dépendant de la structure et l'autre ne dépendant que du volume.

3.5.2 Énergie dépendante de la structure

L'énergie de structure de bande et l'énergie de Madelung contiennent explicitement le facteur de structure ; elles sont donc fonction de l'arrangement des ions. En se référant à la définition de $S(q)$ (3.47), la relation (3.82) devient :

$$E_{bs} = -\frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^{*2}}{q^2 V} F_N(q) \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)] - \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^{*2}}{q^2 V} F_N(q) \quad (3.83)$$

où $F_N(q)$ est une fonction appelée *caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée*, qui a pour expression :

$$F_N(q) = \left[\frac{q^2}{4\pi Z^*} \left(\frac{V}{N} \right) \right]^2 |w^{BS}(q)|^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0(q)} \right) \left(\frac{1}{1 - G(q)} \right). \quad (3.84)$$

Le deuxième terme de (3.83) est indépendant de la structure et sera traité dans le paragraphe suivant. La somme de l'énergie de Madelung (3.80) et du premier terme de (3.83) représente *l'énergie dépendant de la structure*

$$E_{str} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^{*2}}{q^2 V} \{1 - F_N(q)\} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)]. \quad (3.85)$$

Si l'on pose, dans E_{str} ,

$$u(q; n) = \frac{4\pi Z^{*2}}{q^2 V} \{1 - F_N(q)\}, \quad (3.86)$$

on constate que E_{str} peut se réécrire en fonction du potentiel effectif interionique $u(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta; n)$, qui est la transformée de Fourier de $u(q; n)$ et qui sera examiné dans la section 3.5.4. Ainsi, l'énergie dépendant de la structure se met sous la forme

$$E_{str} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N u(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta; n), \quad (3.87)$$

qui correspond exactement au deuxième terme de (3.1).

3.5.3 Energie indépendante de la structure

Il reste à regrouper les termes E_{eg} , E_H , $Nu(q=0, n)$, E_d et le second terme de la relation (3.83) provenant de l'énergie de structure de bande pour former

$$U(n) = E_{eg} + E_H + Nu(q=0, n) - \frac{Z^{*2}}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) dq + E_d. \quad (3.88)$$

L'énergie de Hartree s'écrit

$$E_H = \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ Z^* w^{BS}(q) + \frac{4\pi Z^{*2} N}{q^2 V} \right\} = Z^* H^{BS}(0) + 2\pi Z^{*2} \frac{N}{V} R_c^2, \quad (3.89)$$

où $H^{BS}(0)$ est la limite en zéro du terme d'hybridation donné par le premier terme de la relation (3.39) et a pour expression

$$H^{BS}(0) = 4\pi \frac{N}{V} a^3 \left\{ 2B_1 + 16B_2 + \frac{Z^*}{R_c} \left[3 \left(\frac{R_c}{a} \right)^2 + 12 \left(\frac{R_c}{a} \right) + 18 - 28 \left(\frac{a}{R_c} \right) \right] \right\}. \quad (3.90)$$

Le terme $Nu(q=0; n)$ est la limite en zéro de E_{str} , qui n'a pas encore été pris en compte, c'est-à-dire :

$$Nu(q=0; n) = -\frac{N-1}{2V} \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ \frac{4\pi Z^{*2}}{q^2} (1 - F_N(q)) \right\} \quad (3.91)$$

Pour calculer cette limite, il faut considérer le développement limité au deuxième ordre des fonctions contenues dans $F_N(q)$ et, plus particulièrement, de la fonction diélectrique

$\epsilon_0(q)$ et de la susceptibilité $\chi_0(q)$

$$1 - \frac{1}{\epsilon_0(q)} \simeq 1 - \frac{\pi q^2}{4k_F} \quad (3.92)$$

et

$$\frac{1}{1 - G(q)} \simeq 1 - \frac{\gamma_0(r_s)q^2}{k_F^2}, \quad (3.93)$$

dont la différence est le module de compression du gaz d'électrons libres [53] :

$$B_{eg} = \frac{N}{2V} \left\{ \frac{\pi q^2}{4k_F} - \frac{\gamma_0(r_s)q^2}{k_F^2} \right\}. \quad (3.94)$$

$\gamma_0(r_s)$ est définie dans [54] pour $G^{IU}(q)$, et son équivalent pour $G^{VS}(q)$ dans [96] . Ainsi⁴

$$Nu(q = 0; n) = -Z^* H^{BS}(0) - 2\pi Z^{*2} \frac{N}{V} R_c^2 + B_{eg}. \quad (3.95)$$

Si l'on pose maintenant

$$\phi(r = 0; \rho) = -\frac{Z^{*2}}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) dq, \quad (3.96)$$

le terme dépendant du volume, s'écrit finalement :

$$U(n) = E_{eg} + B_{eg} + \phi(r = 0; \rho) + E_d, \quad (3.97)$$

qui a exactement la même expression que pour les métaux simples lorsque le terme E_d est retiré. Dans le chapitre 4, l'importance relative des différents termes sera examinée.

3.5.4 Potentiel effectif interionique

En remplaçant la sommation sur q par une intégration, c'est-à-dire,

$$\sum_{q \neq 0} \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int d\mathbf{q} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq, \quad (3.98)$$

le potentiel effectif interionique, présent dans (3.87), qui est défini par la transformée de Fourier de $u(q; n)$, s'écrit explicitement :

$$u(r; n) = \frac{Z^{*2}}{r} - \frac{2Z^{*2}}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{qr} dq. \quad (3.99)$$

⁴ Le fait que N soit très grand a permis de considérer que $N - 1 \simeq N$.

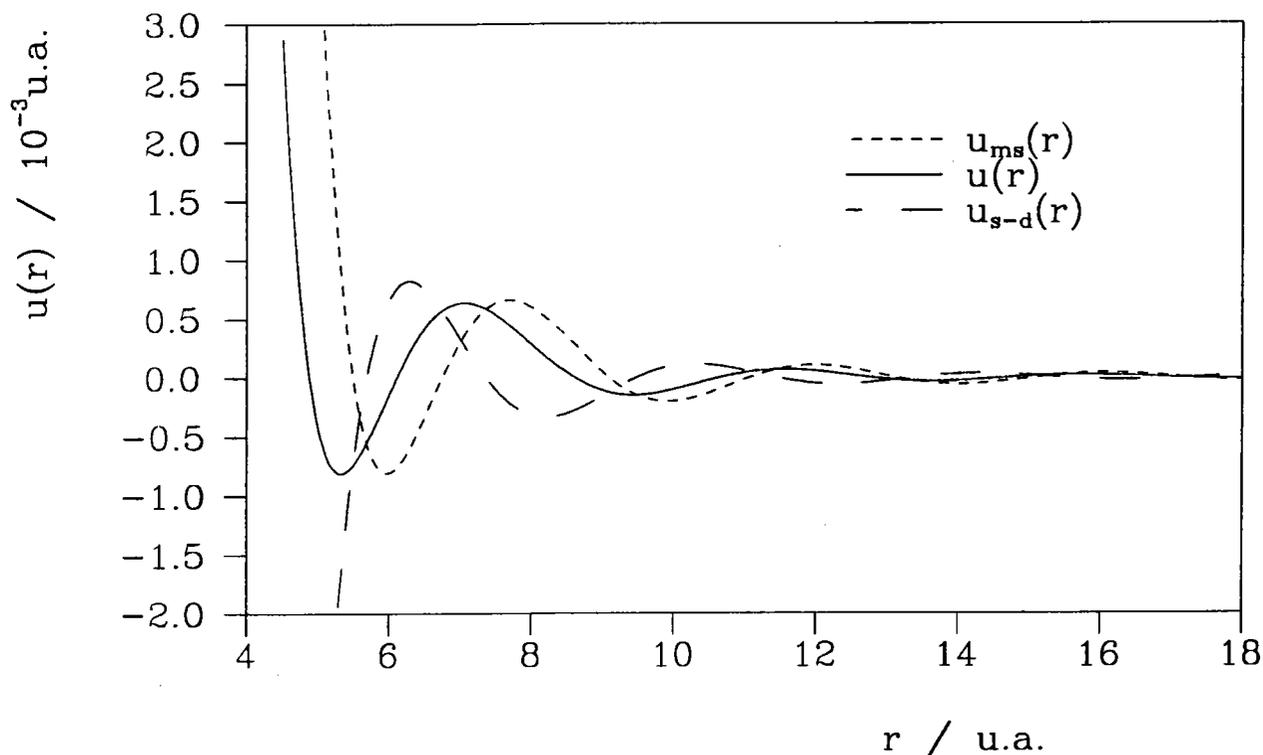


Figure 3.3: Potentiel effectif du fer calculé avec le pseudopotentiel de Bretonnet-Silbert. $u_{ms}(r)$ correspond au modèle AS, $u_{s-d}(r)$ représente l'effet des électrons d et du couplage s-d et $u(r)$ le potentiel effectif interionique total.

L'interaction indirecte, représentée par le deuxième terme, modifie le comportement coulombien direct entre deux ions. Cette modification vient de la théorie des perturbations au second ordre qui est employée pour calculer la caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée. La fonction diélectrique, contenue explicitement dans $F_N(q)$, rend le potentiel effectif fortement dépendant de la densité électronique. On peut se reporter pour plus de détails au travail de Hafner et Heine [37], qui ont calculé la variation de $u(r; n)$ en fonction de r_s avec le pseudopotentiel local d'Ashcroft.

Pour les métaux de transition, l'interaction électron-ion a été modélisée par le pseudopotentiel BS. Le facteur de forme qui entre dans le potentiel effectif, via $F_N(q)$, a été mis sous la forme d'une somme de deux termes : un terme de couplage s-d et le facteur de forme d'Ashcroft (relation (3.41)). Il est alors possible de voir l'influence des électrons d en écrivant :

$$u(r) = u_{ms}(r) + u_{s-d} \quad (3.100)$$

où $u_{ms}(r)$ est le potentiel calculé avec $w^{AS}(q)$ qui est typique de celui d'un métal simple et $u_{s-d}(r)$, le terme contenant le couplage. On a représenté sur la figure 3.3, le potentiel effectif du fer calculé en utilisant les mêmes paramètres R_c , a et Z^* que dans le chapitre 4 ($R_c = 1,425$ u.a., $a = 0,33$ u.a. et $Z^* = 1,4$) et la correction de champ local de Ichimaru et Utsumi [54]. Le potentiel $u_{ms}(r)$ est répulsif à courte distance tandis que $u_{s-d}(r)$ est attractif dans la même région. Ce dernier a pour unique effet de décaler $u(r)$ vers les petites valeurs de r , la profondeur du puits de potentiel restant pratiquement inchangée. L'amplitude des oscillations, ainsi déphasées, ne change pas beaucoup non plus. Finalement $u(r)$, qui est un peu plus raide à petite distance, garde, pour ces valeurs de paramètres, la forme d'un potentiel de métal simple. Bretonnet et Silbert préconisent, pour préserver cette forme de potentiel, d'utiliser des paramètres R_c et a qui satisfont à

$$4 < \frac{R_c}{a} < 5. \quad (3.101)$$

Ils ont comparé les résultats de leur modèle à ceux d'autres auteurs (Finnis et Sinclair [31], Wills et Harrison [110] et Moriarty [74]). Comme l'a montré Harrison, il serait possible de reproduire le décalage du potentiel effectif interionique vers les petites valeurs de r en augmentant la valeur de R_c du pseudopotentiel d'Ashcroft. Mais dans ce cas, le puits de potentiel deviendrait trop profond ne permettant pas d'obtenir une forme correcte du facteur de structure.

La forme générale d'un potentiel métallique, illustrée par la figure 3.3, n'est pas très différente de celle du potentiel de Lennard-Jones. En effet, ils possèdent tous deux une partie fortement répulsive à courte distance et une partie faiblement attractive à longue distance. Leurs différences essentielles se trouvent, d'une part, sur la partie répulsive qui est plus molle dans le cas des métaux que dans les gaz rares, ce qui est dû au caractère coulombien des forces de répulsion entre ions ; dans le cas des liquides isolants, ce sont les couches électroniques fermées entre atomes voisins qui se repoussent et rendent le potentiel plus dur à courte distance : d'autre part, sur la partie à longue distance, le potentiel de LJ est purement attractif (forces de van der Waals proportionnelles à r^{-6}), alors que dans le cas des métaux, le potentiel présente des oscillations de Friedel qui s'amortissent en r^{-3} [39].

Comme pour le potentiel de paire, il est intéressant de voir comment varient les diverses composantes de $w(q)$ et de $F_N(q)$ pour les métaux de transition. Tout d'abord,

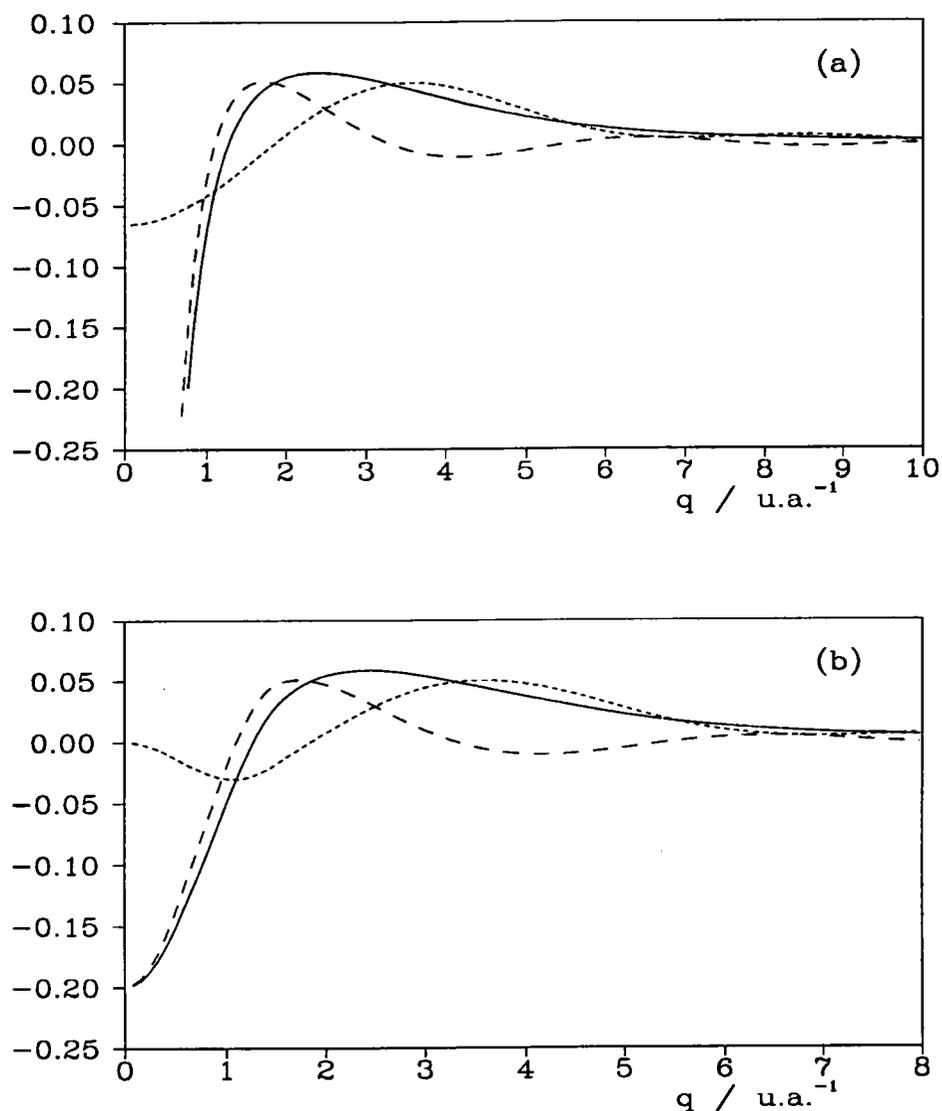


Figure 3.4: Facteur de forme du fer (a) nu, (b) écranté. Les calculs ont été effectués avec le modèle de Bretonnet-Silbert [21] pour $R_c = 1.425$ u.a., $a = 0.33$ u.a. et $Z^* = 1.4$. Le facteur de forme total (—) est décomposé en deux contributions : le facteur de forme d'Ashcroft (- - -) et le terme de couplage s-d (...).

sur la figure 3.4, on voit le comportement des différentes contributions du facteur de forme pour le fer. On notera que la limite en $q = 0$ du facteur de forme écranté est $2E_F/3$. Puis, la figure 3.5 montre la fonction $F_N(q)$ pour le fer. Alors que $F_N(q)$ sans $H^{BS}(q)$ oscille, celle qui contient $H^{BS}(q)$ n'oscille plus. C'est ce que l'on peut aussi observer sur la fonction $F_N(q)$ obtenue par Moriarty [72] pour les métaux nobles. Le cas du fer n'est pas particulier et on peut retrouver le même comportement sur les autres éléments de la série 3d des métaux de transition que nous avons étudiés.

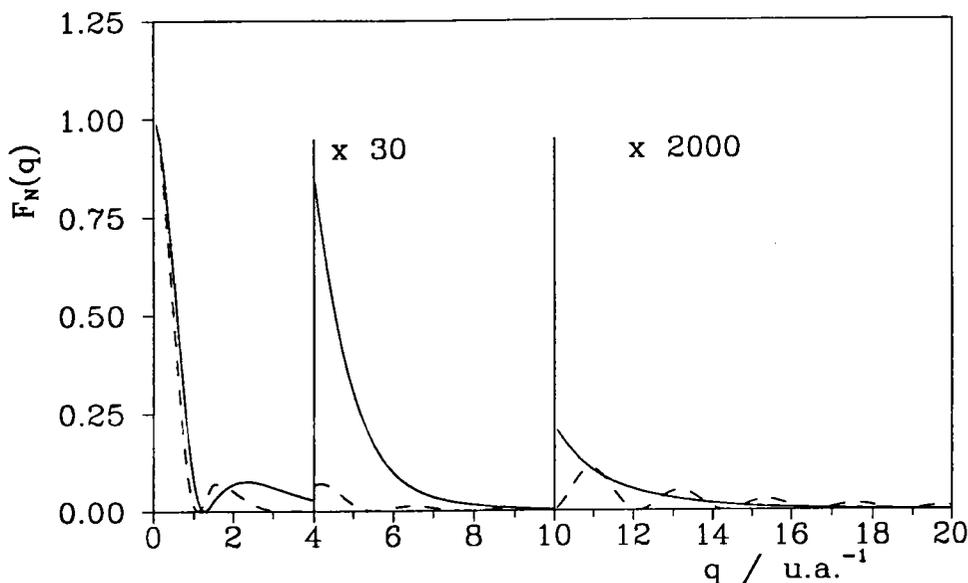


Figure 3.5: Fonction caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée $F_N(q)$ du fer (—) obtenue avec le modèle de Bretonnet-Silbert [21] pour $R_c = 1.425$ u.a., $a = 0.33$ u.a. et $Z^* = 1.4$. Elle est comparée à la fonction $F_N(q)$ du modèle d'Ashcroft (- - -) pour $R_c = 1.425$ u.a. et $Z^* = 1.4$.

3.6 Thermodynamique des métaux liquides

3.6.1 Energie totale

Dans la section précédente, une expression de l'énergie totale par ion a été obtenue pour les métaux de transition et a pu être mise sous la forme (3.1). L'énergie dépendant de la structure, exprimée habituellement comme une somme de potentiels de paire, peut s'écrire à présent en fonction de $g(r; \rho)$, comme le terme d'énergie d'excès de (1.29) des liquides simples,

$$\frac{E}{\langle N \rangle} = \frac{3}{2} k_B T + U(n) + 2\pi\rho \int u(r; n) g(r; \rho) r^2 dr. \quad (3.102)$$

Cette relation est générale et peut être appliquée à tous les métaux une fois que le potentiel de paire et l'énergie $U(n)$ aient été déterminés. Le terme $U(n)$ prépondérant dans l'énergie totale, se décompose en deux contributions

$$U(n) = U_0(n) + E_d \quad (3.103)$$

où E_d est l'énergie des états occupés de la bande d (3.73). La plus grande partie de $U_0(n)$ provient de l'intégrale de $F_N(q)$ contenue dans $\phi(r=0, \rho)$. Les métaux de transition sont décrits par un facteur de forme qui contient le couplage s-d. Donc, $U_0(n)$ contient, lui aussi, des effets provenant des électrons d. Pour les métaux simples, il suffira simplement d'ignorer E_d dans $U(n)$ et d'utiliser un facteur de forme adapté.

3.6.2 Pression du viriel

Dans le chapitre 1, l'expression de la pression du viriel est donnée par la relation (1.32), exprimée dans l'ensemble grand-canonique. Dans le cas des métaux, l'énergie potentielle d'interaction à prendre en compte est

$$U_N(\mathbf{r}^N; n) = NU(n) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N u(\mathbf{R}_{ij}; n). \quad (3.104)$$

La dépendance en densité de $U_N(\mathbf{r}^N; n)$ oblige, dans l'expression de la pression (1.32), à effectuer sa dérivation par rapport au volume de la façon suivante :

$$\frac{d}{dV} = \frac{r}{3V} \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)_n - \frac{n}{V} \left(\frac{\partial}{\partial n} \right)_r. \quad (3.105)$$

La pression du viriel, obtenue par Ascarelli et Harrison [6], s'écrit, en introduisant (3.104) dans (1.32)

$$P = \rho k_B T + \rho n \frac{\partial U(n)}{\partial n} - 2\pi \rho^2 \int \left\{ \frac{r}{3} \frac{\partial u(r; n)}{\partial r} - n \frac{\partial u(r; n)}{\partial n} \right\} g(r; \rho) r^2 dr. \quad (3.106)$$

En utilisant les notations de Hasegawa et Watabe [43], l'expression précédente se réduit à :

$$P = \rho k_B T + P_0 + P_{i-i} + P_d, \quad (3.107)$$

avec

$$P_0 = \rho n \frac{\partial U_0(n)}{\partial n}. \quad (3.108)$$

Le troisième terme de (3.107) est la pression dépendant de la structure ionique qui se décompose en deux parties

$$P'_{i-i} = -\frac{2\pi \rho^2}{3} \int \frac{\partial u(r; \rho)}{\partial r} g(r; \rho) r^3 dr \quad (3.109)$$

et

$$P''_{i-i} = 2\pi\rho^2 \int \frac{n\partial u(r;n)}{\partial n} g(r;\rho) r^2 dr, \quad (3.110)$$

et finalement

$$P_d = \frac{\rho r}{3} \frac{\partial E_d}{\partial r} \Big|_{r=D}, \quad (3.111)$$

ce dernier terme étant la pression provenant des électrons d qui a été obtenue de façon identique par Bretonnet et Dérouché [19]. La dérivation de E_d , qui est évaluée à la distance entre plus proches voisins D , s'écrit alors

$$P_d = \frac{\rho}{3} \{5E_b + 8E_c\} \quad (3.112)$$

où E_b et E_c sont les deux termes constituant E_d .

3.6.3 Compressibilité isotherme

La compressibilité isotherme, qui a été définie par la relation (1.35), est reliée à la limite du facteur de structure en zéro $S(0)$ par l'équation de compressibilité (1.40). Elle peut être comparée à la compressibilité obtenue par la dérivation de la pression du viriel par rapport à la densité : c'est la relation (1.41) pour les liquides neutres. Pour les métaux, la relation (1.32) de la pression doit être remplacée par celle d'Ascarelli et Harrison (3.106). Ainsi, la relation à employer pour calculer la compressibilité des métaux de transition est

$$\begin{aligned} B_T \equiv \frac{1}{S(0)} &= \beta \frac{\partial P}{\partial \rho} \Big|_T = \beta \frac{\partial}{\partial \rho} \{ \rho k_B T + P_0 + P_{i-i} + P_d \} \\ &= 1 + B_0 + B_{i-i} + B_d \end{aligned} \quad (3.113)$$

avec

$$B_0 = 2\frac{\beta}{\rho} P_0 + \beta \rho^2 \frac{\partial^2 U_0(\rho)}{\partial \rho^2}, \quad (3.114)$$

$$B_d = \frac{8\beta}{3\rho} P_d + \frac{8\beta}{3} E_c \quad (3.115)$$

et

$$B_{i-i} = 2\frac{\beta}{\rho} P'_{i-i} + 3\frac{\beta}{\rho} P''_{i-i} + B_1 + B_2 + B_3 + B_4, \quad (3.116)$$

avec

$$B_1 = -2\pi\beta\rho \int r^2 g(r;\rho) \frac{r\rho}{3} \frac{\partial^2 u(r;\rho)}{\partial \rho \partial r} dr, \quad (3.117)$$

$$B_2 = 2\pi\beta\rho \int r^2 g(r; \rho) \rho^2 \frac{\partial^2 u(r; \rho)}{\partial \rho^2} dr, \quad (3.118)$$

$$B_3 = -2\pi\beta\rho^2 \int r^2 \frac{\partial g(r; \rho)}{\partial \rho} \frac{r}{3} \frac{\partial u(r; \rho)}{\partial r} dr, \quad (3.119)$$

et

$$B_4 = 2\pi\beta\rho^2 \int r^2 \frac{\partial g(r; \rho)}{\partial \rho} \rho \frac{\partial u(r; \rho)}{\partial \rho} dr. \quad (3.120)$$

Dans ces expressions, toutes les densités électroniques n ont été exprimées en fonction de la densité ionique ρ en faisant les changements de variables $Z^*\rho = n$ où Z^* est la valence.

Il vient alors la relation

$$n \frac{\partial}{\partial n} = \rho \frac{\partial}{\partial \rho}. \quad (3.121)$$

L'expression (3.113) peut ainsi être directement comparée à $S(0)$, la limite du facteur de structure en $q = 0$, ce qui est nécessaire pour appliquer la condition l'auto-cohérence thermodynamique. Si la dépendance en densité du potentiel de paire et le terme d'énergie ne dépendant que du volume sont négligés dans (3.113), on retrouve l'expression de la compressibilité isotherme (1.41), employée pour les liquides isolants.

Chapitre 4

THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURE DES METAUX

4.1 Introduction

Dans le chapitre 2, les équations intégrales ont été employées pour calculer les propriétés thermodynamiques et la structure des liquides dont les interactions sont modélisées par le potentiel de Lennard-Jones. Les interactions dans les métaux sont décrites par un potentiel de paire calculé à l'aide de la théorie des pseudopotentiels. Ce potentiel de paire a la particularité de posséder des oscillations à longue distance, qui sont dues à la présence du gaz d'électrons libres.

Dans la section 4.2, on verra que la forme générale du facteur de structure est essentiellement déterminée par la partie répulsive du potentiel de paire. Le fait d'ajouter les oscillations de Friedel pour calculer $S(q)$, améliore les résultats et rend compte de certaines particularités de la courbe de $S(q)$. Parmi celles-ci, la limite en zéro du facteur de structure, $S(0)$, est la caractéristique la plus sensible au gaz d'électrons. Dans la section 4.3, on montrera que lorsque le métal est en expansion et approche le point critique le long de la courbe de coexistence liquide-gaz, le comportement du gaz d'électrons libres se modifie considérablement. Ainsi, l'allure de la courbe du facteur de structure près du point critique, là où la transition métal-isolant a lieu, peut donner des informations sur la présence ou l'absence des oscillations du potentiel de paire et aussi sur la limite de validité

de la théorie des électrons presque libres.

En tout état de cause, il s'avère que la connaissance du potentiel oscillant sur une longue portée est primordiale quand il s'agit de décrire la structure des métaux alcalins et des métaux de transition, au moyen des équations intégrales, en même temps que leurs grandeurs thermodynamiques. Peu de travaux [24, 80, 64, 45] ont été consacrés jusqu'à présent à l'étude des métaux à l'aide des équations intégrales de mélanges ; la plupart d'entre eux étant surtout destinés à la détermination de la structure. Ceci est principalement dû au fait qu'à l'incohérence thermodynamique, dont il a été question au chapitre 2, vient s'ajouter *une incohérence électronique* mentionnée par Brovman et Kagan [22] (BK). La description des interactions dans les métaux en termes de potentiels de paire, à partir du développement en perturbation au deuxième ordre, en est l'origine et les grandeurs thermodynamiques qui en découlent sont incorrectes, même lorsque la fonction de distribution radiale expérimentale est employée. Ceci a des conséquences néfastes sur l'autocohérence thermodynamique des équations intégrales de mélanges.

Pour éliminer l'incohérence électronique, il faudrait, en toute rigueur, considérer des termes d'interaction à trois corps, voire plus. Toutefois, l'écriture de l'énergie totale sous la forme (3.1), obtenue dans le chapitre précédent, ne le permet pas. Mais, en se basant sur le fait que la pression du viriel est incorrectement décrite à partir de (3.1), il est possible de corriger l'expression de la compressibilité pour réduire l'effet de l'incohérence électronique.

L'influence du potentiel effectif interionique sur le facteur de structure et la fonction de distribution radiale de Na et Li, est examinée au voisinage du point de fusion dans la section 4.2, puis pour Rb et Cs au voisinage du point critique, dans la section 4.3. Une description plus détaillée de la structure et des grandeurs thermodynamiques, à l'aide de l'équation intégrale de mélange HMSA, sera entreprise dans la section 4.4 pour les métaux alcalins, et dans la section 4.5 pour les métaux de transition.

4.2 Influence du potentiel effectif sur la structure de Na et Li

Original Papers

phys. stat. sol. (b) 176, 299 (1993)

Subject classification: 61.25; S2

*Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces,
Institut de Physique de l'Université de Metz¹⁾*

Structure Factor of Liquid Alkali Metals by the Integral Equation Theory

By

N. JAKSE and J. L. BRETONNET

The pair correlation function $g(r)$ and the structure factor $S(q)$ of liquid alkali metals are calculated using an integral equation developed by Madden and Rice, which is based on the soft core mean spherical approximation. It is found that this closure relation is particularly well adapted to the treatment of the Friedel oscillations of the pair potential, which are seen to be most influential in determining the peculiarities of $S(q)$. A good agreement is obtained with experimental data for Na and Li.

1. Introduction

Over the past ten years, much efforts have been devoted to the calculation of the structure factor of liquid metals in terms of the effective pair potential. In particular, it is well known that various parts of the potential have very different effects on the structure factor $S(q)$. Thus, the main features of $S(q)$ are determined by the short-range repulsive interaction, while the long-range oscillatory part of the pair potential should rather play a major role left to the main peak of $S(q)$ [1 to 3]. Most of the calculations make use of the thermodynamic perturbation theory with the decomposition of the potential into the repulsive part at short distances and the Friedel oscillations at intermediate and long separations [4 to 6]. However, the integral equation theory has also turned out to be very successful in describing the structure factor of liquid metals [7 to 9].

The purpose of this paper is to examine the possibility to separate the structural effects attributable to the repulsive part of the effective pair potential from those attributable to other features in the potential. For doing this we use the soft-core mean-spherical approximation (SMSA) integral equation [10]. This approximation, which seems to combine the virtues of the Percus-Yevick (PY) and the hyper-netted chain (HNC) theories, can be employed to treat the continuous potentials with the accuracy of the perturbation theory. As we are concerned with liquid metals, we have investigated the ionic structure of Na and Li, two good prototypes of alkali metals, in which the electron-ion interaction is well described by the pseudopotential theory. We now proceed to demonstrate that the use of the SMSA, in conjunction with the pseudopotential formalism, gives information about the features of the tail of the potential and produces a substantial improvement of the structure factor over the PY and the HNC results.

¹⁾ F-57070 Metz Cédex 1, France.

2. Method of Calculation

Following the standard procedure, the effective pair potential is given in the pseudopotential theory by

$$u(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} + \frac{1}{(2\pi)^3} \int dq \frac{q^2}{4\pi e} |w_0(q)|^2 \left[\frac{1}{\varepsilon(q)} - 1 \right] \left(\frac{1}{1 - G(q)} \right) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (1)$$

where Z is the valence, $w_0(q)$ the unscreened form factor, and $\varepsilon(q)$ the Hartree dielectric function. In (1), $G(q)$ is the local-field correction, proposed by Ichimaru and Utsumi [11], which represents an optimum compromise between accuracy and simplicity. While the empty-core model potential [12] has been shown to be successful for Na, it seems unsuitable for computing structural properties of Li due to the deficiency of the model into the core. For Li, we use the Hoshino and Young [13] model potential, modified by Das and Joarder [14] in order to rectify some of the shortcomings of the original model. With these modifications, the unscreened form factor, for Li, is written explicitly as

$$w_0(q) = - \left(\frac{4\pi Z e^2}{q^2} \right) \left[3 - \frac{32\alpha^4}{(4\alpha^2 + q^2)^2} + \frac{2\gamma\Gamma q^2}{(q^2 + \gamma^2)^2} (1 + D \exp(-\lambda q^2)) - \frac{\beta q^2}{4\pi(1 + q^2 r_0^2)^2} \right] \quad (2)$$

This pseudopotential incorporates features normally associated with the non-locality without possessing its drawbacks. Some of the constants are obtained as described by Hoshino and Young — as well as by Das and Joarder — (loc. cit.), namely, $\Gamma = (6/\pi^2)^{1/3} \alpha$ and $\gamma = 2\alpha/3$ with $\alpha = 2.69$ at. units⁻¹, $D = 0.317$, $\lambda = 0.3546$ at. units⁻², and $\beta = 25.6$. The free parameter r_0 is available for fitting purposes.

To examine which parts of the pair potential are most influential in determining the structure factor $S(q)$, a convenient separation is that of Weeks et al. [15]

$$u_1(r) = \begin{cases} u(r) - u(d) & \text{if } r < d, \\ 0 & \text{if } r > d, \end{cases} \quad u_2(r) = \begin{cases} u(d) & \text{if } r < d, \\ u(r) & \text{if } r > d, \end{cases} \quad (3)$$

where d specifies the position of the principal minimum. In integral equation theory, the direct correlation function $c(r)$ is defined in terms of the total correlation function $h(r) (= g(r) - 1)$ and the number density ρ by means of the Ornstein-Zernike equation

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r') c(|r - r'|) dr' \quad (4)$$

with the tractable closure relation of SMSA developed by Madden and Rice [10],

$$g(r) = \exp[-\beta u_1(r)] \times [h(r) + 1 - c(r) - \beta u_2(r)], \quad (5)$$

which is similar to the PY approximation when $u_2(r)$ is very weak. We have solved the SMSA equation using the fast and accurate Newton-Raphson algorithm, adapted by Labik et al. [16], for solving the integral equations.

3. Results and Discussion

We now turn to the results of our calculations. In Fig. 1a and 2a, we show the effective pair potentials $u(r)$ and the pair correlation functions $g(r)$, for Na and Li, respectively. Note

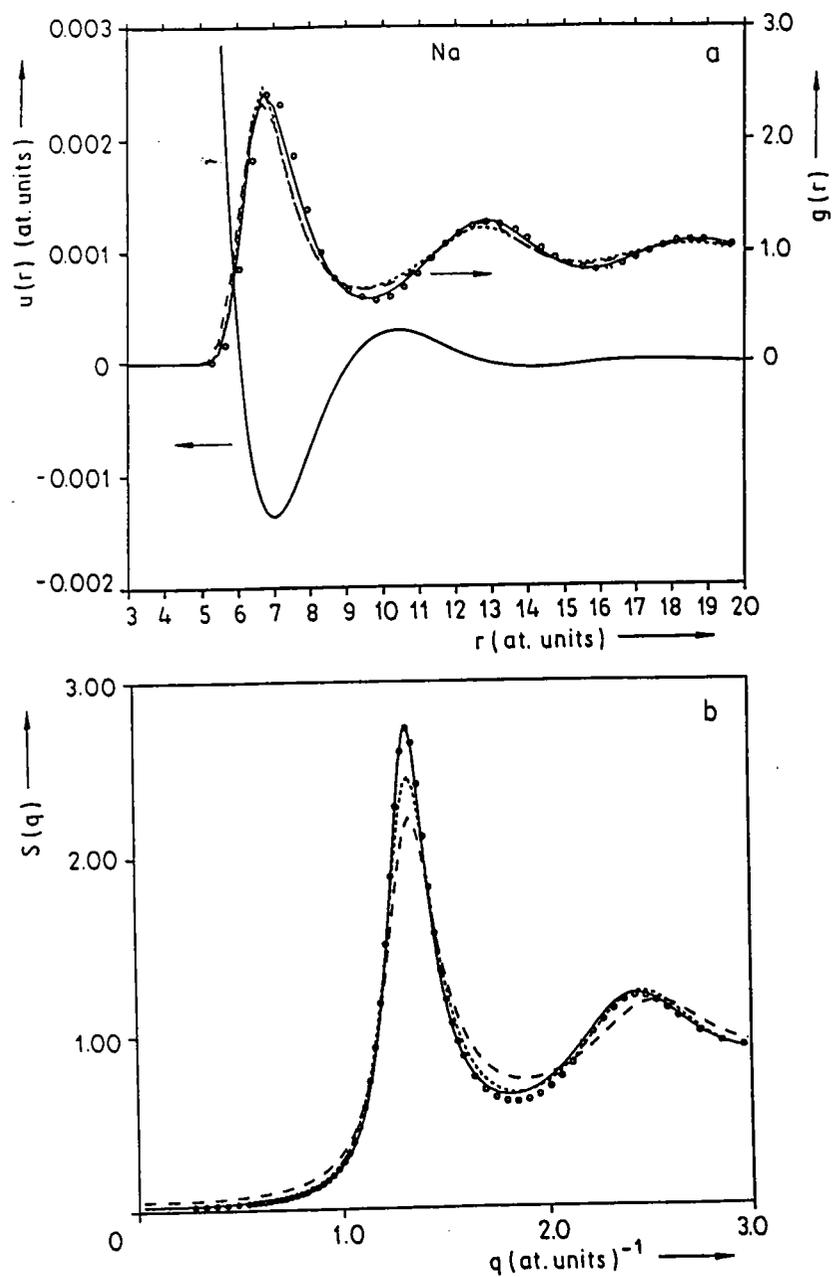


Fig. 1. a) Effective pair potential $u(r)$ and pair correlation function $g(r)$ of Na at the melting point. The full curve is obtained with the total pair potential and the dotted curve with the repulsive part of $u(r)$, in the SM-SA. The dashed curve corresponds to the HNC approximation. The empty dots represent the experimental $g(r)$ (Waseda [20]). b) Structure factor of Na. The full curve is obtained with the total pair potential and the dotted curve with the repulsive part of $u(r)$ in the SM-SA. The dashed curve corresponds to the HNC approximation. The empty dots represent the experimental $S(q)$ (Waseda [20])

302

N. JAKSE and J. L. BRETONNET

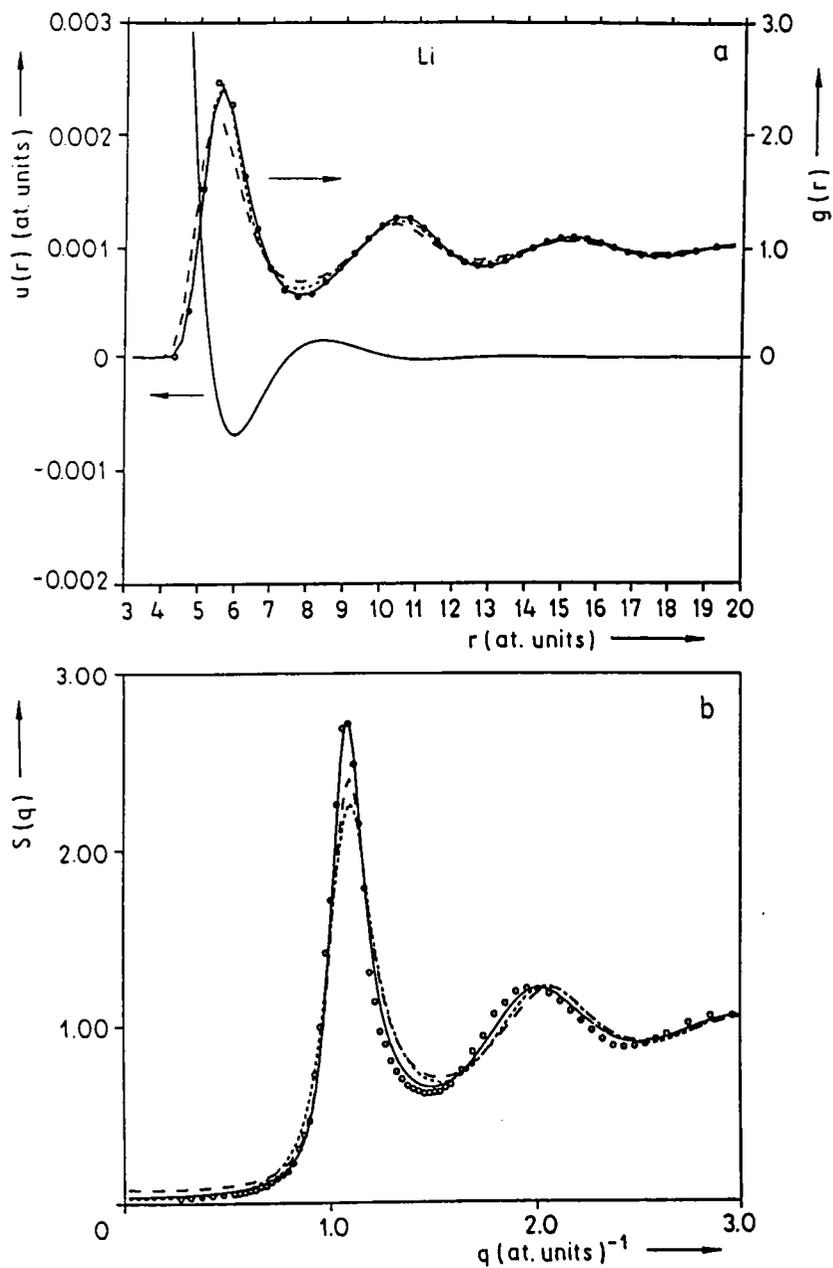


Fig. 2. a) Effective pair potential $u(r)$ and pair correlation function $g(r)$ of Li at the melting point. b) Structure factor of Li. For the description of the curves see Fig. 1

that our calculations are performed with only one disposable parameter for each element, namely R_c for Na and r_0 for Li, determined from experiments. In order to see the role of the oscillatory part of the potential we have carried out the calculations with the full pair potential $u(r)$, on one hand, and with $u_1(r)$ only according to the prescription of (3), on the other hand. It is found that the height of the first peak of $g(r)$ is adjusted with the value of $R_c = 1.705$ at. units, for Na, and $r_0 = 0.45$ at. units, for Li. The absence of $u_2(r)$ contributes to slightly decay the oscillations of $g(r)$ and to shift the curve towards small distances but does not affect the height of the first peak. For both Na and Li, the agreement of $g(r)$ with experiment is quite good when the full pair potential is used.

In Fig. 1b and 2b, we can also see that the structure factors calculated with the full potential are very close to the experimental results. For the elements under study, the absence of $u_2(r)$ reduces substantially the magnitude of the main peak of $S(q)$ without changing its location while, in contrast to what happens for $g(r)$, the rest of the curve is slightly spread around the position of the main peak. We conclude that, at least in the case of Na and Li, the oscillatory part of the potential becomes important not only for small values of q but also beyond the main peak of $S(q)$. While for Na the effect of incorporating the Friedel oscillations does not seem sufficient to reproduce correctly all the peaks of $S(q)$, for Li, with the exception of the first minimum, the agreement between the calculated and experimental structure factors is excellent. We also used the standard PY and HNC approximations for describing the structure of Na and Li. The PY results are not shown in Fig. 1b and 2b because they coincide with those of SMSA obtained without the tail of $u(r)$. It is interesting to remark that, for Na, the HNC results lie between the SMSA and PY results whereas, for Li, the PY results are closer to those of SMSA than those of HNC exactly as for the Lennard-Jones potential [17].

Because the prediction of a good structure factor in the entire q -space shows the correctness of the pair potential, let us now focus on the long-wavelength behaviour of $S(q)$. In accordance with the results obtained by the blip function expansion in conjunction with the approximation of Jacobs and Andersen [18], the SMSA scheme predicts that $S(q)$ should be a slowly increasing function of q , for small q . However, it has been stressed by Mc Laughlin and Young [4] that Friedel oscillations have an important effect on the isothermal compressibility and, hence, on $S(0)$. They tried to account for the observed variation of $S(0)$ using a perturbation theory based on a hard-sphere reference system with the long-ranged oscillatory interaction that is treated by the mean density approximation [19]. Their results indicate that the contribution of the interaction at long separation produces an increase of $S(0)$, just what we observe with the SMSA. For Na, $S(0) = 0.028$ with the repulsive part, $u_1(r)$, of the pair potential and 0.039 with the full pair potential $u(r)$, whereas for Li the difference is very small since $S(0) = 0.023$ with $u_1(r)$ and 0.026 with $u(r)$. In the case of Na, it is seen that the disagreement between the calculated value of $S(0)$ and the experimental value ($S^{\text{exp}}(0) = 0.026$) is significant, which is of course due to the fact that the pair potential, via the empty-core model potential, is only moderately accurate. In contrast, for Li the SMSA procedure compares very favorably with experiment ($S^{\text{exp}}(0) = 0.026$). In this regard, it seems fair to mention that the model potential developed for Li has good features for the liquid structure.

In summary, we have shown that the SMSA scheme is adequate to investigate the effect of the Friedel oscillations of the pair potential on $g(r)$ and $S(q)$ and its use leads to a substantial improvement over the ordinary PY and HNC approximations. Our results reproduce very well the pair correlation function as well as some relevant details of the

structure factor, however, further improvement will require a more sophisticated model based on sounder physical principles than those used for constructing local pseudo-potentials.

References

- [1] R. EVANS and T. J. SLUCKIN, *J. Phys. C* **14**, 3137 (1981).
- [2] P. T. CUMMINGS and P. A. EGELSTAFF, *J. Phys. F* **12**, 233 (1982).
- [3] J. B. HAYTER, R. PYNN, and J. B. SUCK, *J. Phys. F* **13**, L1 (1983).
- [4] I. L. MC LAUGHLIN and W. Y. YOUNG, *J. Phys. F* **12**, 245 (1982).
- [5] G. KAHL and J. HAFNER, *Phys. Rev. A* **29**, 3310 (1984).
- [6] J. L. BRETONNET and C. REGNAUT, *Phys. Rev. B* **31**, 5071 (1985).
- [7] L. E. GONZALEZ, D. J. GONZALEZ, and M. SILBERT, *Physica (Utrecht)* **168B**, 39 (1991).
- [8] G. KAHL, *Phys. Rev. A* **43**, 822 (1991).
- [9] N. MATSUDA, H. MORI, K. HOSHINO, and M. WATABE, *J. Phys.; Condensed Matter* **3**, 827 (1991).
- [10] W. G. MADDEN and S. A. RICE, *J. chem. Phys.* **72**, 4208 (1980).
- [11] S. ICHIMARU and K. UTSUMI, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).
- [12] N. W. ASHCROFT, *Phys. Letters* **23**, 48 (1966).
- [13] K. HOSHINO and W. H. YOUNG, *J. Phys. F* **16**, 1659 (1986).
- [14] T. DAS and R. N. JOARDER, *J. non-crystall. Solids* **117/118**, 583 (1990).
- [15] J. D. WEEKS, D. CHANDLER, and H. C. ANDERSEN, *J. chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
- [16] S. LABIK, A. MALIJEVSKY, and P. VONKA, *Mol. Phys.* **56**, 709 (1985).
- [17] J. L. BRETONNET and N. JAKSE, *Phys. Rev. B* **46**, 5717 (1992).
- [18] R. E. JACOBS and H. C. ANDERSEN, *Chem. Phys.* **10**, 73 (1975).
- [19] R. L. HENDERSON and N. W. ASHCROFT, *Phys. Rev. A* **13**, 859 (1976).
- [20] Y. WASEDA, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill Publ. Co., New York 1980.

(Received October 19, 1992)

4.3 Structure du rubidium et du césium au voisinage du point critique

Journal of Non-Crystalline Solids 156–158 (1993) 149–152
North-Holland

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Integral equation study of the structure of expanded liquid rubidium and caesium

N. Jakse and J.L. Bretonnet

Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, Institut de Physique, Université de Metz, 57070 Metz cédex, France

The structure factors of liquid Rb and Cs are calculated along the liquid–vapour coexistence curve from the triple point to the critical point. The calculations are performed within the soft-core mean spherical approximation and using an effective pair potential derived from pseudopotential theory. The results are in reasonable agreement with experiments. In particular, they give useful information about the limitation of the pseudopotential theory when the metal–non-metal transition is approached.

1. Introduction

For liquid Rb and Cs, it is now firmly established that a metal–non-metal (M–NM) transition occurs close to the liquid–gas critical point. Experimental neutron scattering data were reported for several thermodynamic states along the saturated vapour–pressure curve of liquid Rb [1] and Cs [2]. At the same time, theoretical analyses of the structure factor, mainly for Rb, have been carried out (i) by simulation [3,4], (ii) by thermodynamic perturbation theory [5,6], and (iii) by integral equation theory [7,8]. The approximations employed in refs. [7,8] belong to a class of integral equations which makes use of the universality of the bridge function. Gonzalez et al. [7] have used the variational modified hypernetted chain (VMHNC) approximation for Rb and Matsuda et al. [8] have used a new scheme for the modified hypernetted chain approximation for Rb and Cs. On the whole, the calculations reproduce the strong increase of small-angle scattering with temperature, but the increase is restricted to a temperature range below T_c narrower than that observed.

Correspondence to: Dr J.L. Bretonnet, Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, Institut de Physique, Université de Metz, 57070 Metz cédex, France. Tel: +33 87 20 31 87. Telefax: +33 87 20 33 79. Please complete

In this paper, we present the results of calculations of $S(q)$ for expanded liquid Rb and Cs along the saturated vapour–pressure curve using the soft-core mean spherical approximation (SMSA) integral equation, developed by Madden and Rice [9], in combination with the new local empty-core pseudopotential proposed by Hasegawa et al. [10]. The SMSA has been shown to take proper account of the repulsive and the long-ranged oscillatory parts of the pair potential. Our calculations show that the structure factor exhibits an increase for small values of q , even before the occurrence of the M–NM transition, if the effective pair potential is cut off at an adequate distance. Thus, when comparing our results with experiments, the details of the structure factor can shed light on the nature of the effective interionic pair potential at the metal–non-metal transition.

2. Theory

In integral equation theory, the direct correlation function, $c(r)$, is defined in terms of the total correlation function, $h(r)$ ($=g(r) - 1$), by means of the Ornstein–Zernike (OZ) equation

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|r-r'|)h(r') dr', \quad (1)$$

where ρ is the number density. However, the OZ equation must be solved in conjunction with a closure relation. In the case of the SMSA [9], the closure is given by

$$g(r) = \exp[-\beta u_1(r)] [h(r) + 1 - c(r) - \beta u_2(r)]. \quad (2)$$

When $u(r)$ is divided into a repulsive short-range part, $u_1(r)$, and a weak long-range oscillatory tail, $u_2(r)$, according to the prescription of Weeks et al. [11], this approximation is very convenient to examine which part of the pair potential, $u(r)$, is most influential in determining the structure factor, $S(q)$. The liquid-metal effective pair potential is believed to be fundamentally different from that in non-conducting materials.

In the following, we use the new empty-core pseudopotential of Hasegawa et al. [10], including the core-valence exchange and correlation potential, which has a non-negligible effect for the heavy alkali metals such as Rb and Cs. Thus, the form factor w_0 is given by

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Ze^2}{q^2} \cos(qR_c) \left[1 + \frac{aq^2}{b^2 + q^2} \times \left(1 + \frac{b}{q} \tan(qR_c) \right) \exp(-bR_c) \right], \quad (3)$$

where a and b must be determined on the basis of the local density functional approximation, and R_c is an adjustable parameter. The electron screening effects are included by using the local-field function of Ichimaru and Utsumi [12], which not only satisfies the self-consistency conditions but also can be used for a wide range of liquid-metal densities.

The effective pair potential depends on the number density through the density dependence of the dielectric screening function, while the pseudopotential parameters are independent of the density and temperature. The parameters a and b have been taken from Hasegawa et al. [10] and R_c has been determined so that the position of the main peak of $S(q)$ coincides with the

experimental one at the melting temperature: $a = 21$, $b = 1.4$ a.u.⁻¹, $R_c = 2.83$ a.u., for Rb, and $a = 22$, $b = 1.2$ a.u.⁻¹, $R_c = 3.18$ a.u., for Cs.

The solution of the SMSA equation has been performed using a method developed by Labik et al. [13], which combines the traditional iterative scheme and the Newton-Raphson technique for solving the non-linear integral equations.

3. Results

In figs. 1 and 2 we compare our results of $S(q)$ with experiments on expanded liquid Rb and Cs, respectively, for four thermodynamic states covering the range between the triple point and the critical point. The full curves of $S(q)$ are obtained with the total pair potential $u(r)$ calculated using the new pseudopotential given by eq. (3), and the dashed curves are obtained with the short-range part of $u(r)$ only, ignoring the long-range tail beyond the second zero. At the melting temperature, the absence of the long-range part of $u(r)$ slightly increases $S(q)$ in the low- q region and decreases $S(q)$ around the first minimum.

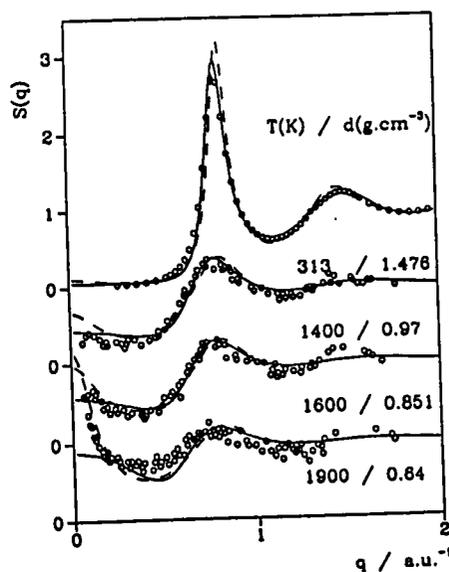


Fig. 1. Structure factor of expanded liquid Rb for different temperatures and densities. —, obtained with the total $u(r)$; ---, obtained with $u(r)$ truncated at r_1 ; \circ , experimental results.

* The term b/q before $\tan(qR_c)$ has been omitted in the paper of Hasegawa et al. [10].

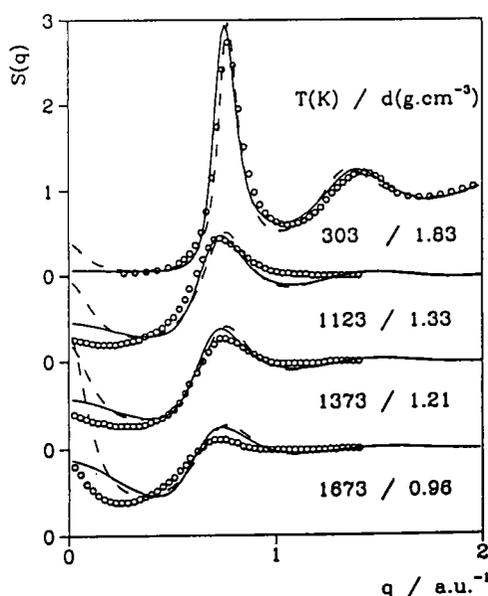


Fig. 2. Structure factor of expanded liquid Cs for different temperatures and densities. The key is as for fig. 1.

Nevertheless, if at higher temperature and lower densities the effect of the Friedel oscillations is considered, the small- q behaviour of $S(q)$ is strongly modified and the long-wavelength density fluctuations are no longer reproduced by the model.

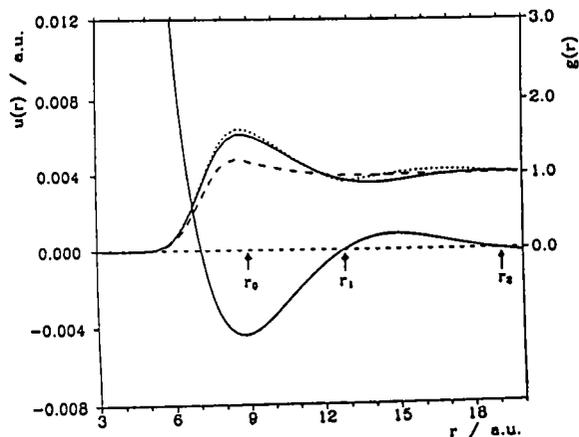


Fig. 3. Effective pair potential, $u(r)$, and pair correlation function, $g(r)$, of expanded liquid Rb at 0.64 g/cm^3 . The curves of $g(r)$ correspond to the total $u(r)$ (—) to $u(r)$ truncated at r_0 (----) and at r_1 (.....). There is no difference between the curve obtained with the total $u(r)$ and that obtained by truncation at r_2 .

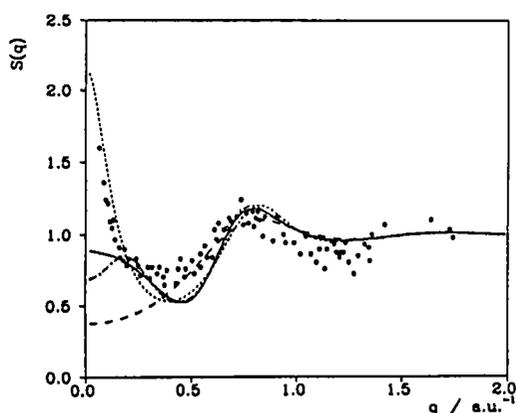


Fig. 4. Structure factor $S(q)$ of expanded liquid Rb at 0.64 g/cm^3 . The curves of $S(q)$ correspond to the total $u(r)$ (—), to $u(r)$ truncated at r_0 (----), at r_1 (.....) and at r_2 (-.-.-), respectively.

In order to investigate the role of the long-range oscillatory part of the pair potential on the structure of expanded liquid metals, we have performed calculations with $u(r)$ truncated at various distances. The results of $g(r)$ and $S(q)$ are illustrated for Rb, at $T = 1900 \text{ K}$ and $d = 0.64 \text{ g/cm}^3$, in figs. 3 and 4, respectively. The principal differences appear in the first peak of $g(r)$ and in the low- q region of $S(q)$, when $u(r)$ is truncated at positions corresponding to the first minimum and to the second zero of $u(r)$. If the long-range oscillatory part is truncated at successive nodes, no drastic change compared with the results obtained with the full pair potential is seen in either $g(r)$ or $S(q)$.

4. Discussion

It clearly appears from figs. 1 and 2 that the differences between the two sets of curves – with and without the Friedel oscillations – start to be significant somewhere about 1600 K for Rb and 1200 K for Cs, and increase as T increases along the saturated vapour–pressure curve. At ordinary metallic densities, i.e., $r_s < 6.5 \text{ a.u.}$ coinciding with $d > 0.85 \text{ g/cm}^3$ for Rb and $d > 1.20 \text{ g/cm}^3$ for Cs, the results of $S(q)$ are in better agreement with experiments if the long-range part of $u(r)$ is considered. Beyond this limit, i.e., at larger r_s ,

the small- q behaviour of $S(q)$ is in better agreement with the experimental data if the Friedel oscillations are absent. These oscillations, arising from the logarithmic term in the dielectric function, are directly related to the assumption that the Fermi surface is sharply defined. Since k_F is density dependent, it followed that $u(r)$ is weakly density dependent and, in the limit of low densities, it does not satisfy the requirement of a metallic pair potential. It is usual to assume that, at ordinary metallic densities, the Coulomb potential of the ions is strongly screened by conduction electrons and the effects of electron-electron interactions are relatively weak. However, according to the mechanism of the Mott-Hubbard transition [14], when the metal-non-metal transition is gradually approached, the many-electron correlation effects become stronger. Experiments reveal a continuous transition from weakly ferromagnetic to weakly antiferromagnetic susceptibility enhancement [15] and a failure of the Faber-Ziman formalism [16], as the density decreases. This is consistent with the conclusion that expanded liquid Rb and Cs become highly correlated metals at densities below those of ordinary metals, thus changing the nature of the pair potential.

In conclusion, we have shown that the SMSA integral equation is particularly efficient to investigate individual contributions of the pair potential to the structure of expanded liquid Rb and Cs. The new empty-core pseudopotential of Hasegawa et al. [10] guarantees a fairly good agreement between calculated and experimental results for all densities, at the condition that the

effective pair potential is truncated when the metal-non-metal transition takes place. However, to account for the experimental results carefully, it might be useful to know the effective pair potential as a more accurate function of the density varying widely from metallic to non-metallic states.

References

- [1] G. Franz, W. Freyland, W. Gläser, F. Hensel and E. Schneider, *J. Phys. (Paris)* 41 (1980) C8-194.
- [2] R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner and W. Gläser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 1327.
- [3] R.D. Mountain, *J. Phys. F* 8 (1978) 1637.
- [4] M. Tanaka, *J. Phys. F* 10 (1980) 2581.
- [5] I.L. McLaughlin and W.H. Young, *J. Phys. F* 14 (1984) 1.
- [6] G. Kahl and J. Hafner, *Phys. Rev. A* 29 (1984) 3310.
- [7] D.J. Gonzalez, D.A. Ng and M. Silbert, *J. Non-Cryst. Solids* 117&118 (1990) 469.
- [8] N. Matsuda, H. Mori, K. Hoshino and M. Watabe, *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) 827.
- [9] W.G. Madden and S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 4208.
- [10] M. Hasegawa, K. Hoshino, M. Watabe and W.H. Young, *J. Non-Cryst. Solids* 117&118 (1990) 300.
- [11] J.D. Weeks, D. Chandler and H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 5237.
- [12] S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7385.
- [13] S. Labik, A. Malijevsky and P. Vonka, *Molec. Phys.* 56 (1985) 709.
- [14] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor and Francis, London, 1974).
- [15] W.W. Warren Jr., *J. Non-Cryst. Solids* 117&118 (1990) 460.
- [16] F. Hensel, S. Jüngst, F. Noll and R. Winter, in: *Localisation and Metal Insulator Transitions*, ed. D. Adler and H. Fritsche (Plenum, New York, 1985) p. 109.

4.4 Thermodynamique et structure des métaux alcalins

4.4.1 Procédure

L'équation HMSA est employée ici pour calculer les grandeurs thermodynamiques et la structure des métaux alcalins. La constante d'interpolation f_0 , qui sert à éliminer l'incohérence thermodynamique est fixée, comme dans le chapitre 2, en égalant la compressibilité déduite de la pression du viriel (3.106) avec celle calculée à partir de la limite du facteur de structure en zéro, $S(0)$.

Toutefois, l'utilisation de la relation (3.113), telle quelle, pose de sérieux problèmes pour l'obtention de l'auto-cohérence thermodynamique. Ceci provient essentiellement de l'incohérence électronique décrite par Brovman et Kagan [22]. Son effet le plus marquant est de rendre la pression du viriel (3.106) sensiblement négative pour la plupart des métaux liquides au voisinage du point de fusion. Pourtant, les conditions expérimentales imposent à la pression d'être nulle de sorte que, si on emploie la pression théorique pour calculer la compressibilité (3.113), on aboutit à un résultat erroné pour celle-ci.

Pour appliquer la condition d'autocohérence thermodynamique, il est plus judicieux de transformer la relation (3.113) de la compressibilité sous la forme

$$B_T = 2 \frac{\beta P}{\rho} + \frac{\beta P''_{i-i}}{\rho} - 1 + B_R, \quad (4.1)$$

où la partie des électrons d , B_d , propre aux métaux de transition, a été ignorée et où P et P''_{i-i} sont fournies par les relations (3.107) et (3.110). B_R correspond à la somme de cinq termes déjà définis dans les relations (3.114) et (3.116) :

$$B_R = \beta \rho^2 \frac{\partial^2 U_0(\rho)}{\partial \rho^2} + B_1 + B_2 + B_3 + B_4. \quad (4.2)$$

L'application de la condition d'auto-cohérence thermodynamique consiste à rechercher la valeur du paramètre f_0 en ajustant la compressibilité issue de la structure avec celle qui provient de l'équation du viriel

$$\frac{1}{S(0)} \equiv B_T. \quad (4.3)$$

Toutefois, il est nécessaire, au préalable, de corriger la pression dont on sait pertinemment qu'elle est erronée, en utilisant la condition de pression nulle dans l'expression de B_T .

En ce qui concerne les calculs numériques proprement dit, il faut fixer les valeurs des paramètres qui permettent d'obtenir une bonne précision, tout en gardant un temps de calcul et un espace mémoire raisonnables. Suivant l'étude de la section 1.5, nous avons représenté les fonctions de corrélation directe $c(r)$ et indirecte $\gamma(r)$ sous forme discrète dans des tableaux de taille $N = 1024$, avec un pas réduit $\Delta(r/\sigma) = 0.02$, où σ correspond au premier nœud du potentiel de paire. Le calcul de $u(r; \rho)$ se fait par intégration de la fonction $F_N(q)$ sur un intervalle de $20k_F$ avec un pas réduit $\Delta(q/k_F) = 0.03$, où k_F est le vecteur d'onde de Fermi du métal considéré.

Les fonctions dérivées par rapport à la densité, nécessaires à l'obtention des différentes grandeurs thermodynamiques, se calculent selon la procédure décrite au chapitre 2 à l'aide de la formule (2.12). La dérivée seconde est alors déduite par une nouvelle dérivation de (2.12). On aboutit à une formule valable pour toute fonction dépendant de la densité :

$$\frac{\partial^2 f(r; \rho)}{\partial \rho^2} = \frac{1}{4\Delta\rho^2} \{f(r; \rho + 2\Delta\rho) - 2f(r; \rho) + f(r; \rho - 2\Delta\rho)\} \quad (4.4)$$

où le pas $\Delta\rho$ vaut 10^{-7} u.a.⁻³. Le potentiel $u(r; \rho)$ est dérivé par rapport à r suivant la formule de Lagrange à cinq points (Abramowitz et Stegun [1]).

4.4.2 Résultats et discussion

On est en mesure maintenant de calculer les grandeurs thermodynamiques puis la structure des métaux alcalins liquides. Le volume atomique et la température, qui sont reportés dans le tableau 4.1, sont les données expérimentales qui fixent les conditions thermodynamiques, pour la description de chaque système physique considéré, au voisinage du point de fusion.

Avant de présenter les résultats, indiquons le choix de la correction de champ local $G(q)$. La fonction $G(q)$ de Vashishta et Singwi [96] décrit un peu moins bien le facteur de structure $S(q)$ que celle d'Ichimaru et Utsumi [54], aussi choisit-on de présenter les résultats pour tous les métaux, avec la fonction $G(q)$ de ces derniers auteurs uniquement.

		$\frac{V}{(N)} \text{ (u.a.}^3\text{)}$	$T \text{ (K)}$	$R_c \text{ (u.a.)}$	$r_0 \text{ (u.a.)}$	β	a	$b \text{ (u.a.}^{-1}\text{)}$	f_0
Li	(AS)	152.06813	463	1.4975	0.4720	25.6			1.000
	(DJ)								0.265
Na	(AS)	277.62354	378	1.9205			10	2.0	0.722
	(HHWY)			2.020					0.640
K	(AS)	530.43230	343	2.4617			20	1.7	0.546
	(HHWY)			2.6155					0.458
Rb	(AS)	661.38781	313	2.6840			21	1.4	0.485
	(HHWY)			2.9515					0.340
Cs	(AS)	810.22727	303	2.8705			22	1.2	0.422
	(HHWY)			3.2635					0.151

Tableau 4.1: Valeurs des différents paramètres d'entrée des métaux alcalins

Ainsi, dans le cadre de ce travail, il est important de noter que le calcul complet envisagé pour chaque métal ne nécessite, en définitive, qu'un seul paramètre ajustable : le rayon de cœur R_c des modèles de potentiel d'Ashcroft [8] (AS) et de Hasegawa *et al.* [44] (HHWY) ou bien r_0 pour le modèle de Das et Joarder [27] (DJ) du lithium. La valeur de la constante d'interpolation f_0 , quant à elle, est toujours fixée, quel que soit le calcul, par la condition d'auto-cohérence thermodynamique (4.3).

Dans un premier temps, regardons l'influence du rayon de cœur sur les grandeurs thermodynamiques du sodium. Les trois parties de la figure 4.1 regroupent des grandeurs qui dépendent de R_c : (a) l'intégrale de $F_N(q)$, $\phi(r=0; \rho)$, et l'énergie dépendant de la structure, E_{str} , (b) l'énergie totale donnée par la relation (3.102) et $S(0)$, (c) la constante d'interpolation f_0 et la pression P . Ces grandeurs sont évaluées pour chaque R_c avec les modèles AS et HHWY. On constate que la variation de toutes les quantités représentées sont monotones et qu'elles ont le même comportement pour les deux modèles.

La figure 4.1(a) montre la variation non linéaire de $\phi(r=0; \rho)$ et de E_{str} . Toutefois leur somme, ajoutée aux autres termes d'énergie indépendants de R_c ($\beta E_{eg} = -68.11$, $\beta B_{eg} = -7,69$ et $\beta E_{id} = 1,5$), donne, sur la figure 4.1(b), une énergie totale qui augmente et qui varie de façon quasiment linéaire avec R_c . Toujours sur la figure 4.1(b), on voit

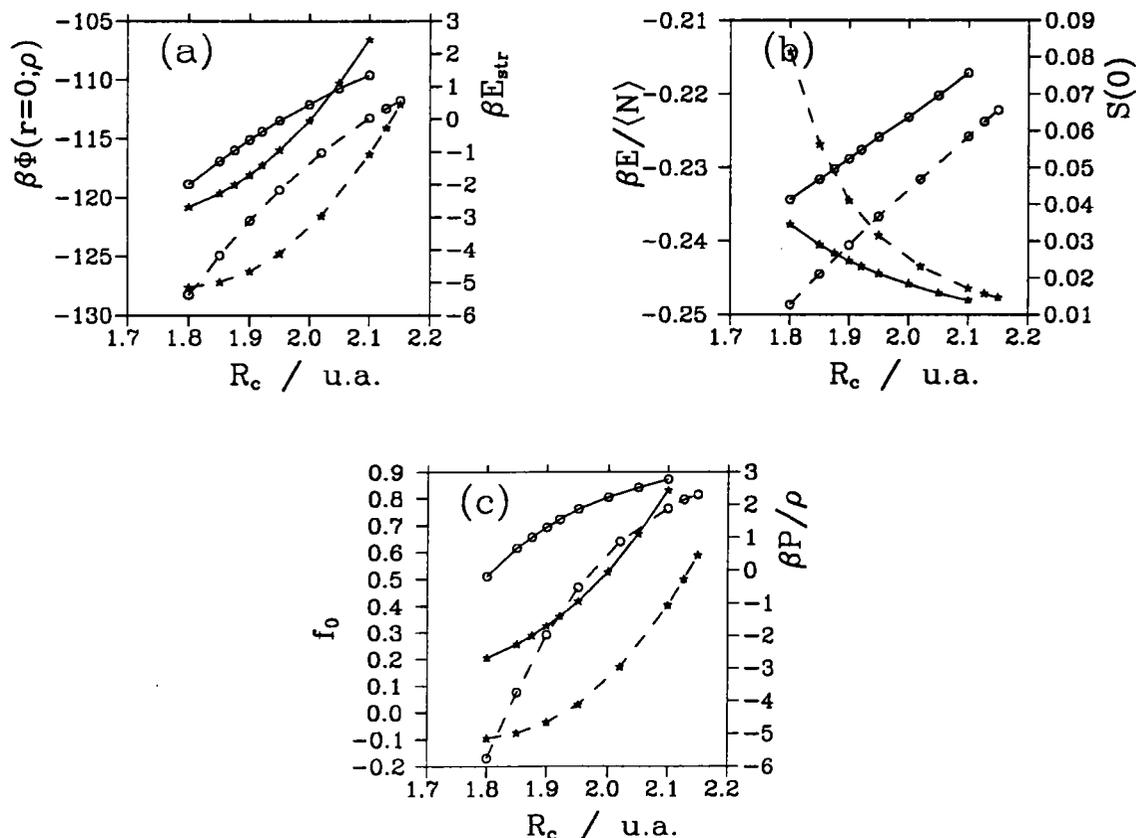


Figure 4.1: Variation, en fonction du rayon de cœur R_c , (a) de $\phi(r = 0; \rho)$ (o) et de E_{str} (*) exprimées en unité de $k_B T$ ($k_B = 3.167 \cdot 10^{-6}$ u.a. K^{-1}), (b) de l'énergie totale (o) et $S(0)$ (*), et (c) de la pression (*) et du paramètre de mélange f_0 (o). Ces calculs ont été effectués pour le sodium avec les modèles AS (—) et HHWY (- - -).

que la valeur de $S(0)$, qui est proportionnelle à la compressibilité, diminue lorsque R_c augmente. Sur la figure 4.1(c), la pression P , qui est négative aux petites valeurs de R_c , augmente et devient positive aux grandes valeurs du rayon de cœur. La constante d'interpolation f_0 , quant à elle, augmente avec R_c pour tous les alcalins.

A présent, il faut décider du choix de la valeur de R_c . Il existe dans la littérature plusieurs méthodes qui permettent de la déterminer. Ainsi, le rayon de cœur peut être choisi de manière à satisfaire certaines propriétés thermodynamiques ou de transport électronique ainsi que certaines caractéristiques du facteur de structure. En pratique, ceci consiste à :

1. satisfaire la condition de pression nulle à 0K ou ajuster la compressibilité sur la

valeur expérimentale,

2. reproduire la résistivité expérimentale au moyen de la formule de Ziman [113],
3. ajuster la hauteur ou la position du premier pic de $g(r)$ ou de $S(q)$.

Comme la valeur de P augmente avec R_c , on peut faire varier le rayon de cœur, jusqu'à obtenir la pression nulle. Cette procédure n'est satisfaisante ni pour l'énergie totale, qui est trop forte, ni pour $S(0)$, dont la valeur est trop faible, par rapport aux valeurs expérimentales ($E_{exp} = -0.232$ u.a., $S_{exp}(0) = 0.023$). En effet, avec le modèle AS, la pression nulle est obtenue pour $R_c = 1.999$ u.a., conduisant à des valeurs de $E/\langle N \rangle = -0.2232$ u.a. et $S(0) = 0.0182$; avec le modèle HHWY, on a $E/\langle N \rangle = -0.2238$ u.a. et $S(0) = 0.015$ pour $R_c = 2.127$ u.a. Cependant, l'obtention d'une valeur de R_c qui permet d'avoir la pression nulle, n'a été possible que pour Na et Li. Pour les autres métaux, le calcul de $g(r)$ n'a pas convergé car les valeurs de R_c , nécessaires à annuler la pression, sont trop grandes pour décrire correctement le système physique considéré.

Afin d'obtenir une description complète du facteur de structure, on choisit ici la valeur de R_c qui donne la valeur expérimentale de $S(0)$. La limite du facteur de structure en zéro, qui est proportionnelle à la compressibilité isotherme (1.40), est obtenue par la mesure de la vitesse du son dans le métal. Dans le cas de Li, on utilise la valeur de Ruppertsberg et Speicher [92] et pour les autres métaux alcalins celles de Webber et Stephens [106]. En d'autres termes, ce critère de choix a l'avantage de reproduire, à la fois, une caractéristique du facteur de structure et une grandeur thermodynamique. Notons que cette procédure de recherche de R_c se fait conjointement avec celle de f_0 , puisque l'on impose en même temps la condition d'auto-cohérence thermodynamique et l'ajustement de la compressibilité sur la valeur expérimentale

$$B_T \equiv \frac{1}{S(0)} \equiv \frac{1}{S_{exp}(0)}. \quad (4.5)$$

Avec les valeurs de R_c ainsi obtenues, on effectue les calculs des grandeurs thermodynamiques pour la série des alcalins.

Le tableau 4.2 regroupe les énergies totales pour les trois modèles de potentiels envisagés. Les différentes contributions de l'énergie, qui ont été explicitées dans le chapitre 3, sont exprimées en millihartree (10^{-3} u.a.). L'énergie totale $E/\langle N \rangle$ est comparée à l'énergie

		E_{id}	E_{eg}	B_{eg}	$\phi(r=0; \rho)$	E_{str}	$E/\langle N \rangle$	E_{exp}	$\frac{\Delta E}{E/\langle N \rangle} \%$
Li	(AS)	2.20	-76.65	-21.96	-164.86	2.91	-258.36	-259.00	0.25
	(DA)				-176.27	2.16	-270.52		4.26
Na	(AS)	1.80	-81.53	-9.21	-136.96	-1.69	-227.59	-232.00	1.94
	(HHWY)				-139.10	-3.56	-231.60		0.17
K	(AS)	1.63	-79.87	-1.14	-113.79	-4.38	-197.55	-195.60	0.99
	(HHWY)				-116.71	-6.44	-202.53		3.42
Rb	(AS)	1.49	-78.26	0.68	-106.87	-5.04	-188.00	-187.00	0.53
	(HHWY)				-112.47	-9.16	-197.72		5.42
Cs	(AS)	1.44	-76.45	2.05	-101.47	-5.61	-180.04	-175.70	2.41
	(HHWY)				-110.46	-12.44	-195.86		10.29

Tableau 4.2: Energie totale par ion en millihartree comparée aux valeurs expérimentales, pour les métaux alcalins.

E_{exp} mesurée par Gschneidner [35]. Tous les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs mesurées. L'écart relatif par rapport aux mesures

$$\frac{\Delta E}{E/\langle N \rangle} = \left| \frac{E/\langle N \rangle - E_{exp}}{E/\langle N \rangle} \right| \quad (4.6)$$

ne dépasse pas 2.5% pour tous les alcalins dans le cas du modèle d'Ashcroft. Sauf pour le césium où on enregistre 10,29%, l'écart ne dépasse pas 5.5% avec le modèle de Hasegawa *et al.*. Quant au modèle de Das et Joarder, pour le lithium, l'écart est de 4.26%. En ce qui concerne l'importance relative des différentes contributions à l'énergie, le terme dépendant du volume uniquement, qui est la somme des termes des quatre premières colonnes, représente plus de 90% de l'énergie totale ; le terme $\phi(r=0; \rho)$ représente à lui seul plus de 50%. Par contre, l'énergie dépendant de la structure, dont la contribution est de l'ordre de quelques pour-cent, pourrait être négligée en première approximation. Ceci va dans le sens de nombreux travaux effectués à la fois dans le liquide et dans le solide [36, 3].

Le tableau 4.3 présente les différentes contributions de la pression du viriel (3.107) qui est exprimée en unité réduite. Il s'avère que la pression s'écarte de plus en plus de la valeur nulle, par valeurs négatives, à mesure que l'on va de Na vers Cs. En fait, le terme P_0 provenant de l'énergie dépendant du volume est dominant et négatif. Il est compensé, en partie seulement, par le terme de structure P_{i-} ; dont la contribution essentielle est

		$\beta P_{id}/\rho$	$\beta P_0/\rho$	$\beta P'_{i-i}/\rho$	$\beta P''_{i-i}/\rho$	$\beta P/\rho$
Li	(AS)	1	-14.35	17.61	-0.30	3.96
	(DJ)		-9.69	9.27	-2.36	-1.78
Na	(AS)	1	-20.85	15.49	0.52	-3.84
	(HHWY)		-23.02	14.09	0.42	-7.51
K	(AS)	1	-24.97	11.97	0.14	-11.87
	(HHWY)		-28.18	10.35	-0.31	-17.14
Rb	(AS)	1	-28.08	12.03	-0.20	-15.25
	(HHWY)		-34.78	9.09	-1.87	-26.56
CS	(AS)	1	-28.78	10.01	-0.28	-18.05
	(HHWY)		-39.42	4.55	-3.32	-37.19

Tableau 4.3: Pression du viriel calculée en unités réduites pour les métaux alcalins avec les modèles d'Ashcroft (AS), de Das et Joarder (DJ), et de Hasegawa *et al.* (HHWY)

P'_{i-i} . Comme on peut le constater, le terme P''_{i-i} est généralement très petit devant P'_{i-i} . Les résultats du tableau 4.3 confirment bien que l'expression (3.106) de la pression est incomplète comme conséquence directe de l'incohérence électronique. Toutefois, les valeurs négatives de pression obtenues conduisent à des valeurs de compressibilité erronées.

Le tableau 4.4 contient les valeurs des différentes contributions de la compressibilité fournies par les relations (4.1) et (4.2). Nous pouvons constater l'importance de chacune de ces contributions et voir, par exemple, que si le terme $\beta P''_{i-i}/\rho - 1$ reste toujours très faible, les valeurs de B_3 sont très voisines des valeurs expérimentales car les quatre termes restants se compensent.

Cette dernière observation est importante car elle suggère que, dans l'état liquide, il n'est pas nécessaire de considérer la dépendance en densité de l'énergie pour déterminer la compressibilité. Celle-ci peut se calculer directement avec la relation approximative

$$B_T \approx B_3 = -2\pi\beta\rho \int \rho \frac{\partial g(r; \rho)}{\partial \rho} \frac{r}{3} \frac{\partial u(r; \rho)}{\partial r} r^2 dr. \quad (4.7)$$

Ce résultat corrobore celui de Finnis [30] stipulant qu'à partir d'une description en potentiel de paire les constantes élastiques d'un métal solide peuvent être calculées avec

		$\beta P'_{i-1}/\rho - 1$	B_1	B_2	B_3	B_4	$\beta \rho^2 \partial^2 U_0(\rho)/\partial \rho^2$	$B_T = 1/S_{exp}(0)$
Li	(AS)	-1.31	-8.68	5.44	39.29	-5.34	9.06	38.46
	(DJ)	-3.36	-23.27	35.77	34.78	-19.73	14.27	
Na	(AS)	-0.48	-9.29	4.89	42.87	-1.85	7.42	43.56
	(HHWY)	-0.58	-9.39	4.06	42.72	-0.25	7.00	
K	(AS)	-0.86	-12.89	8.21	40.75	1.14	5.31	41.66
	(HHWY)	-1.31	-15.70	9.72	41.46	2.77	4.72	
Rb	(AS)	-1.20	-16.32	11.72	43.35	2.82	5.08	45.45
	(HHWY)	-2.87	-20.29	12.01	45.90	6.61	4.09	
Cs	(AS)	-1.28	-18.57	12.35	42.49	2.31	4.36	41.66
	(HHWY)	-4.32	-29.03	16.67	47.22	8.09	3.03	

Tableau 4.4: Inverse de la compressibilité calculée pour les métaux alcalins avec les modèles d'Ashcroft (AS), de Das et Joarder (DJ) et de Hasegawa *et al.* (HHWY)

l'expression suivante de l'énergie

$$\frac{E}{\langle N \rangle} = \frac{1}{2\langle N \rangle} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}; \rho = \text{constante}), \quad (4.8)$$

dans laquelle le terme dépendant du volume est ignoré et la dépendance du potentiel de paire en densité n'est pas prise en compte.

Présentons maintenant les résultats du facteur de structure et de la fonction de distribution radiale qui ont été nécessaires pour le calcul des grandeurs thermodynamiques. Ces deux fonctions vont être comparées aux résultats expérimentaux pour chaque métal alcalin au voisinage du point de fusion. Pour Na, K et Cs, on confronte les résultats du calcul avec les mesures de diffraction de RX de Huijben et van der Lugt [50], pour Rb ils sont comparés à celles de diffraction de neutrons de Copley et Rowe [26]. A titre de comparaison, on emploie également les mesures de RX de Waseda [104]. Il se trouve que les deux premiers pics du facteur de structure de Na, K, Rb et Cs, mesuré par Waseda, sont moins élevés que ceux de Huijben et van der Lugt et de Copley et Rowe. Par contre, aux petites valeurs de q et au delà du deuxième pic, les courbes sont confondues.

Les facteurs de structure et les fonctions de distribution radiales des alcalins, obtenus avec l'équation intégrale de mélange HMSA, sont reportés sur les figures 4.2 à 4.6. Toutes les données, ainsi que les paramètres R_c et r_0 des pseudopotentiels et la constante

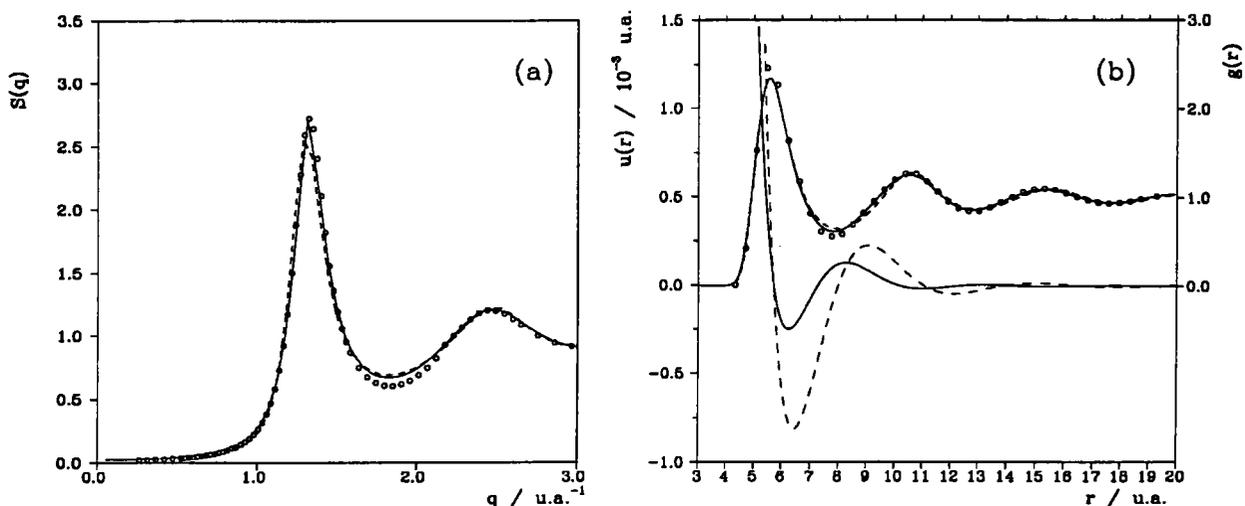


Figure 4.2: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du lithium avec les modèles DJ (—) et AS (- -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

d'interpolation f_0 , sont ceux du tableau 4.1.

Pour Na, K, Rb et Cs (figures 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6), la position des oscillations de $S(q)$ ne varie pas avec les modèles HHWY et AS. Par contre, pour Li (figure 4.2), il existe un léger décalage du pic principal entre les résultats d'AS et de DJ. Pour K, les pics successifs de $S(q)$ sont décalés vers les grandes valeurs de q par rapport à l'expérience tandis que pour Cs, ils sont décalés vers les petites valeurs de q . Pour Li, Na et Rb, les courbes de $S(q)$ sont bien positionnées.

Pour Na, K et Rb, la hauteur du premier pic de $S(q)$ coïncide avec celle des mesures de Huijben et van der Lugt ou de Copley et Rowe, mais elle est un peu trop importante par rapport à celle des mesures de Waseda. Le modèle AS, pour Na, K et Rb, fournit un pic principal qui se situe entre les données expérimentales de Huijben et van der Lugt ou de Copley et Rowe et celles de Waseda. Dans le cas de Cs, le premier pic est trop haut pour les deux pseudopotentiels. Notons que le deuxième maximum de $S(q)$ est légèrement surévalués pour Na, K, Rb et Cs avec les deux modèles employés, tandis que pour Li, sa hauteur est correcte.

Les figures 4.2(b) à 4.6(b) montrent que la position des premiers voisins, qui correspond au maximum de $g(r)$, ne coïncide pas exactement avec celle du puits de potentiel.

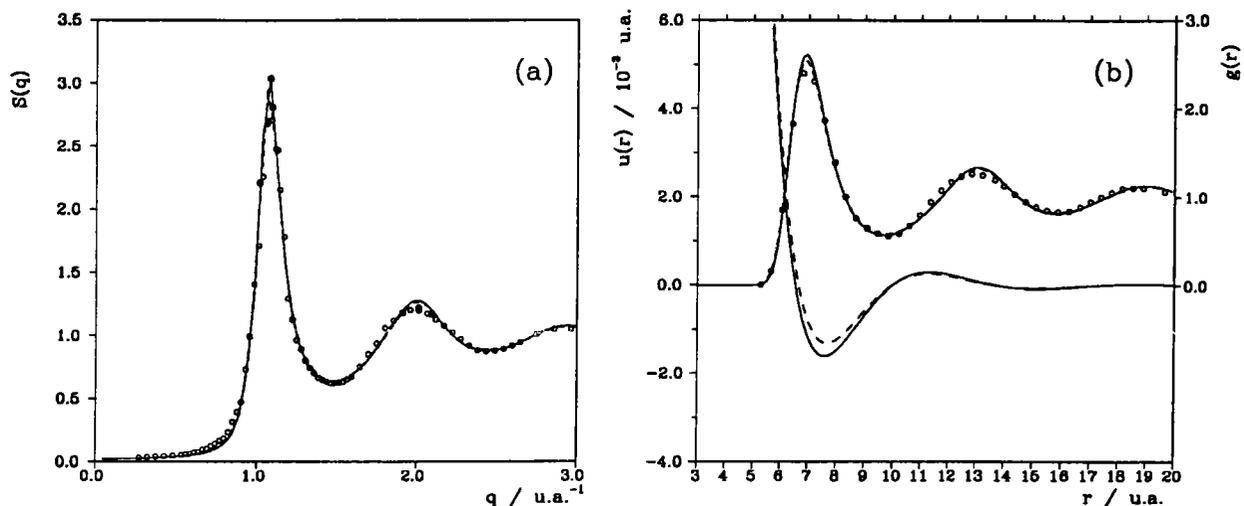


Figure 4.3: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du sodium avec les modèles HHWY (—) et AS (- - -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Huijben et van der Lugt (●) et ceux de Waseda (○).

Le potentiel calculé à partir du modèle d'Ashcroft a un puits moins profond mais il se trouve à la même position que celui construit à partir du modèle de Hasegawa *et al.*. Cependant, la différence entre la profondeur des puits s'accroît lorsque l'on va de Na à Cs. En conséquence, le premier pic de $g(r)$ est un peu plus prononcé dans le cas de HHWY. Pour Li, les deux potentiels employés sont très différents et il est remarquable que les fonctions de distribution radiale soient quasiment identiques.

Plusieurs remarques peuvent être faites en ce qui concerne les valeurs de R_c , r_0 et f_0 qui se trouvent dans le tableau 4.1.

Pour Li, on a trouvé les valeurs des paramètres, r_0 ($= 0.472$ u.a.) et f_0 ($= 0.265$) avec le modèle DJ et l'équation intégrale HMSA. Cependant, dans l'article présenté dans la section 4.2, où l'équation intégrale de SMSA était utilisée, la valeur de r_0 égale 0.45 u.a.. Contrairement à la procédure décrite dans ce travail, r_0 a été ajusté sur la hauteur du premier pic de $g(r)$. Cette valeur de r_0 , qui est proche de celle du tableau 1.1, permet également d'obtenir la compressibilité expérimentale, de sorte que la condition de pression nulle n'est pas essentielle pour Li. Par contre, pour Na les valeurs de R_c et de f_0 obtenues avec l'équation HMSA sont très différentes de celles qui sont issues de l'équation SMSA. En effet, avec SMSA, la valeur de R_c du modèle AS est de 1.705 u.a. alors que, si la

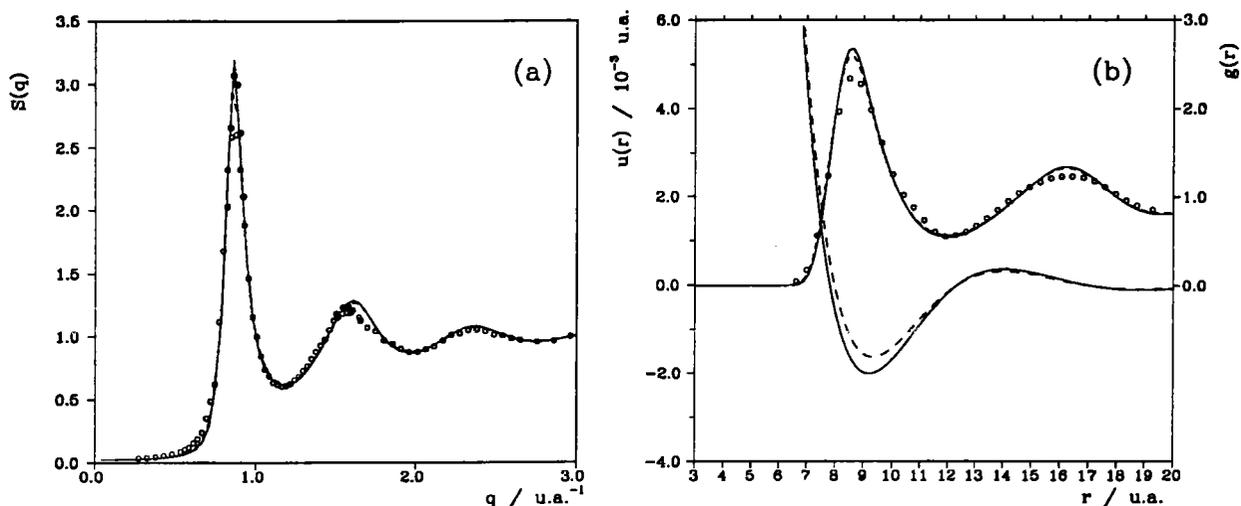


Figure 4.4: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du potassium avec les modèles HHWY (—) et AS (- -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Huijben et van der Lugt (●) et ceux de Waseda (○).

condition d'auto-cohérence thermodynamique est respectée (HMSA), la valeur de R_c est de 1.9205 u.a. avec $f_0 = 0.722$. L'augmentation de R_c se traduit par une croissance des pics principaux de $S(q)$ et $g(r)$, compatible avec l'expérience.

Regardons l'évolution des paramètres R_c et f_0 à travers la série des métaux alcalins. Il est clair qu'en allant des métaux légers vers les métaux lourds, la valeur de R_c augmente tandis que celle de f_0 diminue en restant dans l'intervalle $[0; 1]$. Cela signifie que les éléments légers sont probablement mieux décrits par l'équation intégrale HNC et que les métaux lourds le sont mieux par l'équation SMSA. Néanmoins, on voit la supériorité de l'équation intégrale de mélange HMSA sur toutes les autres. Très récemment, Matsuda *et al.* [49, 70] ont calculé la structure à l'aide du modèle HHWY et de l'équation intégrale MHNC. Ils ont utilisé des valeurs de R_c choisies, comme ici, de manière à reproduire les valeurs expérimentales de $S(0)$ suivantes : $R_c(\text{Na}) = 1.90$ u.a., $R_c(\text{K}) = 2,55$ u.a., $R_c(\text{Rb}) = 2,85$ u.a. et $R_c(\text{Cs}) = 3,25$ u.a.. Les courbes obtenues sont très similaires à celles que nous avons montrées sur les figures 4.3 à 4.6 avec une hauteur des pics principaux de $S(q)$ sensiblement plus faible.

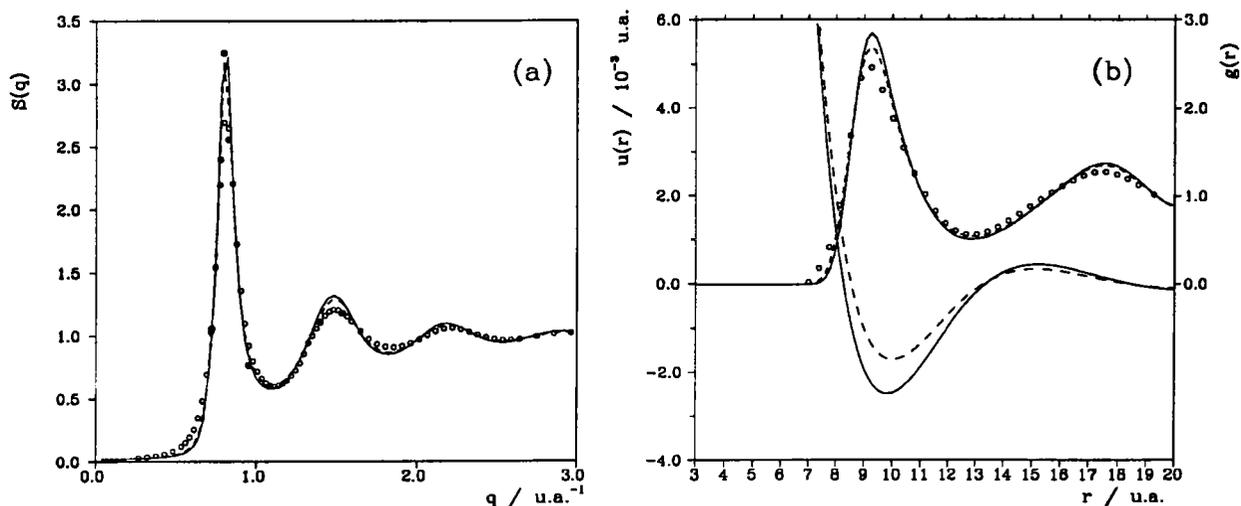


Figure 4.5: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du rubidium avec les modèles HHWY (—) et AS (- - -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Copley et Rowe (●) et ceux de Waseda (○).

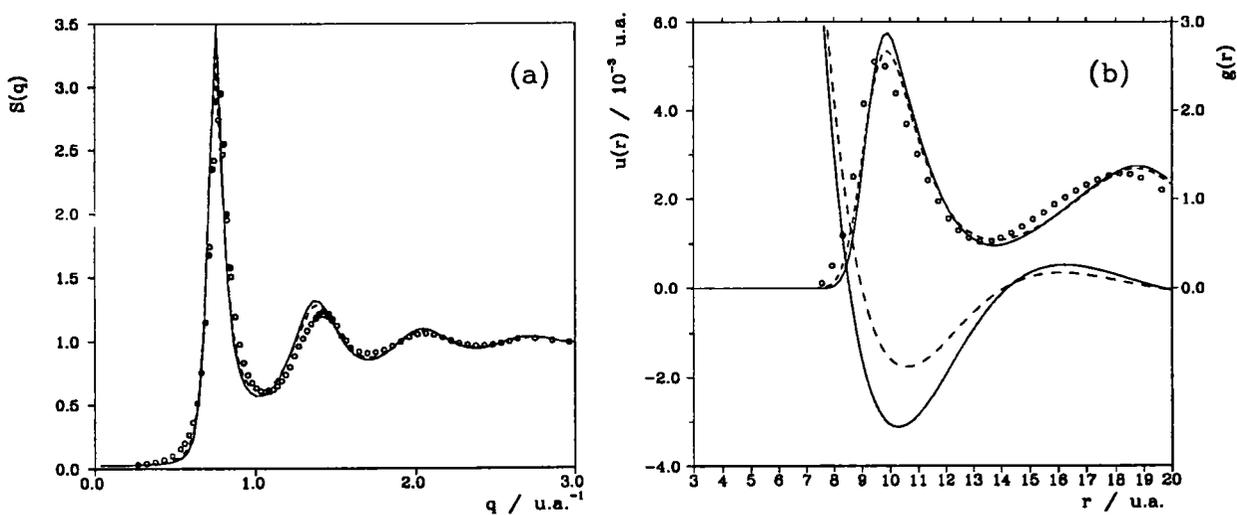


Figure 4.6: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du césium avec les modèles HHWY (—) et AS (- - -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Huijben et van der Lugt (●) et ceux de Waseda (○).

4.5 Thermodynamique et structure des métaux de transition de la série 3d

4.5.1 Procédure

Comme pour les métaux alcalins, dont les grandeurs thermodynamiques et la structure ont été décrites dans la section précédente, il faut tout d'abord calculer la compressibilité issue de l'équation du viriel afin d'appliquer correctement la condition d'auto-cohérence thermodynamique.

Pour le cas des métaux de transition, la relation (4.1) doit être modifiée afin de tenir compte des électrons d. Il faut toutefois noter que tous les termes de cette expression sont affectés par la présence des électrons d avec l'emploi du pseudopotentiel de BS. Ainsi l'expression de la compressibilité équivalente à la relation (4.1), nécessaire à l'application de la condition d'auto-cohérence thermodynamique, est de la forme

$$B_T = \frac{8}{3} \frac{\beta P}{\rho} + \frac{8}{3} \beta E_c + \frac{1}{3} B_p + B_R, \quad (4.9)$$

où P représente la pression donnée par la relation (3.107), E_c est une contribution énergétique des électrons d fournie par la relation (3.29) et B_R a déjà été défini par la relation (4.2). B_p correspond au réarrangement de certains termes contenant explicitement la pression. Il équivaut à :

$$B_p = -2 \frac{\beta P_0}{\rho} - 2 \frac{\beta P'_{i-i}}{\rho} + \frac{\beta P''_{i-i}}{\rho} - 5. \quad (4.10)$$

4.5.2 Résultats et discussion

Le tableau 4.5 contient les données des métaux de transition de la série 3d dans des conditions thermodynamiques proches du point de fusion, ainsi que les paramètres du pseudopotentiel de BS et la constante d'interpolation f_0 . Notons que pour Fe, Co et Ni deux types de calculs ont été effectués.

Tout d'abord, les calculs des grandeurs thermodynamiques et de la structure ont été faits pour la série 3d avec les valeurs de la valence effective Z^* , et les paramètres

	$\frac{V}{N}$ (u.a. ³)	TK	R_c (u.a.)	a (u.a.)	f_0	Z^*
Sc ^(a)	172.77206	1833	1.850	0.455	-0.153	1.7
Ti ^(a)	129.41356	1973	1.84	0.453	0.271	1.5
V ^(a)	106.72018	2173	1.825	0.447	0.272	1.4
Cr ^(a)	93.04941	2173	1.615	0.385	0.196	1.4
Mn ^(a)	103.29339	1533	1.560	0.370	-0.030	1.4
Fe ^(a)	89.35698	1833	1.425	0.330	0.133	1.4
Fe ^(b)			1.540	0.363	0.272	
Co ^(a)	85.83720	1823	1.230	0.220	0.035	1.4
Co ^(b)			1.641	0.393	0.490	
Ni ^(a)	85.29530	1773	1.06	0.22	-0.115	1.5
Ni ^(b)			0.950	0.188	-0.250	

Tableau 4.5: Valeurs des différents paramètres d'entrée des métaux de transition. (a) Valeurs des paramètres R_c , a et Z^* de Bhuiyan *et al.* [18], (b) valeurs des paramètres déterminés dans ce travail.

R_c et a de Bhuiyan *et al.* [18]. Ces auteurs ont choisi les valeurs de R_c et de a qui déterminent le mieux le facteur de structure des métaux 3d à l'aide de l'équation intégrale VMHNC. Les valeurs des paramètres du modèles de potentiel étant fixés *a priori*, nous avons appliqué uniquement la condition d'auto-cohérence thermodynamique

$$B_T \equiv \frac{1}{S(0)}, \quad (4.11)$$

pour déterminer f_0 .

Dans le second type de calcul, nous avons recherché, en plus, les valeurs des paramètres R_c et a en ajustant la compressibilité expérimentale, comme pour les métaux alcalins,

$$B_T \equiv \frac{1}{S(0)} \equiv \frac{1}{S_{exp}(0)}. \quad (4.12)$$

Le calcul n'a pu être effectué que pour le fer, le cobalt et le nickel qui sont les seuls éléments dont on connaisse la compressibilité expérimentale. Il faut remarquer que pour choisir le paramètre a du modèle BS, nous avons employé la relation linéaire $a = 0.2975R_c - 0.095$ qui a été déterminée par Bhuiyan *et al.* [18].

	E_{id}	E_{eg}	B_{eg}	$\phi(r = 0; \rho)$	E_d	E_{str}	$E/\langle N \rangle$	$E^{BD}/\langle N \rangle$
Sc ^(a)	8.71	-114.55	-61.36	-581.61	-69.03	-2.51	-820.36	
Ti ^(a)	9.37	-92.84	-61.68	-467.73	-131.98	4.52	-740.34	-656.28
V ^(a)	10.32	-79.69	-65.17	-422.77	-207.79	11.86	-753.24	-719.28
Cr ^(a)	10.32	-70.68	-74.48	-454.18	-219.60	12.75	-795.87	-716.22
Mn ^(a)	7.28	-77.67	-67.30	-445.40	-180.12	4.63	-758.58	-671.72
Fe ^(a)	8.71	-67.73	-77.41	-476.38	-138.03	9.63	-741.25	-708.84
Fe ^(b)				-465.89		11.99	-728.36	
Co ^(a)	8.66	-64.68	-80.42	-509.07	-85.37	8.72	-722.20	-713.38
Co ^(b)				-461.06		17.89	-664.98	
Ni ^(a)	8.42	-62.76	-92.47	-669.85	-43.17	10.19	-838.42	-725.66
Ni ^(b)				-829.97		4.64	-1015.31	

Tableau 4.6: Contributions à l'énergie totale des métaux de transition de la série 3d, exprimées en millihartree. L'énergie totale est comparée avec celle de Bretonnet et Dérrouche [19] (BD). Elle est calculée (a) avec les valeurs des paramètres R_c , a et Z^* de Bhuiyan *et al.* [18], (b) avec les valeurs des paramètres déterminés dans ce travail.

Les valeurs des rayons r_d des orbitales d, nécessaires au calcul de l'énergie des électrons d, sont celles qui ont été obtenues, pour chaque élément de la série des métaux de transition 3d, par Harrison et Froyen [42] et qui sont données dans le tableau 3.1.

Dans le tableau 4.6, sont représentées les différentes contributions des énergies calculées conformément à la relation (3.102). Pour chaque métal, l'énergie totale $E/\langle N \rangle$ est comparée à celle qu'ont calculée Bretonnet et Dérrouche [19] (BD) par la méthode variationnelle de Gibbs-Bogolioubov avec le système de référence des sphères dures. Pour tenir compte de l'effet des électrons d, ils ont utilisé le modèle de Wills et Harrison [110]. Avec les valeurs de R_c , a et Z^* de Bhuiyan *et al.* [18], l'énergie calculée est toujours plus faible de quelques dizaines de millihartree, mais suit la même tendance à travers la série 3d que celle calculée par BD. Aux extrémités de la série, c'est-à-dire pour Sc et Ni, la valeur de l'énergie est sensiblement inférieure à celle des autres éléments.

Dans tous les cas, les deux contributions les plus importantes sont $\phi(r = 0; \rho)$, l'intégrale de $F_N(q)$ et E_d , l'énergie de la bande d. E_d diminue du scandium au chrome

	$\beta P_{id}/\rho$	$\beta P_0/\rho$	$\beta P_d/\rho$	$\beta P'_{i-;}/\rho$	$\beta P''_{i-;}/\rho$	$\beta P/\rho$
Sc ^(a)	1	-20.99	-17.65	3.34	0.37	-33.93
Ti ^(a)	1	-17.31	-30.97	7.67	0.14	-39.47
V ^(a)	1	-16.01	-42.38	10.83	0.49	-46.07
Cr ^(a)	1	-17.37	-43.69	10.49	0.37	-49.20
Mn ^(a)	1	-21.38	-50.58	8.87	-0.18	-62.27
Fe ^(a)	1	-20.70	-31.38	9.44	0.06	-41.70
Fe ^(b)		-21.20		11.96	0.21	-39.41
Co ^(a)	1	-23.09	-18.41	7.65	-0.38	-33.23
Co ^(b)		-21.93		15.75	0.75	-22.84
Ni ^(a)	1	-42.18	-7.83	7.41	-0.11	-41.71
Ni ^(b)		-54.34		6.67	-0.08	-54.58

Tableau 4.7: Contributions à la pression du viriel P pour les métaux de transition en unités réduites. Elle est calculée (a) avec les valeurs des paramètres R_c , a et Z^* de Bhuiyan *et al.* [18], (b) avec les valeurs des paramètres déterminés dans ce travail.

puis augmente à nouveau jusqu'au nickel tandis que $\phi(r = 0; \rho)$ a un comportement inverse. Pour Sc et Ni, l'énergie est de loin la plus basse et, si on les exclut, la courbe représentative de l'énergie à travers la série 3d présente une certaine similitude avec celle de l'énergie de cohésion. Pour Sc, l'énergie totale est aussi tributaire de l'énergie des électrons libres qui est grande en valeur absolue comparée à celle des autres termes. Ceci est dû à la valeur élevée de Z^* ($Z^* = 1.7$). Pour Ni, on peut noter que la contribution de l'énergie de la bande d devient faible comparée aux autres éléments.

Le tableau 4.7 regroupe les différentes contributions de la pression du viriel. Mise à part la pression provenant des électrons d, P_d , les autres termes sont du même ordre de grandeur que pour les alcalins, la pression résultante étant très légèrement négative. Le fait d'ajouter le terme P_d conduit à des valeurs de pression largement négatives dans tous les cas. Pour Ni, la pression P_d est faible en valeur absolue et a peu d'influence sur la pression totale alors que le terme P_0 est dominant.

L'inverse de la compressibilité, B_T , que l'on retrouve dans la dernière colonne du tableau 4.8, correspond à la décomposition donnée par la relation (4.9) où la condi-

	$B_p/3$	B_1	B_2	B_3	B_4	$\beta\rho^2\partial^2U_0(\rho)/\partial\rho^2$	$8\beta E_c/3$	B_T
Sc ^(a)	10.22	-6.61	3.26	8.47	-1.82	1.54	5.79	20.88
Ti ^(a)	4.81	-6.38	7.22	13.97	-1.58	1.54	11.28	30.85
V ^(a)	1.90	-4.08	9.99	15.24	-0.24	1.40	21.20	45.45
Cr ^(a)	3.04	-4.09	9.36	14.92	-0.60	1.29	24.59	47.83
Mn ^(a)	6.61	-6.25	6.07	17.84	-2.49	2.27	30.00	54.06
Fe ^(a)	5.82	-5.32	7.52	15.47	-1.46	1.77	21.09	44.89
Fe ^(b)	4.56	-4.80	10.15	18.31	-0.83	1.52		(50.02)
Co ^(a)	8.50	-6.33	6.30	13.53	-2.28	2.14	16.61	38.49
Co ^(b)	2.60	-4.75	15.07	20.90	0.38	3.32		(52.47)
Ni ^(a)	20.38	-7.44	7.48	14.07	-2.94	1.00	13.30	46.93
Ni ^(b)	31.75	-7.81	6.93	13.12	-3.41	0.40		(52.64)

Tableau 4.8: Contributions à l'inverse de la compressibilité des métaux de transition de la série 3d exprimées en unités réduites. Elles sont calculées (a) avec les valeurs des paramètres R_c , a et Z^* de Bhuiyan *et al.* [18], (b) avec les valeurs des paramètres déterminés dans ce travail. Les valeurs de B_T entre parenthèses coïncident avec les valeurs expérimentales données par Itami et Shimoji [55]

tion de pression nulle a été imposée. $B_p/3$ contient certains termes de pression issus du réarrangement (4.10) et les cinq termes suivants du tableau sont les différentes contributions de B_R défini par la relation (4.2). βE_c est l'énergie du décalage du centre de gravité de la bande d.

Il apparaît clairement que $8\beta E_c/3$ et B_3 sont les termes prépondérants de B_T ; le premier est la seule contribution explicite qui provient de la bande d et le second, qui est une partie de B_R , était déjà prépondérant dans le cas des métaux alcalins. La bande d se remplissant progressivement de Sc à Ni, il est normal que $8\beta E_c/3$ soit maximum au milieu de la série 3d. Il faut noter que $B_p/3$, qui est l'analogue de $\beta P''_{i-i}/\rho - 1$ des alcalins, devient important pour Sc et Ni dont la bande 3d est respectivement presque vide ou pleine.

On observe également que les valeurs de l'inverse de la compressibilité, B_T , de Fe, Co et Ni, déterminées à l'aide des valeurs des paramètres de Bhuiyan *et al.* sont inférieures

aux valeurs expérimentales [55]. Finalement, on constate qu'à l'exception de Ni, les valeurs de B_T , calculées dans le cas (a) du tableau 4.8, passent par un maximum au milieu de la série 3d. Ceci a aussi été observé dans le cas du solide par Wills et Harrison [110].

Examinons à présent les facteurs de structure et les fonctions de distribution radiale obtenus pour la série 3d des métaux de transition et comparés aux résultats expérimentaux de Waseda [104]. Sur les figures 4.7 à 4.14 dans l'ordre croissant des métaux de la série 3d, les figures (a) correspondent aux facteurs de structure et les figures (b) représentent les fonctions de distribution radiale ainsi que les potentiels de paire.

Les résultats obtenus, en utilisant les paramètres de Bhuiyan *et al.* [18] du pseudo-potentiel de BS, sont représentés en trait plein sur toutes les figures. Les courbes de $S(q)$ et de $g(r)$ déterminées avec HMSA, qui sont très proches de celles de Bhuiyan *et al.*, calculées avec l'équation intégrale VMHNC, montrent également un bon accord avec les résultats expérimentaux. On peut toutefois noter de très légères différences sur la hauteur du premier pic de $S(q)$ par rapport à VMHNC, principalement pour le chrome (figure 4.10), le manganèse (figure 4.11) et le nickel (figure 4.14) qui ont un premier pic de $S(q)$ assez élevé.

La figure 4.8, qui représente la structure et le potentiel de paire du titane, ne montre qu'un accord qualitatif par rapport aux courbes expérimentales de Waseda [104]. Cet élément a été étudié en détail avec le modèle BS et l'équation intégrale VMHNC par Bhuiyan *et al.* [17]. Il semble qu'aucun jeu de paramètres Z^* , R_c et a ne réussisse à reproduire correctement les résultats expérimentaux.

La procédure de choix de R_c , employée avec succès pour les métaux alcalins dans la section précédente, peut être utilisée sur le fer, le cobalt et le nickel. Les courbes de $S(q)$ et de $g(r)$ sont tracées en pointillés sur les figures 4.12, 4.13 et 4.14. Les valeurs de R_c et de a , qui permettent d'obtenir la valeur expérimentale $S_{exp}(0)$, ont pour effet d'augmenter la hauteur du premier pic de $S(q)$ et de décaler légèrement sa position vers les petites valeurs de q . Pour le fer et le nickel, il y a très peu de changement sur la structure et le potentiel, la paramétrisation étant proche de celle de Bhuiyan *et al.* [18]. Pour le cobalt, le premier pic de $S(q)$ est surévalué, par contre les oscillations suivantes de $S(q)$ et le premier pic de $g(r)$ sont corrects.

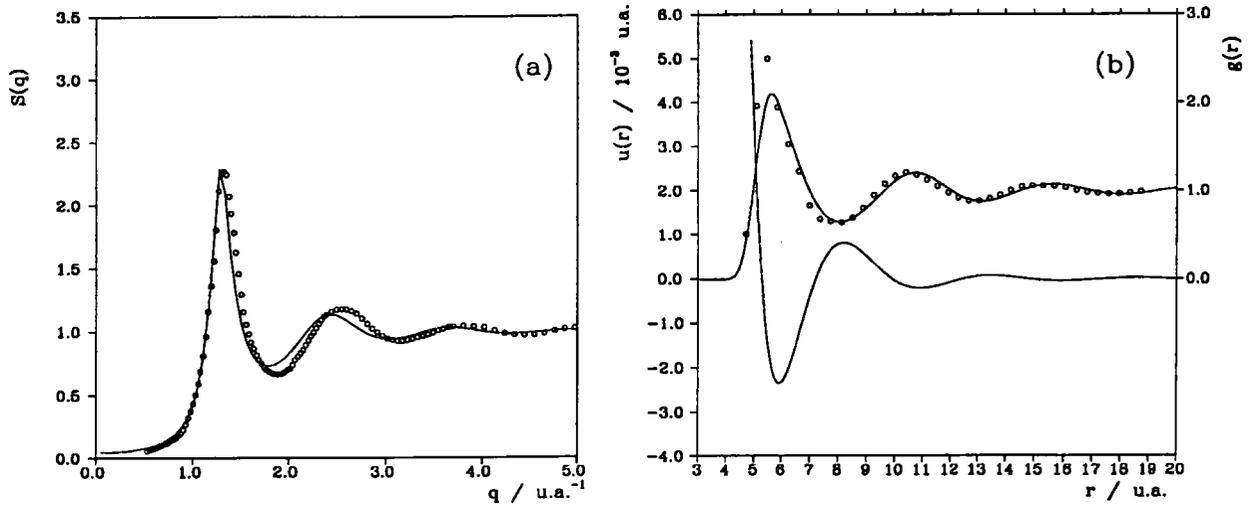


Figure 4.7: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du scandium. Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

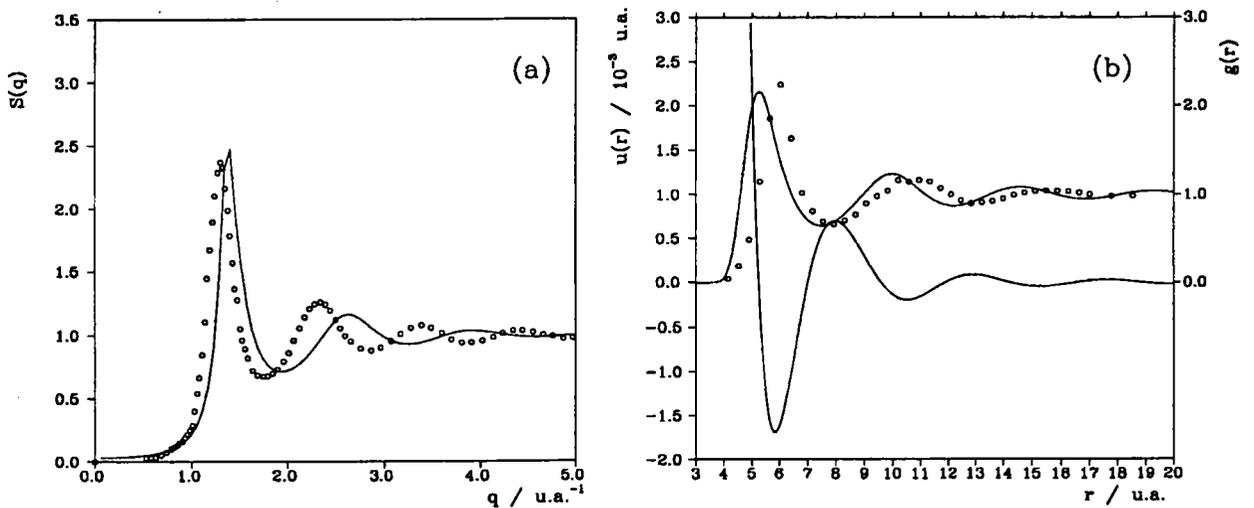


Figure 4.8: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du titane. Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

Les valeurs de la constante d'interpolation f_0 de HMSA, qui sont reportées dans le tableau 4.5, indiquent que la structure et les propriétés thermodynamiques des métaux de transition de la série 3d sont mieux décrites par l'équation SMSA que par celle de HNC.

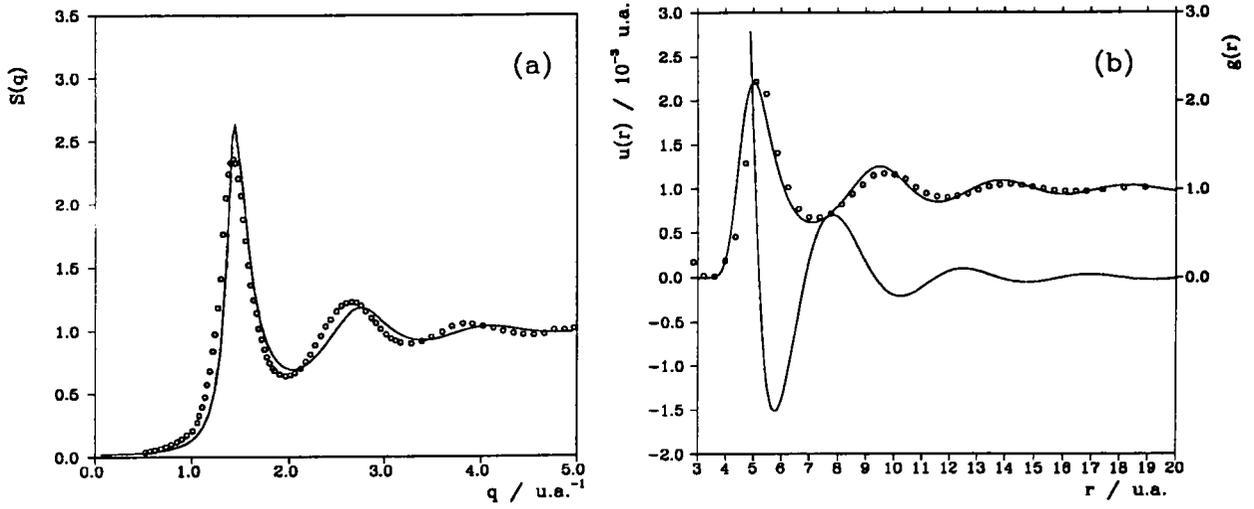


Figure 4.9: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du vanadium. Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

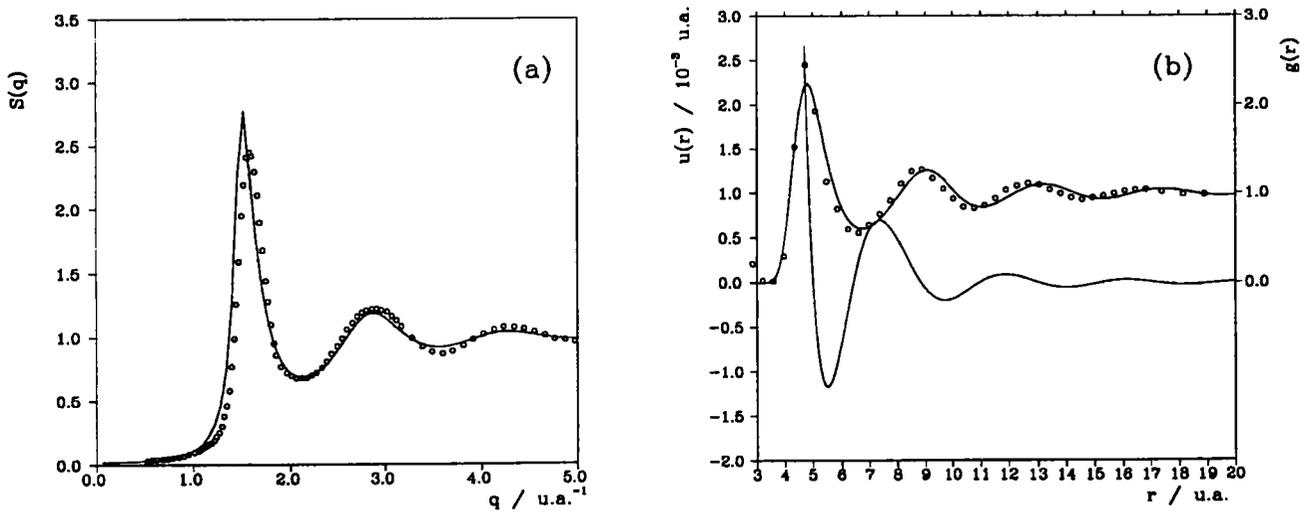


Figure 4.10: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du chrome. Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

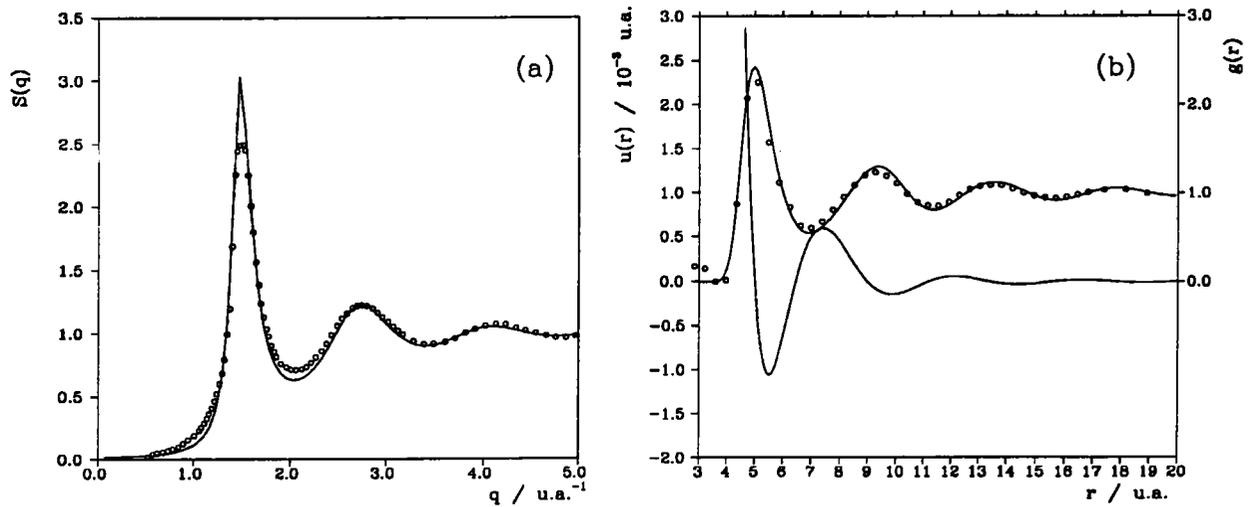


Figure 4.11: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du manganèse. Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

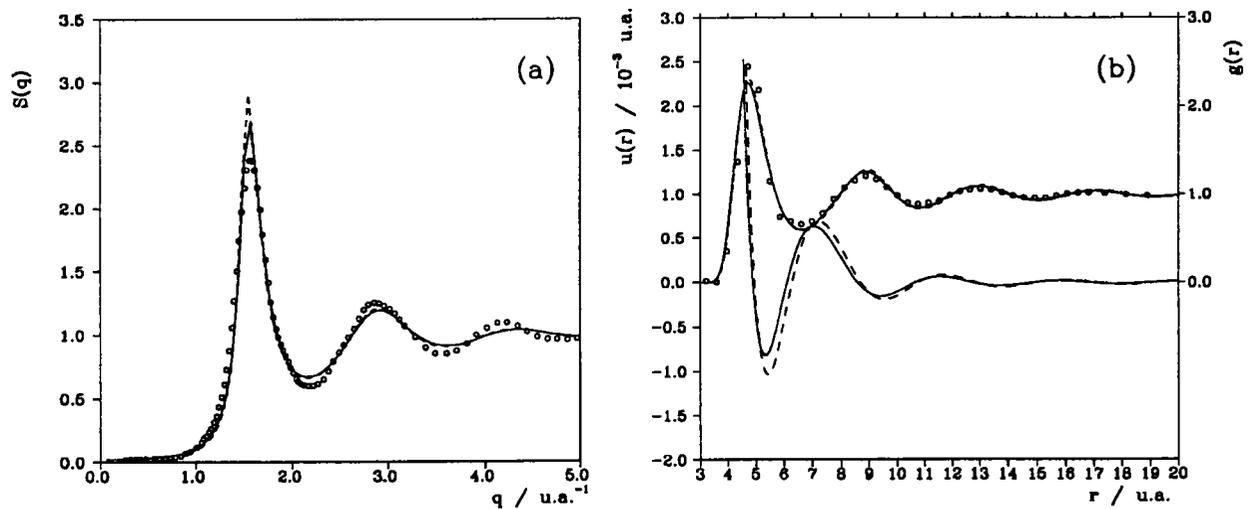


Figure 4.12: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du fer avec $R_c = 1.425 \text{ u.a.}$ et $a = 0.33 \text{ u.a.}$ (—), $R_c = 1.540 \text{ u.a.}$ et $a = 0.363 \text{ u.a.}$ (- -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

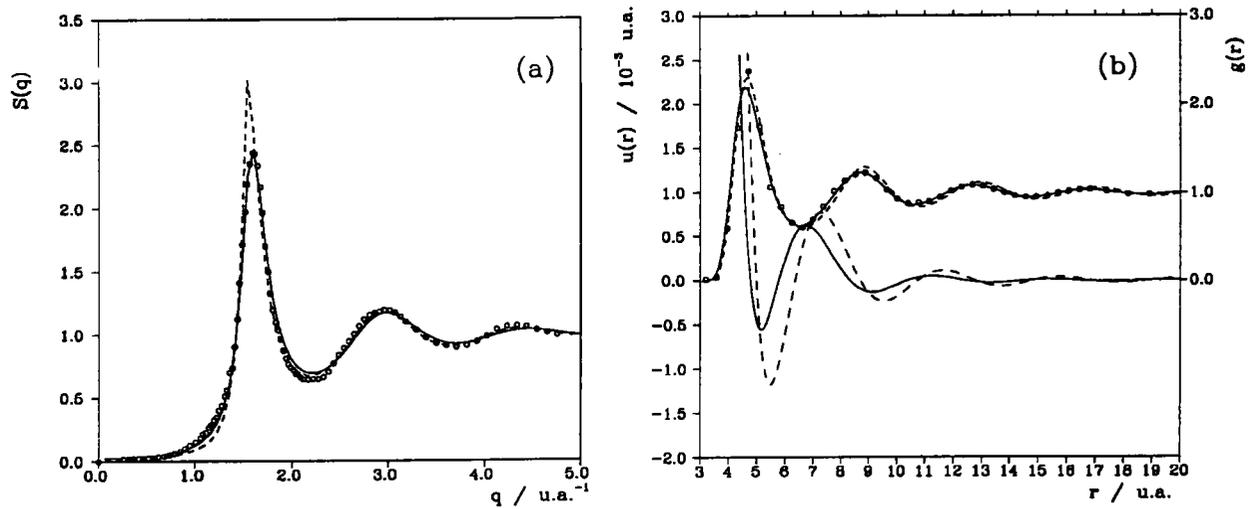


Figure 4.13: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du cobalt avec $R_c = 1.230$ u.a. et $a = 0.272$ u.a. (—), $R_c = 1.641$ u.a. et $a = 0.393$ u.a. (- - -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

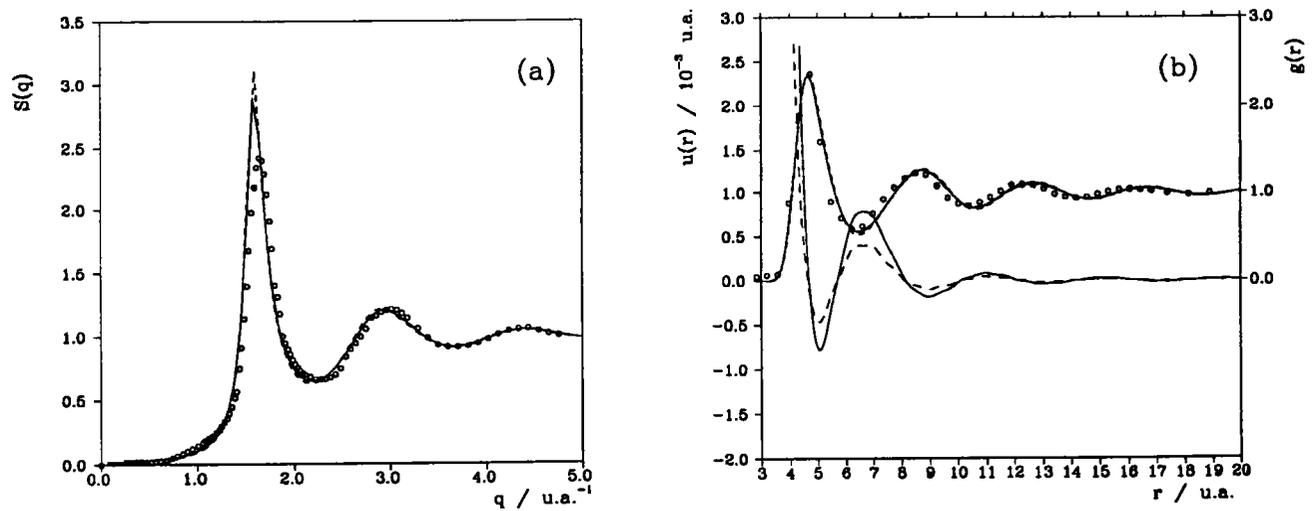


Figure 4.14: Facteur de structure $S(q)$ (a), fonction de distribution radiale $g(r)$ et potentiel effectif (b) du nickel avec $R_c = 1.060$ u.a. et $a = 0.22$ u.a. (—), $R_c = 0.950$ u.a. et $a = 0.188$ u.a. (- - -). Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda (o).

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés thermodynamiques et structurales des métaux alcalins et des métaux de transition de la série 3d.

Dans un premier temps, nous avons exposé brièvement la théorie de l'état liquide et nous avons présenté en détail les équations intégrales de Rogers et Young [87] (RY) et de Zerah et Hansen [112] (HMSA). Ces équations combinent deux équations intégrales standard (PY et HNC puis SMSA et HNC) au moyen d'une fonction de mélange $f(r)$ dont le rôle est d'éliminer l'incohérence thermodynamique inhérente aux équations intégrales standard. Pour chaque système, $f(r)$ est déterminée en imposant une contrainte qui, dans le présent travail, consiste à égaler la compressibilité isotherme obtenue par deux voies indépendantes : l'équation du viriel et l'équation de compressibilité. Cette étude a permis de montrer que $f(r)$ pouvait être considérée comme une constante dépendant uniquement de l'état thermodynamique du système.

En suivant cette procédure, l'équation HMSA, qui a été résolue numériquement à l'aide de l'algorithme de Labik et al. [59], s'est révélée être un outil puissant et souple pour la description des liquides simples. En effet, les résultats, obtenus pour un potentiel de Lennard-Jones, sont en très bon accord avec ceux de simulation. Forts de ce succès, nous avons appliqué l'équation HMSA aux potentiels oscillants qui décrivent les liquides métalliques.

Ainsi, dans un second temps, notre travail a porté sur différents aspects des métaux à l'état liquide, en supposant que les forces entre ions sont dominées par des interactions à deux corps ; ces dernières ont été construites sur la base de la théorie des pseudo-potentiels développés au deuxième ordre. L'interaction électron-ion a été modélisée par

des pseudopotentiels locaux contenant un seul paramètre ajustable dont la valeur est choisie de manière à reproduire une propriété observée du corps étudié. Ces modèles récents [27, 44, 21], qui conduisent à une expression analytique du facteur de forme, se sont montrés tout à fait adaptés et ont permis de dégager certaines tendances à travers les séries de métaux. La comparaison avec l'expérience du facteur de structure $S(q)$, qui a été obtenu au moyen des équations intégrales, constitue l'un des tests les plus sévères de ces modèles.

En premier lieu, nous avons étudié l'influence des différentes parties du potentiel effectif $u(r)$ sur le facteur de structure $S(q)$ au voisinage du point critique. Il est bien établi que la forme générale de $S(q)$ est essentiellement donnée par la partie répulsive de $u(r)$, qui pourrait être assimilée en première approximation au potentiel des sphères dures, alors que les détails de $S(q)$ sont ensuite reproduits par les oscillations du potentiel. En particulier, la valeur du facteur de structure en $q = 0$ est très sensible aux oscillations de Friedel qui sont représentatives de l'état du gaz électronique. En effet, la valeur de $S(0)$, qui est proportionnelle à la compressibilité isotherme, augmente fortement lorsqu'on approche du point critique et diverge quand il est atteint. En étudiant le rubidium et le césium en expansion, nous avons pu reproduire ce comportement de $S(0)$, par le calcul, en retirant les oscillations du potentiel effectif. Ceci indique bien qu'à l'approche du point critique il apparaît une transition métal-isolant, correspondant à une localisation des électrons de conduction, qui change progressivement la nature du potentiel effectif.

Nous avons, ensuite, calculé l'énergie totale, la pression et la compressibilité isotherme des métaux au point de fusion. A l'incohérence thermodynamique, qui a été éliminée par l'emploi de l'équation intégrale HMSA, vient s'ajouter une incohérence électronique décrite par Brovman et Kagan [22] inhérente au formalisme du calcul de l'énergie totale. Son effet le plus marquant est de rendre la pression largement négative, alors qu'au point de fusion la pression imposée expérimentalement est nulle. Pour remédier à cette insuffisance, nous avons imposé, dans nos calculs, la condition de pression nulle.

Cette procédure a permis d'obtenir les résultats de l'énergie totale avec un écart inférieur à 2.5% par rapport aux mesures, pour les métaux simples, ainsi qu'une bonne description du facteur de structure. Lorsqu'on calcule l'énergie totale des liquides métalliques,

le terme dominant est celui qui ne dépend que du volume. En revanche, pour le calcul de la compressibilité isotherme, il perd beaucoup de son importance et, de plus, il se trouve que la dépendance en densité du potentiel pourrait aussi être négligée. Ceci corrobore le résultat de Finnis [30] selon lequel les termes contenant la dérivée du potentiel par rapport à la densité peuvent être ignorés pour le calcul des constantes élastiques dans les solides.

Le pseudopotentiel de Bretonnet-Silbert [21] a été utilisé pour calculer le potentiel effectif des métaux de transition de la série 3d. En suivant le même cheminement que pour les alcalins, les grandeurs thermodynamiques et la structure ont été déterminées en tenant compte de la présence des électrons d décrits par le modèle rectangulaire de Friedel. Il se trouve que la compressibilité contient deux termes essentiels : l'un qui était déjà présent dans le cas des alcalins et l'autre qui provient de l'énergie de la bande d. A l'exception du titane, pour lequel l'accord n'est que qualitatif, le facteur de structure expérimental de la plupart des métaux de transition de la série 3d est bien reproduit par les calculs. En outre, l'utilisation des potentiels de Bhuiyan et al. [18] pour les métaux de transition a montré que l'équation intégrale HMSA, telle qu'elle a été employée ici, conduit à des résultats très proches de ceux obtenus avec l'équation intégrale VMHNC.

L'équation HMSA, qui a été utilisée avec succès pour les liquides métalliques, est un outil puissant qui offre des perspectives intéressantes d'extension aux cas des alliages. Grâce à cette équation, on peut envisager aussi de traiter le problème inverse, c'est-à-dire l'extraction du potentiel de paire des métaux à partir du facteur de structure expérimental. Ceci permettrait d'obtenir le potentiel effectif des métaux de transition au point de fusion qui pourrait être avantageusement comparé à celui que nous avons déterminé avec la théorie des pseudopotentiels au deuxième ordre. Par ailleurs, cette méthode devrait aussi être intéressante pour extraire le potentiel du rubidium et du césium au voisinage du point critique, là où la transition métal-isolant a lieu.

Bibliographie

- [1] Abramowitz A. et Stegun I.A., *Handbook of Mathematical Functions*, 9th edition, (Dover 1970)
- [2] Allen M.P. et Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, (ed. Clarendon Press Oxford 1990)
- [3] Alonzo J.A. et March N.H., *Electron in Metals and Alloys*, (ed. Academic Press 1989)
- [4] Andersen O.K., *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975)
- [5] Andersen H.C., Chandler D. et Weeks J.D., *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 105 (1976)
- [6] Ascarelli P. et Harrison R. J., *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 385 (1969)
- [7] Ashcroft N.W. et Stroud D., *Solid State Physics*, ed. Seitz F., Turnbull D. et Ehrenreich H. **33**, 1 (1978)
- [8] Ashcroft N.W. *Phys. Lett.*, **23**, 48 (1966)
- [9] Attard P., *Phys. Rev. A*, **45**, 3659 (1992)
- [10] Axilrod B.M. et Teller E., *J. Chem. Phys.*, **11**, 299 (1943)
- [11] Barker J.A. et Henderson D., *Mol. Phys.*, **21**, 187 (1971)
- [12] Barker J.A. et Henderson D., *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587 (1976)
- [13] Barker J.A. et Klein M.L., *Phys. Rev. B*, **7**, 4707 (1973)
- [14] Barker J.A., Fisher R.A. et Watts R. O., *Mol. Phys.*, **21**, 657 (1971)
- [15] Barker J.A., Henderson D. et Watts R. O., *Phys. Lett. A*, **31**, 48 (1970)

-
- [16] Born M. et Green H.S., *Proc. R. Soc. Lond.*, **A191**, 168 (1947)
- [17] Bhuiyan G.M., Bretonnet J.L., Gonzalez L.E. et Silbert M., *J. Phys :Condens. Matter*, **4**, 7651 (1992)
- [18] Bhuiyan G.M., Bretonnet J.L. et Silbert M., *J. Non-Crystalline Solids*, **156-158**, 145 (1993)
- [19] Bretonnet J.L. et Derouiche A., *Phys. Rev. B*, **43**, 8924 (1991)
- [20] Bretonnet J.L. et Jakse N., *Phys. Rev. B*, **46**, 5717 (1992)
- [21] Bretonnet J.L. et Silbert M., *Phys. Chem. Liq.*, **24**, 169 (1991)
- [22] Brovman E. G. et Kagan Y., *Sov. Phys. - JETP*, **30**, 721 (1970)
- [23] Broyles A.A., *J. Chem. Phys.*, **33**, 456 (1960)
- [24] Chen H.C. et Lai S.K., *Phys Rev. A.*, **45**, 3831 (1992)
- [25] Chihara J., *Prog. Theor. Phys.*, **50**, 409 (1973)
- [26] Copley J.R.D. et Rowe J.M., *Phys Rev. A.*, **9**, 1656 (1974)
- [27] Das T. and Joarder R. N., *J. Non-Crystalline Solids*, **117-118**, 583 (1990)
- [28] Evans R., *Adv. Phys.*, **28**, 143 (1979)
- [29] Evans R., dans *Liquides, Cristallisation, Transition Vitreuse, Les Houches*, **51**, (1989)
- [30] Finnis M.W., *J. Phys. : Metal Phys. F : Metal Phys.*, **4**, 1645 (1974)
- [31] Finnis M.W. et Sinclair J.E., *Phil. Mag.*, **50**, 45 (1984)
- [32] Foiles S.M., Ashcroft N.W. et Reatto L., *J. Chem. Phys.*, **81**, 6140 (1984)
- [33] Friedel J., dans *The Physics of Metals*, vol. **1**, *Electrons*, éd. Ziman J.M., Cambridge university press, 1 (1969)
- [34] Gillan M.J., *Mol. Phys.*, **38**, 1781 (1979)
- [35] Gschneidner K.A., *solid state Phys.*, **16**, 304 (1966)
-

-
- [36] Hafner J., *From Hamiltonians to Phase Diagrams*, (Springer Verlag 1987)
- [37] Hafner J. et Heine V., *J. Phys. F : Metal Phys.*, **13**, 2479 (1983)
- [38] Hansen J.P. et McDonnald I.R., *Theory of Simple Liquids*, 2nd édition, (Academic press 1986)
- [39] Harrison W.A. *Pseudopotential in the Theory of Metals*, (Benjamin, New York 1966)
- [40] Harrison W.A. *Phys. Rev.*, **181**, 1036 (1969)
- [41] Harrison W.A. et Wills J.M. *Phys. Rev. B*, **25**, 5007 (1982)
- [42] Harrison W.A. et Froyen S., *Phys. Rev. B*, **21**, 3214 (1980)
- [43] Hasegawa M. et Watabe M., *J. Phys. Soc Japan*, **32**, 14 (1972)
- [44] Hasegawa M., Hoshino K., Watabe M. et Young W.H., *J. Non-Crystalline Solids*, **117-118**, 300 (1990)
- [45] Hausleitner Ch., Kahl G. et Hafner J., *J. Phys. : Condens. Matter*, **3**, 1589 (1991)
- [46] Henderson D. et Grundke E.W., *J. Chem. Phys.*, **63**, 601 (1975)
- [47] Hiroike K., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 326 (1957)
- [48] Hoshino K. et Young W. H., *J. Phys. F : Metal Phys.*, **16**, 1659 (1986)
- [49] Hoshino K., Matsuda N., Mori H. et Watabe M., *J. Non-Crystalline Solid*, **117-118**, 44 (1990)
- [50] Huijben M. J. et van der Lugt W., *Acta Crystallogr. Sect.*, **A35**, 431 (1979)
- [51] Hutchinson P. et Conkie W.R., *Mol. Phys.*, **21**, 881 (1971)
- [52] Hutchinson P. et Conkie W.R., *Mol. Phys.*, **24**, 567 (1972)
- [53] Ichimaru S., *Rev. Mod. Phys.*, **54**, 1017 (1982)
- [54] Ichimaru S. et Utsumi K., *Phys. Rev. B*, **24**, 7385 (1981)
- [55] Itami T. et Shimoji M., *J. Phys. F : Metal Phys.*, **14**, L15 (1984)
-

- [56] Jank W., Hausleitner Ch., et Hafner J., *J. Phys. : Condens. Matter*, **3**, 4477 (1991)
- [57] Kahl G. et Pastore G., *Europhys. Lett.*, **7**, 37 (1988)
- [58] Labík S. et Malijevský A., *Mol. Phys.*, **67**, 431 (1989)
- [59] Labík S., Malijevský A. et Vonka P., *Mol. Phys.*, **56**, 709 (1985)
- [60] Lado F., *J. Chem. Phys.*, **47**, 4828 (1967)
- [61] Lado F., *Phys. Rev. A*, **8**, 2548 (1973)
- [62] Lado F., *Phys. Lett. A*, **89**, 196 (1982)
- [63] Lado F., Foiles S.M. et Ashcroft N.W., *Phys. Rev. A*, **28**, 2374 (1983)
- [64] Lai S.K., Li W. et Tosi M.P., *Phys. Rev. A*, **42**, 7289 (1990)
- [65] Landau L. et Lifchitz E., *Physique Statistique*, partie I, ed. MIR (1975)
- [66] Lindhard J., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd.*, **28** (1954)
- [67] Lomba E., Alvarez M., Stell G. et Anta J.A., *J. Chem. Phys.*, **97**, 4349 (1992)
- [68] Madden W.G. et Rice S.A., *J. Chem. Phys.*, **72**, 4208 (1980)
- [69] Malijevský A et Labík S., *Mol. Phys.*, **60**, 663 (1987)
- [70] Matsuda N., Mori H., Hoshino K. et Watabe M., *J. Phys. : Condens. Matter*, **3**, 827 (1991)
- [71] Moriarty J.A., *Phys. Rev. B*, **1**, 1363 (1970)
- [72] Moriarty J.A., *Phys. Rev. B*, **6**, 1239 (1972)
- [73] Moriarty J.A., *Phys. Rev. B*, **26**, 1754 (1982)
- [74] Moriarty J.A., *Phys. Rev. B*, **42**, 1609 (1990)
- [75] Moruzzi V.L., Janak J.F. et Williams A.M., *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon Press, New York 1978)
- [76] Nozieres P., *Problème à N Corps*, (éd. Dunod Paris 1963)
-

-
- [77] Nozieres P. et Pines D., *Phys. Rev.*, **111**, 442 (1958)
- [78] Ornstein L.S. et Zernike F., *Proc. Akad. Sci.*, **17**, 793 (1914)
- [79] Palmer R.C. et Weeks J.D., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3093 (1972)
- [80] Pastore G. et Kahl G., *J. Phys. F : Metal Phys.*, **17**, L267 (1987)
- [81] Percus J.K., dans *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, p. II.33, (éditeurs Frisch Ch.L. et Lebowitz J.L. Benjamin New York 1964)
- [82] Percus J.K. et Yevick G.J., *Phys. Rev.*, **110**, 1 (1958)
- [83] Pettifor D.G., *J. Phys. F : Metal Phys.*, **7**, 613 (1977)
- [84] Pettifor D.G., *J. Phys. F : Metal Phys.*, **8**, 219 (1978)
- [85] Phillips J.C. et Kleinman L., *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959)
- [86] Reatto L. et Tau M., *J. Chem. Phys.*, **86**, 6474 (1987)
- [87] Rogers F.J. et Young D.A., *Phys. Rev. A*, **30**, 999 (1984)
- [88] Rosenfeld Y. Ashcroft N.W., *Phys. Rev. A*, **20**, 1208 (1979)
- [89] Rosenfeld Y., *Phys. Rev. A*, **29**, 29 (1984)
- [90] Rosenfeld Y., *J. Stat. Phys.*, **42**, 437 (1986)
- [91] Rowlinson J.S., *Mol. Phys.*, **9**, 217 (1965)
- [92] Ruppertsberg H et Speicher W., *Z. Naturf.*, **31a**, 47 (1976)
- [93] Shimoji M. *Liquid Metals*, (ed. Academic Press 1977)
- [94] Swan P. *Nuc. Phys. A*, **90**, 436 (1967)
- [95] Thiele E., *J. Chem. Phys.*, **39**, 474 (1963)
- [96] Vashishta P. et Singwi K.S., *Phys. Rev. B*, **6**, 875 (1972)
- [97] Verlet L., *Physica*, **30**, 95 (1964)
- [98] Verlet L., *Physica*, **31**, 959 (1965)
-

-
- [99] Verlet L., *Phys. Rev.*, **163**, 201 (1968)
- [100] Verlet L. et Levesque D., *Physica*, **36**, 254 (1967)
- [101] Verlet L. et Weiss J.J., *Phys. Rev. A*, **5**, 939 (1972)
- [102] Waissman E. et Lebowitz J.L., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3086 (1972)
- [103] Waissman E. et Lebowitz J.L., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3093 (1972)
- [104] Waseda Y., *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGrawHill, N.Y. 1980)
- [105] Watt R.O., *Aust. J. Phys.*, **24**, 53 (1971)
- [106] Webber G.M.B. et Stephens R.W.B., *Physical Acoustics*, **4B**, (ed. Mason Academic Press : New York 1968)
- [107] Weeks J.D., Chandler D. et Andersen A.C., *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971)
- [108] Wertheim M.S., *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 321 (1963)
- [109] Wertheim M.S., *J. Math. Phys.*, **5**, 643 (1964)
- [110] Wills J.M. et Harrison W.A., *Phys. Rev. B*, **28**, 4363 (1983)
- [111] Zerah G., *J. Comput. Phys.*, **61**, 280 (1985)
- [112] Zerah G. et Hansen J.P., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2336 (1986)
- [113] Ziman J.M., *Phil. Mag.*, **6**, 1013 (1961)
- [114] Heighth Conference on Liquid and Amorphous Metals, *J. Non-Crystalline Solids*, **156-158** (éd. J. Hafner 1993)
-