HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques des métaux alcalins et des métaux de transition, liquides

Abdelali Derouiche

▶ **To cite this version:**

Abdelali Derouiche. Contribution à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques des métaux alcalins et des métaux de transition, liquides. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1988. Français. NNT : 1988METZ021S . tel-01775762

HAL Id: tel-01775762

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775762v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

présentée par

Abdelali DEROUICHE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES METAUX ALCALINS ET DES METAUX DE TRANSITION, LIQUIDES.

soutenue le 11 mars 1988 devant le jury composé de :

Président: M.	R. KLEIM	Université de Metz
MM.	J.L. BRETONNET	Université de Metz.
	G. KUGEL	Université de Metz
	C. REGNAUT	Université de Picardie
	M. SILBERT	Université de Norwich
	C. TAVARD	Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
022 420312 4

THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

présentée par

Abdelali DEROUICHE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES METAUX ALCALINS ET DES METAUX DE TRANSITION, LIQUIDES.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 19880425
Cote S/M3 88/21
Loc Magasin

soutenue le 11 mars 1988 devant le jury composé de :

Président: M. R. KLEIM Université de Metz

MM. J.L. BRETONNET Université de Metz.
G. KUGEL Université de Metz
C. REGNAUT Université de Picardie
M. SILBERT Université de Norwich
C. TAVARD Université de Metz

UNIVERSITE DE METZ

President : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

Professeurs:

MATHEMATIQUES:

M. ARNAL Didier

M. CHIPOT Michel

M. DAX Jean-Michel

M. RHIN Georges

M. ROGER Claude

M. ROUX André

M. SCHMITT Bruno

INFORMATIQUE:

M. COUSOT Patrick

M. CARDAN Yvon

M. GOVAERT Gérard

MECANIQUE:

M. BERVEILLER Marcel

M. FERRON Gérard

M. MOLINARI Alain

M. PLUVINAGE Guy

M. POTIER-FERRY Michel

M. WEBER Daniel

ECOLOGIE:

M. NOURISSON Nourissier

M. PIHAN Jean-Claude

PHYSIQUE-ELECTRONIQUE:

M. BARO Raymond

M. BRETONNET Jean-Louis

M. CARABATOS Constantin

M. CERTIER Michel

M. CHARLIER Alphonse

M. DURAND Dominique

M. ESLING Claude

M. HEIZMANN Jean-Julien

M. HOCQUART Roger

M. KLEIM Roland

M. KUGEL Godefroy

M. LEPLEY Bernard

M. LONCHAMP Jean-Pierre

M. MUTEL Bernard

M. STEBE Bernard

M. TAVARD Claude

M. UZAN Edmond

CHIMIE:

Mme CAGNIANT Denise

M. FALLER Pierre

M. MULLER Jean-François

M. PAQUER Daniel

M. WENDLING Edgar

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Liquides Métalliques de l'Université de Metz, dirigé par Monsieur le Professeur R. KLEIM. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury.

Je voudrais de plus témoigner ma reconnaissance à Monsieur C. TAVARD, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Centre Matière Rayonnement Structure et à Monsieur C. REGNAUT, Maître de Conférences à l'Université de Picardie, pour le soin avec lequel ils ont analysé ce mémoire et accepté d'en être les rapporteurs.

Monsieur M. SILBERT, Professeur à l'Université de Norwich (G.B.) et Monsieur G. KUGEL Professeur à l'Université de Metz, m'ont également fait l'honneur de participer à cette commission d'examen malgré leurs tâches administratives et scientifiques. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude.

Au cours de ces années passées à Metz, Monsieur J.L. BRETONNET, Professeur à l'Université de Metz m'a toujours aidé et judicieusement conseillé. Il m'a initié au travail de recherche sans ménager sa peine ni son temps. Je suis particulièrement heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance et mon amitié.

Je souhaite vivement adresser mes sincères remerciements aux nombreuses personnes qui ont été plus ou moins impliquées dans ce travail :

- à Monsieur J.G. GASSER, Maître de Conférences à l'Université de Metz pour ses encouragements ;

- à mes collègues stagiaires, Messieurs J. AUCHET et F. ROBIN pour leur aide amicale ;

- à Mesdemoiselles N. KOUBAA et N. BENAZZI et à Messieurs H. HALIM, F. BEDINE, et B. KEFIF, à qui je souhaite une pleine réussite dans leur travail de recherche ;

- à Messieurs J.C. HUMBERT, et J. DESNOT pour leur aide précieuse et leurs bons conseils.

Je remercie enfin Mademoiselle F. TERKI d'avoir bien voulu assurer la frappe de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

Page

Introduction..... 1

CHAPITRE 1 - PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES SYSTEMES DE REFERENCE

1.1. Introduction..... 3

1.2. La structure des liquides et de leurs modèles..... 4

1.2.1. Les fonctions de distribution..... 4

1.2.2. Le facteur de structure des métaux liquides. 8

1.2.3. Le facteur de structure du système de sphères dures..... 12

1.2.4. Le facteur de structure du plasma à un composant..... 16

1.3. Les propriétés thermodynamiques des modèles des liquides..... 20

1.3.1. Les principales fonctions thermodynamiques.. 20

1.3.2. L'équation d'état du fluide de sphères dures 22

1.3.3. Le modèle des sphères dures et les métaux liquides..... 24

1.3.4. Energie libre du plasma à un composant..... 28

1.3.5. Diverses grandeurs thermodynamiques du plasma à un composant..... 31

1.4. Expression analytique du facteur de structure du plasma à un composant..... 35

1.4.1. L'approximation HNC pour le plasma à un composant..... 35

1.4.2. Analyse des résultats de a(q) de l'OCP..... 37

1.4.3. Expression analytique de a(q)..... 40

1.5 Conclusion..... 47

CHAPITRE 2 - ENERGIE TOTALE DES LIQUIDES METALLIQUES

2.1. Introduction..... 49

2.2. Les pseudopotentiels dans les métaux simples..... 50

2.3. Expression du facteur de forme..... 54

2.4. Réponse du gaz d'électrons à une perturbation..... 55

2.5. Forme générale de l'énergie d'un métal simple..... 60

2.6. Expressions des différents termes de l'énergie du métal..... 62

- Energie de Madelung..... 62

- Energie de structure de bande..... 63

- Energie du gaz d'électrons..... 64

- Energie de Hartree..... 64

2.7. Potentiel interionique des métaux simples..... 65

2.8. Terme d'énergie indépendante de la structure..... 67

2.9. Les pseudopotentiels dans les métaux de transition. 69

2.10. Energie des métaux de transition..... 73

2.11. Interaction dans les métaux de transition..... 75

2.12. Conclusion..... 79

CHAPITRE 3 - CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE PAR LA METHODE DE
---------- MINIMISATION

3.1. Introduction..... 80

3.2. Principe variationnel utilisé avec les sphères dures..... 82

3.3. Principe variationnel utilisé avec le plasma à un composant..... 84

3.4. Techniques de calcul numérique..... 87

3.5. Evaluation de l'énergie libre des alcalins avec le système HS..... 89

3.5.1. Comparaison des diverses contributions énergétiques..... 89

3.5.2. Influence de la fonction diélectrique..... 91

3.5.3. Influence du rayon de coeur Rc..... 91

3.5.4. Calcul de l'énergie libre dans l'espace direct..... 92

3.5.5. Energie libre des alcalins..... 94

3.6. Evaluation de l'énergie libre des alcalins avec le système OCP..... 95

3.6.1. Choix des relations..... 95

3.6.2. Diverses expressions de l'énergie interne d'excès..... 98

3.6.3. Influence de la fonction diélectrique..... 99

3.6.4. Influence du rayon de coeur Rc..... 100

3.6.5. Energie libre des alcalins..... 101

3.6.6. Energie obtenue avec l'expression analytique du facteur de structure..... 102

3.6.7. Comparaison des résultats issus des systèmes HS et OCP..... 103

3.7. Energie libre des métaux de transition..... 105

CONCLUSION GENERALE 111

BIBLIOGRAPHIE 114

INTRODUCTION

Les métaux liquides sont représentatifs d'une classe importante de systèmes désordonnés et leurs propriétés électriques, structurales et thermodynamiques peuvent être décrites à partir des interactions fondamentales entre les ions et les électrons. Pendant longtemps la théorie des liquides métalliques a été négligée au profit de la physique des solides, mais depuis une quinzaine d'années une tentative d'interprétation, fondée sur des concepts, des modèles et des techniques mathématiques, a été formulée, principalement, sous l'impulsion de quelques équipes européennes.

Pourtant, la physique des liquides métalliques est loin d'être un sujet de recherche purement académique. L'étude des métaux liquides peut aider à la compréhension des questions rela tives à la stabilité des verres métalliques. De plus, leur forte conductibilité électrique les désigne comme éléments à ajouter au plasma, dans les générateurs magnétohydrodynamiques. D'autre part, grâce à leur forte conductibilité thermique, ils peuvent être choisis comme fluides caloporteurs dans les centrales nucléaires ; un certain nombre de centrales utilisent des alliages à base de métaux alcalins.

Dans ce mémoire, nous essayons de présenter une synthèse des principaux résultats relatifs aux aspects énergétiques des métaux alcalins. Pour y parvenir, nous suivons deux approches qui sont : la théorie des fluides classiques et la théorie électronique des métaux.

La description unifiée des propriétés des liquides à l'équilibre, qui est présentée dans le chapitre 1, est abordée par la mécanique statistique classique. On y suppose que le métal liquide est constitué d'ions en interaction au moyen de potentiels de paire, dont les plus simples sont les potentiels de sphères dures et de

Coulomb. Il est bien connu que l'allure générale des courbes du facteur de structure des métaux liquides est déterminée par les interactions du type sphère dure. Cependant, ces dernières années, on a envisagé l'hypothèse que le modèle de plasma à un composant, dont les particules interagissent par des potentiels de Coulomb, pourrait également décrire certains liquides métalliques. Le chapitre 1 contient les développements succincts des systèmes de référence de sphères dures (HS) et de plasma à un composant (OCP) et les éléments de comparaison. Après une analyse de la fonction de corrélation directe de l'OCP, nous proposons une expression analytique du facteur de structure, qui est utilisée ultérieurement pour calculer l'énergie libre des métaux alcalins liquides.

Dans le chapitre 2, nous rappelons les fondements de la théorie des métaux et nous indiquons le moyen de calculer les poten tiels de paire dans les métaux alcalins et dans les métaux de tran sition. Dans ces derniers, la présence des électrons d nécessite un remaniement important de la théorie des pseudopotentiels.

Le lien entre les résultats précédents est réalisé dans le chapitre 3, grâce à la méthode variationnelle de Gibbs-Bogoliubov qui permet d'évaluer l'énergie libre des métaux liquides. Nous proposons un groupement des diverses contributions énergétiques, valable aussi bien avec le système de référence de sphères dures qu'avec le plasma à un composant. Pour les métaux alcalins, nous comparons les résultats obtenus séparement avec les deux systèmes de référence. D'autre part, nous effectuons les calculs dans l'espace direct et dans l'espace réciproque pour tester nos expres sions littérales, et nous étudions soigneusement l'influence d'un certain nombre de facteurs (le rayon de coeur, la fonction diélec trique, l'expression de l'énergie libre de l'OCP). Il se trouve que, pour les métaux alcalins, le système d'OCP est préférable au système HS car il conduit à des valeurs d'énergie plus basses. Enfin, nous terminons par le calcul de l'énergie libre, de l'entro pie et de la chaleur massique à volume constant des métaux de transition, avec le système HS.

CHAPITRE 1

PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES SYSTEMES DE REFERENCE

1.1 INTRODUCTION

Aprés avoir rappelé les définitions des fonctions de distribution et du facteur de structure, nous donnons, dans ce chapitre, la relation qui lie la fonction de corrélation de paire g(R) au facteur de structure a(q). Dans le paragraphe 1.3, nous fournissons les expressions de l'équation d'état et de l'énergie interne en fonction de g(R) et du potentiel de paire u(R), dans le cas général tout d'abord puis pour les deux systèmes de référence que sont le fluide de sphères dures et le plasma à un composant.

Les principales grandeurs thermodynamiques des deux systèmes de référence ont ensuite été déduites et utilisées, comme première approximation, pour estimer celles des liquides métalliques. Les résultats de l'entropie, de la chaleur spécifi que à volume constant et de la compressibilité isotherme sont comparables et sont en bon accord avec l'expérience.

Le paragraphe 1.4 contient une discussion plus com plète des propriétés structurales du système d'OCP, à partir des résultats des calculs de simulation de Rogers et al (1983). Enfin, nous proposons une expression analytique du facteur de structure du plasma à un composant qui sera utilisée dans le chapitre 3 pour calculer correctement les propriétés thermody namiques des métaux liquides.

1.2 LA STRUCTURE DES LIQUIDES ET DE LEURS MODELES

1.2.1 LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION

Dans un liquide, chaque molécule est en intéraction avec un grand nombre de voisines et l'énergie potentielle totale dépend des positions respectives de toutes les molécules. C'est pourquoi on fait appel, pour traiter cet ensemble gigantesque de particules, à la mécanique statistique qui a pour objectif de décrire les propriétés physiques macroscopiques à partir des propriétés microscopiques de l'échantillon. Selon la mécanique statistique les propriétés moyennes d'un système de volume V, contenant un nombre constant N de particules, à la température T (ensemble canonique), peut être obtenu en faisant une moyenne sur tous les états énergétiques avec le poids statistique

$$\exp(-E_r/K_B T) \qquad (1.2.1)$$

Ainsi la valeur moyenne $\langle f \rangle$ d'une propriété f, dont la valeur pour l'état r est f_r se calcule par la relation

$$\langle f \rangle = \sum_r f_r \exp(-E_r/K_B T)\, 1/Q_N \qquad (1.2.2)$$

où Q_N est la fonction de partition définie par

$$Q_N = \sum_r \exp(-E_r/K_B T) \qquad (1.2.3)$$

Lorsque celle ci est connue, il est facile de calculer toutes les propriétés thermodynamiques du système car Q_N est liée à l'énergie libre de Helmholtz F par la relation

$$F = -K_B T \, \mathrm{Ln}\, Q_N \qquad (1.2.4)$$

Si l'énergie potentielle totale, U, du système de N particules est déterminée par les coordonnées de toutes les particules, la fonction de partition Q_N s'écrit

$$Q_N = \Lambda^{3N} Z_N/N! \qquad (1.2.5)$$

où Λ est l'inverse de la longueur d'onde thermique de de Broglie

$$\Lambda = [MK_BT/(2\pi\hbar^2)]^{1/2} \qquad (1.2.6)$$

et Z_N est l'intégrale de configuration

$$Z_N = \int \ldots \int \exp [-U_N(R_1,R_2,\ldots,R_N)/K_BT] \; \overrightarrow{dR}_1 \, \overrightarrow{dR}_2 \ldots \overrightarrow{dR}_N \qquad (1.2.7)$$

Quelquefois, il est plus avantageux d'utiliser l'ensemble grand canonique dont les variables indépendantes sont T, V et le potentiel chimique μ. Dans cet ensemble le nombre de particules peut varier et le poids statistique est

$$\exp [-(E_r - \mu N)/K_BT] \qquad (1.2.8)$$

de sorte que la valeur moyenne $\langle f \rangle$ devient

$$\langle f \rangle = \sum_r \sum_N f(N) \exp [-(E_r - \mu N)/K_BT]/\Xi \qquad (1.2.9)$$

où Ξ est la fonction de grande partition définie par l'expression

$$\Xi = \sum_N Q_N \exp [\mu N/K_BT] \qquad (1.2.10)$$

Parce que, dans les métaux liquides, l'énergie potentielle est une fonction compliquée de la position des molécules, il est très difficile de calculer la fonction de partition Q_N. C'est pourquoi on préfère adopter le formalisme des fonctions de distribution qui est basé sur la probabilité de trouver une ou plusieurs molécules dans un volume donné. Ainsi, si les molécules peuvent être distinguées les unes des autres, la probabilité de trouver la molécule 1 dans le volume élémentaire $\overrightarrow{dR}_1$, à la distance R_1, puis la molécule 2 dans le volume élémentaire $\overrightarrow{dR}_2$, à la distance R_2, et ainsi de suite jusqu'à la Nième, est fournie par l'expression

$$p^{(N)} (R_1,R_2,\ldots,R_N) \, \overrightarrow{dR}_1 \overrightarrow{dR}_2 \ldots \overrightarrow{dR}_N = 1/Z_N e^{-(U_N/K_BT)} \overrightarrow{dR}_1 \overrightarrow{dR}_2 \ldots \overrightarrow{dR}_N \qquad (1.2.11)$$

Cependant, lorsqu'on ne désire connaitre que la probabilité de n molécules, quelle que soit la configuration des (N-n) molécules restantes, on doit procéder à l'intégration suivante

$$p^{(n)}(R_1,R_2,\ldots,R_N)\,\overrightarrow{dR_1}\,\overrightarrow{dR_2}\ldots\overrightarrow{dR_n} = 1/Z_N \iint\ldots\int e^{-(U_N/K_BT)}\overrightarrow{dR_{n+1}}\,\overrightarrow{dR_{n+2}}\ldots\overrightarrow{dR_N} \quad (1.2.12)$$

Il est évident que dans un liquide métallique les molécules ne sont pas discernables, aussi doit-on modifier la probabilité par un terme qui n'est rien d'autre que le nombre d'arrangements de N molécules prises n à n

$$\rho^{(n)}(R_1,R_2,\ldots R_n) = N/(N-n)!\,p^{(n)}(R_1,R_2,\ldots R_n) \quad (1.2.13)$$

Cette quantité est la fonction de distribution d'ordre n. Il est facile de vérifier que les deux fonctions de distribution les plus simples sont soumises aux conditions de normalisation suivantes

$$\int \rho^{(1)}(R_1)\,\overrightarrow{dR_1} = N = \langle N\rangle$$
$$\iint \rho^{(2)}(R_1,R_2)\,\overrightarrow{dR_1}\,\overrightarrow{dR_2} = N(N-1) = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle \quad (1.2.14)$$

ρ est appelé densité particulaire.

Cependant dans l'étude des liquides, on a l'habitude d'introduire une nouvelle fonction appelée fonction de corrélation qui est définie de la manière suivante

$$g^{(n)} = \rho^{(n)}/\rho^n \quad (1.2.15)$$

C'est une mesure du degré de dépendance des particules entre elles. En particulier lorsque n = 2, $g^{(2)}(R_1,R_2)$ la fonction de corrélation de paire ou fonction de distribution radiale est d'importance capitale puisqu'elle peut être mesurée par des expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons. Selon la définition de l'ensemble canonique la fonction de corrélation de paire prend la forme suivante

$$\rho^{(2)} = \rho^2 g^{(2)}(R) = 1/Z_N\ N!/(N-2)!\ \int\ldots\int \exp[-U_N/K_BT]\,\overrightarrow{dR_3}\ldots\overrightarrow{dR_N} \quad (1.2.16)$$

Elle désigne une mesure de l'ordre local dans un liquide métal-lique. Son allure générale en fonction de R, pour un liquide monoatomique, est présentée sur la fig.1.1. Pour des valeurs de R inférieures à la taille d'un atome, g(R) est pratiquement nulle à cause des fortes répulsions entre les atomes qui deviennent effectivement des sphères dures dans cette région. Lorsque g(R) est partout égale à l'unité, le fluide est complètement désordonné ; ceci est la caractéristique structurale des gaz dilués. Lorsque R augmente, g(R) oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie. La position du premier maximum correspond à peu près à la distance entre deux plus proches voisins, le second correspond à la deuxième couche de voisins et ainsi de suite. Les minima correspondent aux distances intermédiaires entre ces couches.

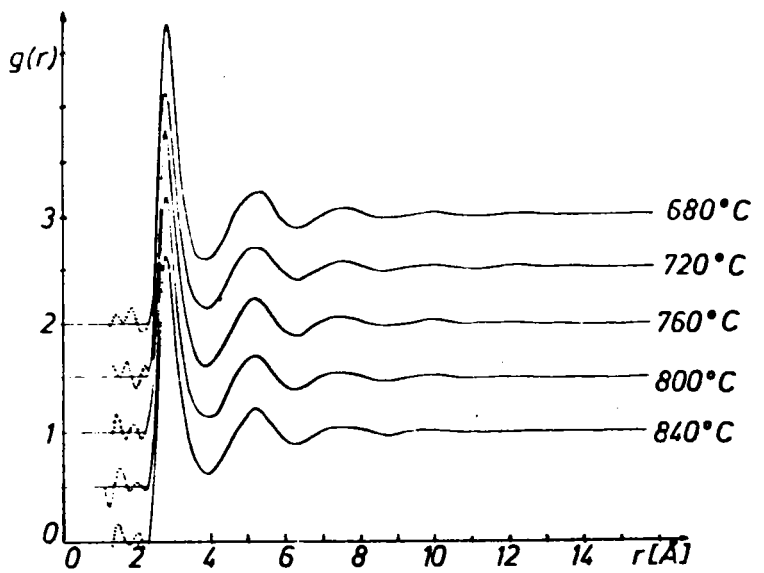


Fig.1.1 Courbe de la fonction de corrélation de paire de l'aluminium, à plusieurs températures. (Eder et Kunsch 1976).

A l'aide de la fonction de distribution radiale, on peut calculer le nombre de molécules situées entre les distances R et R+dR, par rapport à une molécule prise comme origine

$$4\pi R^2 \rho\, g(R)dR \qquad (1.2.17)$$

Lorsqu'on intègre cette expression sur tout l'espace, on trouve le nombre total N de molécules du métal, et si on l'intègre entre zéro et la position du premier minimum, on trouve le nombre de coordination qui est compris entre 9 et 11 pour la plupart des métaux liquides (Wilson 1965). Le nombre de coordination des liquides est proche de celui des solides.

Pour effectuer les calculs numériques, il est quelquefois plus commode d'utiliser la fonction de corrélation totale h(R), définie par

$$h(R) = g(R) - 1 \qquad (1.2.18)$$

ainsi que la fonction de corrélation directe c(R) qui est liée à h(R) par la relation d'Ornstein-Zernike (OZ) et qui correspond au produit de convolution suivant

$$C(R) = h(R) - \rho \int C(|R-R'|)\, h(R')\, \overrightarrow{dR'} \qquad (1.2.19)$$

En prenant la transformée de Fourier de cette expression et en utilisant le théorème de convolution on obtient encore

$$[1+\rho\, h(q)][1-\rho\, C(q)] = 1 \qquad (1.2.20)$$

1.2.2 LE FACTEUR DE STRUCTURE DES METAUX LIQUIDES

A la fusion, l'ordre à grande distance dans un solide cristallin est détruit, mais, dans l'état liquide, le résidu d'ordre qui persiste à courte distance devient imperceptible au delà de quelques distances interatomiques. En d'autres termes, les atomes dans le métal liquide sont serrés les uns contre les autres de façon que chacun soit en contact, ou en précontact avec un certain nombre de voisins (de l'ordre de 10, Shimoji 1977). Il en résulte un ordre à courte distance, suffisant pour que les calculs puissent être effectés dans l'espace réciproque, si couramment utilisé en physique du solide.

Comme pour les solides et les gaz, le facteur de structure des liquides peut être obtenu expérimentalement par diffraction de rayons X ou de neutrons (Waseda 1980). Bien que ces deux méthodes soient similaires, il existe des différences importantes entre les deux techniques, car les neutrons sont diffusés par les nucléons dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde des neutrons thermiques, alors que les rayons X sont diffusés par les atomes avec leur cortège électronique. De plus le faisceau de neutrons diffusé est généralement isotrope, à l'exception des corps magnétiques. Les avantages et les inconvénients de chaque technique peuvent être résumés par les points suivants (Enderby 1968).

a) Pour les rayons X, l'effet d'absorption, qui est très grand, croît avec le numéro atomique, et la profondeur de pénétration à l'intérieur du métal liquide est si courte que la figure de diffraction peut être voilée par les effets de surface.

b) L'intensité diffusante des neutrons est généralement plus faible que celle des rayons X.

c) Le processus de diffusion des neutrons est décrit par le seul paramètre de diffusion qui ne dépend pas de l'angle de diffusion θ, alors que le facteur de diffusion atomique des rayons X et l'amplitude de diffusion au carré en dépendent.

d) La diffusion multiple est plus importante pour les neutrons que pour les rayons X, et bien qu'elle soit isotrope, son intensité, dans la région des faibles valeurs de θ, masque les informations structurales contenues dans le faisceau diffracté.

e) Le paramètre de diffusion neutronique étant sensible aux différents isotopes, l'utilisation des neutrons est inévitable dans l'analyse de la structure des alliages puisqu'ils peuvent être marqués.

f) Pour les éléments qui présentent une large section efficace comme Hg et In, seule la technique des rayons X est valable.

Ainsi, dans la détermination du facteur de structure des métaux liquides les deux méthodes sont complémentaires.

Considérons deux atomes du métal liquide, distants de R, irradiés par un faisceau de longueur d'onde λ dans la direction du vecteur unitaire incident $\vec{U_1}$. L'onde est diffusée dans la direction $\vec{U_2}$, et la différence de marche entre les rayons incident et diffusé par les deux atomes est

$$\delta = \vec{R}(\vec{U_1} - \vec{U_2}) \qquad (1.2.21)$$

L'amplitude diffusée par ce système est

$$A = Ao \exp(-i\vec{q}\vec{R}) \qquad (1.2.22)$$

Ao est le facteur de diffusion atomique et $\vec{q}$ est le vecteur de diffusion, défini par la différence entre le vecteur d'onde diffracté et le vecteur d'onde incident

$$\vec{q} = (2\Pi \vec{U_2}/\lambda) - (2\Pi \vec{U_1}/\lambda) \qquad (1.2.23)$$

L'amplitude diffusée par un ensemble de N atomes identiques est

$$A = \sum_i Ao \exp(-i\vec{q}\vec{R_i}) \qquad (1.2.24)$$

et l'intensité diffusée par ces N atomes identiques est

$$I = AAo \sum_{ij} \exp\left[i\vec{q}(\vec{R_j} - \vec{R_i})\right] \qquad (1.2.25)$$

A cause de l'agitation thermique, cette expression ne correspond pas à une configuration statique des atomes, aussi pendant un laps de temps donné on ne peut observer qu'une intensité moyenne, d'où la nécessité de prendre la moyenne thermique pour calculer l'intensité observée

$$I = I^A \langle \sum_{ij} \exp\left[i\vec{q}(\vec{R_j} - \vec{R_i})\right] \rangle \qquad (1.2.26)$$

Cette relation permet alors de définir le facteur de structure a(q) comme le rapport de l'intensité diffractée par les N atomes

constituant l'échantillon, sur l'intensité diffractée par les N atomes pris séparément

$$a(q) = (NI^A)^{-1} \left[I^A \langle \sum_{ij} \exp\left(i\vec{q}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)\right) \rangle - NI^A N \delta_{q,o} \right] \qquad (1.2.27)$$

Nous voyons que le terme correspondant à q = 0, qui provient des effets de surface de l'échantillon, est exclu. Par ailleurs, en utilisant la fonction de corrélation de paire, on peut écrire le facteur de structure sous la forme intégrale suivante

$$a(q) = 1 + \rho \int \exp(i\vec{q}\vec{R}) \left[g(R) - 1 \right] \vec{dR} \qquad (1.2.28)$$

ρ étant la densité particulaire.

Mais le facteur de structure a(q) qui est susceptible d'une mesure directe peut également s'exprimer au moyen des fonctions de corrélation. En particulier, avec la relation 1.2.20, on peut écrire le facteur de structure à l'aide de la fonction de corrélation directe c(q)

$$a(q) = \left[1 - \rho\, C(q) \right]^{-1} \qquad (1.2.29)$$

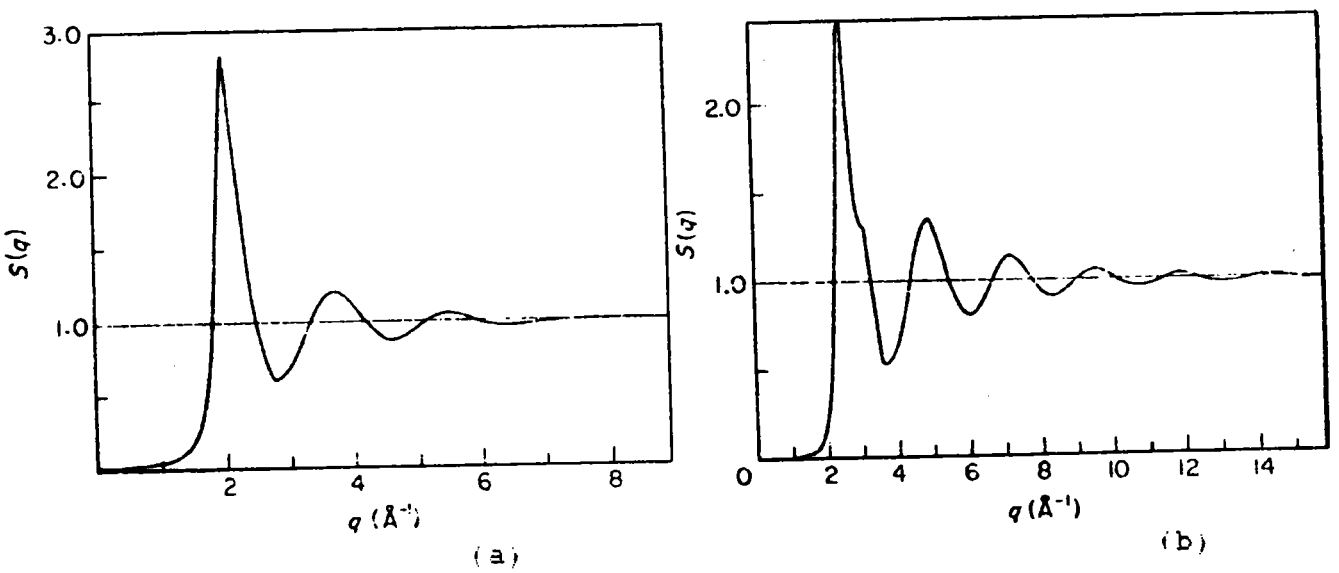


Fig.1.2 Courbes expérimentales du facteur de structure du sodium (a) et du gallium (b).

La figure (1.2.a) représente la courbe du facteur de structure de Na, à la fusion, déterminée par Greenfield et al (1971) par la technique des rayons X et la figure (1.2.b), celle de Ga obtenue par Narten (1972) par des expériences très précises de diffusion neutronique et de rayons X. Les deux courbes ont la même allure générale avec un pic prononcé de a(q) suivi de plusieurs pics d'amplitudes décroissantes. Pour le Ga, on remarque un épaulement à droite du pic principal qui est une caractéristique importante de certains liquides métalliques.

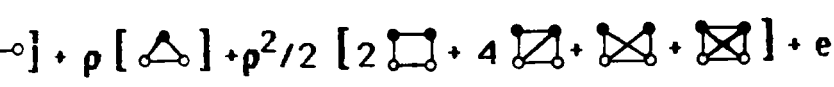
1.2.3 LE FACTEUR DE STRUCTURE DU SYSTEME DE SPHERES DURES

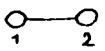
Dans la théorie de l'état liquide, on calcule le facteur de structure a(q) à l'aide de la relation 1.2.29, après y avoir remplacé la fonction de corrélation directe c(q) par une expression adéquate. Cependant, jusqu'à présent nous disposons d'une seule relation pour relier les fonctions $C(R)$ et g(R) (ou h(R)) ; il est donc indispensable d'utiliser une seconde relation indépendante, si l'on veut déterminer à la fois $C(R)$ et g(R). Cette relation est toujours de nature approximative, et les deux approximations les plus simples, rencontrées dans l'étude des fluides denses, sont celles de la chaine hyper-réticulée (HNC ; hypernetted chain) (Green 1960, Rushbrooke 1960) et de Percus Yevick (PY)(1958), dont les expressions suivent

$$C^{HNC}(R) = h(R) - \mathrm{Ln}\, g(R) - U(R)/K_B T \qquad (1.2.30)$$

$$C^{PY}(R) = g(R)\left[1 - \exp(U/K_B T)\right] \qquad (1.2.31)$$

Nous voyons que ces relations font appel au potentiel de paire u(R). En outre, l'approximation de PY est plus simple que celle de HNC, comme on peut s'en rendre compte en observant la représentation de $C(R)$ au moyen de l'analyse des diagrammes (Stell 1963). En effet,

$C(R) =$  + etc (1.2.32)

où  est la fonction de Mayer $f_{12} = \exp\left[-U(R_{12})/K_B T\right] - 1$

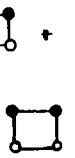
et $= \int f_{12}\, f_{31}\, f_{23}\, \overrightarrow{dR_3}$

o indique un indice en f_{ij}

• indique un indice et une intégration.

La différence entre les approximations de PY et de HNC réside dans le choix des termes retenus :

(PY) → $(\rho^2/2)\left[\, 2$ $+\ 4$ $\right]$

(HNC) → $(\rho^2/2)\left[\, 2$  $+\ 4$ $+$ $\right]$

Il se trouve que pour les métaux liquides, si le potentiel des HS est utilisé, l'approximation de PY est meilleure que celle de HNC, bien que plus de termes aient été éliminés dans la première approximation que dans la seconde. Ceci est dû à un effet de compensation entre les différents termes du développement.

Ainsi en combinant l'approximation de Percus-Yevick avec la relation exacte d'Ornstein-Zernike, on aboutit à une équation intégrale qui lie la fonction de corrélation de paire g(R) au potentiel de paire u(R). Pour un potentiel quelconque, il n'est pas possible de résoudre cette équation autrement que numériquement, par contre avec le potentiel de sphères dures on peut obtenir une solution analytique (Wertheim 1963, Thièle 1963) pour la fonction de corrélation directe c(R) sous la forme

$$C^{HS}(x) \begin{cases} \alpha + \beta x + \gamma x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases} \qquad (1.2.33)$$

Les coefficients α, β et γ ne dépendent que du diamètre des sphères dures σ ou, ce qui revient au même, du paramètre de remplissage η défini par la quantité

$$\eta = \rho \Pi \sigma^3/6 \qquad (1.2.34)$$

x est la variable réduite R/σ , et les expressions des 3 coefficients sont

$$\alpha = -(1+2\eta)^2(1-\eta)^{-4}$$

$$\beta = 6\eta(1+0.5\eta)^2(1-\eta)^{-4} \qquad (1.2.35)$$

$$\wp = -0.5\eta(1+2\eta)^2(1-\eta)^{-4}$$

Après avoir introduit la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe dans la relation 1.2.29, on aboutit à l'expression analytique suivante du facteur de structure des sphères dures (Ashcroft et Lekner 1966)

$$a^{-1}(q) = 1 + 24\eta(\alpha j_1 + \beta j_2 + \wp j_3) \qquad (1.2.36)$$

avec

$$j_1 = Q^{-3}\left[\sin Q - Q\cos Q\right]$$
$$j_2 = Q^{-4}\left[2Q\sin Q + (2-Q^2)\cos Q - 2\right]$$
$$j_3 = Q^{-6}\left[(4Q^3 - 24Q)\sin Q + (-Q^4 + 12Q^2 - 24)\cos Q + 24\right]$$

où Q est la variable réduite $q\sigma$

Il n'existe pas de forme analytique pour la fonction de corrélation de paire g(R), néanmoins il est facile d'obtenir cette grandeur numériquement en calculant la transformée de Fourier du facteur de structure, quoique cette méthode manque de précision.

Les courbes expérimentales du facteur de structure des métaux liquides ressemblent qualitativement à celle du facteur de structure des sphères dures, pour une valeur du paramètre de remplissage d'environ 0,45. La figure 1.3 montre schématiquement l'influence de η sur a(q) ; lorsque η augmente, l'amplitude des oscillations s'accroît et la position du premier maximum se déplace vers les grandes valeurs de Q. Le rôle important que jouent les forces répulsives sur la structure des liquides métalliques est ainsi confirmé, et ceci explique le succés du modèle des sphères dures. Cependant, il paraît difficile de retrouver

tous les détails de a(q) observés expérimentalement et des améliorations doivent être apportées à ce modèle si l'on veut retrouver toutes les particularités de a(q).

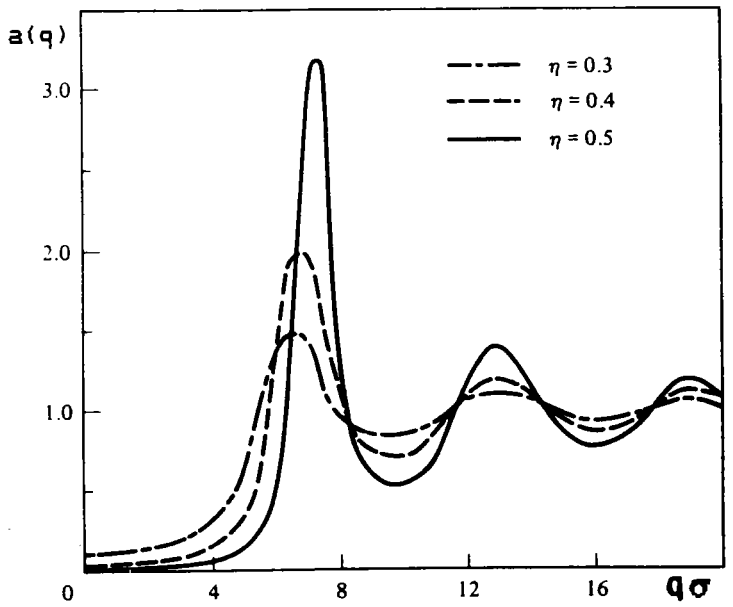


Fig.1.3 Allure générale du facteur de structure des sphères dures.

Le modèle des sphères dures ne fournit pas toujours exactement l'amortissement et le déphasage des oscillations de a(q), ainsi que l'épaulement à droite du pic principal qui caractérise un certain nombres de polyvalents. Parmi les corrections au modèle, citons celle de Verlet et Weis (1972) qui rétablit la position et le déphasage des oscillations, ainsi que les méthodes analytiques basées sur la théorie des perturbations thermodynamiques (Bretonnet et Regnaut 1985).

Comme autre détail de la courbe a(q), la valeur limite du facteur de structure aux petits vecteurs de diffusion est particulièrement intéressante car c'est une mesure des fluctuations de densité, dont l'amplitude est proportionnelle à la compressibilité isotherme χ_T (March 1968)

$$a(0) = \rho K_B T \chi_T = -\rho K_B T/V \ (\partial P/\partial V)_T \qquad (1.2.37)$$

Lorsque Q tend vers zéro, a(q) chute rapidement du maximum principal à la valeur a(0) qui vaut quelques pourcents pour la majorité des métaux liquides. Cette information est importante, surtout au moment de la transition de phase liquide-vapeur, car sa valeur peut augmenter considérablement. Les valeurs de a(0) obtenues avec η = 0,45 sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales des alcalins, à la température de fusion.

1.2.4 LE FACTEUR DE STRUCTURE DU PLASMA A UN COMPOSANT

Un plasma réel est un mélange d'ions supposés ponctuels, interagissant par un potentiel coulombien, et un gaz d'électrons assurant la neutralité du système. Aux fortes densités, les électrons sont dégénérés, et l'énergie de Fermi est suffisamment grande pour que le gaz électronique puisse être considéré comme un fond continu uniforme de charges négatives ; le système ainsi constitué est le plasma à un composant (OCP ; one component plasma). C'est parce que l'OCP représente le cas limite d'un plasma réel, qu'on peut le considérer comme un système de référence, utilisable dans la théorie de perturbations thermodynamiques.

Le modèle d'OCP est caractérisé par le paramètre de plasma Γ , qui est une mesure relative des énergies potentielle et cinétique, dans le système

$$\Gamma = \beta (Ze)^2/a \qquad (1.2.38)$$

où $\beta = 1/K_B T$, K_B étant la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, e la charge d'un électron et Z le numéro atomique. Le rayon de la sphère ionique a est défini par la quantité

$$a = \left[3/(4\Pi\rho)\right]^{1/3} \qquad (1.2.39)$$

ρ étant la densité particulaire.

Le modèle d'OCP peut être conçu comme l'extrême limite du fluide de sphères molles dans lequel les interactions entre

ions sont décrites par des potentiels en puissance inverse de R

$$U(R) = \varepsilon(\sigma/R)^m \qquad (1.2.40)$$

où ε est l'énergie potentielle et σ représente le diamètre des particules. Lorsque m est égal à l'unité le potentiel est purement coulombien, et lorsque m est infini on retrouve le potentiel de sphères dures. Le cas de m = 12 est important puisque c'est le potentiel de Lennard-Jones (12-6) et les cas m = 9, 6 et 4 ont également été étudiés par Hoover et al (1971).

Les principaux progrès dans la compréhension des propriétés des fluides coulombiens sont assez récents et proviennent essentiellement des calculs de simulation (Hansen 1973, Slattery et al 1980, Slattery et al 1982, Rogers et al 1983). Contrairement au modèle de sphères dures, le modèle d'OCP se traite exclusivement par les méthodes de Monte-Carlo (MC) ou de dynamique moléculaire (DM), dont la mise en oeuvre nécessite de grands ordinateurs rapides. C'est pourquoi, actuellement, on n'utilise que des ensembles de quelques centaines ou quelques milliers de molécules.

Dans la méthode de Monte-Carlo, on part d'un ensemble de molécules dans une configuration quelconque, que l'on modifie progressivement en changeant successivement la position de chaque molécule, simulant ainsi l'effet de l'agitation thermique. On peut calculer alors des grandeurs intéressantes, telles que l'énergie cinétique moyenne par molécule ou la fonction de distribution moléculaire, à différents instants de l'évolution de l'ensemble. La moyenne peut aussi donner une idée de la façon dont ces grandeurs varient avec le temps, ceci aussi bien dans des situations d'équilibre que de non équilibre. La grande difficulté de la méthode de MC est la construction d'un programme pour déplacer progressivement les molécules, de telle sorte que les configurations successives soient une sélection représentative de celles que l'on pourrait avoir dans un ensemble réel. Un deuxième problème de la méthode est de s'assurer que le processus utilisé pour l'échantillonnage des configurations, à différents instants de l'évolution, est réellement correct.

Plus ambitieuse, la méthode de la dynamique moléculaire consiste à étudier un petit ensemble en résolvant effectivement les équations du mouvement individuel de toutes les particules du système interagissant par un potentiel de paire connu. L'étude détaillée du mouvement d'une centaine de molécules, nécéssite un programme de calcul très important et n'est possible que pour des types d'interaction relativement simples. Les calculs des vitesses moyennes, de g(R), des énergies sont alors directs et il n'est pas nécessaire de construire des méthodes d'échantillonnage. On peut là aussi étudier les processus hors équilibre presque aussi facilement que les situations équilibrées. En principe, il faut commencer par un ensemble ayant une distribution de densité ou de vitesse non uniforme et suivre son évolution au cours du temps.

Les tout premiers calculs sur le système d'OCP ont été effectués par Brush, Sahlin et Teller (BST)(1966), par la méthode de MC. Suivant une procédure indiquée par Métropolis et al (1953), ils ont mis au point une méthode originale pour effectuer les calculs de la fonction de corrélation de paire, de l'énergie interne, et de la chaleur spécifique. Leurs premiers résultats, tabulés pour des valeurs de Γ allant de 0,05 à 100, ont été effectués pour des configurations d'un ensemble variant de 32 à 500 particules. D'autres travaux se poursuivent encore actuellement.

Hubbard et Slattery (1971) ont appliqué la méthode de BST au calcul des propriétés de l'hydrogène dense ionisé qui pourrait se trouver sur Jupiter, puis aux systèmes dans lesquels les ions sont écrantés par les électrons. Les résultats ont une précision limitée car ces auteurs ont utilisé un petit nombre de particules (N = 40) et de configurations (10^4) et n'ont traité le problème qu'au moyen de la fonction diélectrique de Lindhard, en négligeant les effets d'échange et de corrélation.

Hansen (1973) a développé une variante très précise de la méthode de MC pour des grandes densités de l'OCP, dans laquelle il y a 10^6 configurations et 128 particules. Les calculs ont été effectués pour des valeurs de Γ allant de 1 à 160 pour l'état li-

quide (Hansen 1973) et de 150 à 300 pour l'état solide (Pollock et Hansen 1973). Cette étude, qui est comparable à celle de Wood et Jacobson (1957) pour le modèle de sphères dures, clarifie les circonstances de la fusion, puisqu'elle fait apparaitre une transition entre l'état liquide et l'état solide pour une valeur du paramètre de plasma d'environ 155. Les fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre, l'énergie interne d'excès et la chaleur spécifique sont apparemment très précises et peuvent être utilisées pour tester les théories analytiques.

Slattery et al (1980, 1982) ont calculé l'énergie interne de l'OCP par la même technique pour N = 128, 250, 452, et 1024 particules et pour $1 < \Gamma < 300$. Ils ont ensuite lissé leurs fonctions thermodynamiques par des expressions analytiques, ce qui constitue une première approche analytique du problème.

Grâce à ces expressions analytiques de plus en plus élaborées, Mon et al (1981), Young (1982), Ono et Yokoyama (1984) ont effectué des calculs de l'énergie libre par la méthode variationnelle de Gibbs Bogolyubov sur laquelle nous reviendrons au chapitre 3.

Les premiers calculs de la fonction de corrélation de paire et du facteur de structure de l'OCP, par les théories analytiques ont été effectués par Ng (1974). Plus tard, Rogers et al (1983) ont calculé le facteur de structure du modèle d'OCP avec l'équation HNC modifiée par la fonction bridge B(R) des sphères dures. Leurs résultats sont en très bon accord avec les calculs de MC, et le facteur de structure a(q), qu'ils ont tabulé pour des valeurs de Γ allant de 0,1 jusqu'à 180, est considéré actuellement comme étant le plus précis. Ce sera d'ailleurs notre référence, dans le § 1.4, à l'aide de laquelle nous déterminerons une nouvelle expression du facteur de structure de l'OCP. Afin de tester sa validité, nous recalculerons, à partir de cette dernière, la fonction de corrélation de paire g(R) et la fonction bridge B(R) avant de les comparer aux résultats originaux. C'est également avec cette nouvelle expression de a(q) que nous calculerons, dans le chapitre 3, l'énergie libre des métaux liquides.

1.3 LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MODELES DES LIQUIDES

1.3.1 LES PRINCIPALES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Comme nous l'avons signalé précédemment, la fonction de corrélation de paire g(R) joue un rôle capital aussi bien dans les propriétés structurales des métaux liquides que dans la détermination des propriétés thermodynamiques. Rappelons aussi qu'il n'existe pas de forme analytique de la fonction de distribution radiale, tant pour le système de HS que pour l'OCP, alors qu'il en existe pour le facteur de structure des HS. Ainsi pour obtenir la courbe de g(R), on doit effectuer un calcul numérique.

D'autre part, la thermodynamique est liée à la mécanique statistique par la relation fondamentale

$$F = - K_B T \, \mathrm{Ln}\, Q_N \qquad (1.3.1)$$

dans laquelle l'énergie libre est exprimée au moyen de la fonction de partition Q_N, qui a été définie par la relation 1.2.5. De cette façon, la connaissance de la fonction de partition permet de calculer toute autre fonction d'état du système à l'aide des expressions classiques de la thermodynamique. Par exemple, l'énergie interne est

$$E = + K_B T^2 \, (\partial \, \mathrm{Ln}\, Q_N / \partial T) \qquad (1.3.2)$$

A partir des deux relations précédentes ainsi que de la relation 1.2.5 il est facile d'exprimer l'énergie interne sous la forme suivante

$$E = (3/2)\, N K_B T + (1/Z_N) \int \!\!\ldots\!\! \int U \exp(-U/K_B T)\, d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \ldots d\vec{R}_N \qquad (1.3.3)$$

dans laquelle le premier terme correspond à l'énergie cinétique et le second à l'énergie potentielle d'interaction entre les particules classiques.

Comme on le verra au chapitre 2, l'énergie potentielle, U, d'un métal liquide se décompose en un terme, $U(\rho)$, dépendant seulement du gaz d'électrons et un terme d'interaction de paire, $\sum u(R_{ij})$ qui dépend de la configuration des ions

$$U = NU(\rho) \sum_{i<j} u(R_{ij}) \qquad (1.3.4)$$

Après avoir introduit l'énergie potentielle sous cette forme et utilisé la relation 1.2.16, qui définit g(R), on aboutit à une expession de l'énergie interne du système, qui est fonction uniquement du potentiel de paire et de la fonction de corrélation de paire, à savoir

$$E = (3/2)\, NK_B T + NU(\rho) + \rho\, N/2 \int u(R)\, g(R)\, d\vec{R} \qquad (1.3.5)$$

De la même manière que l'on vient d'écrire l'énergie interne d'un système en fonction de g(R), on peut calculer la pression, donc l'équation d'état. Pour cela exprimons la pression à l'aide de la fonction de partition Q_N

$$P = -(\partial F/\partial V)_T = K_B T\, (\partial \operatorname{Ln} Q_N/\partial V)_T \qquad (1.3.6)$$

Après quelques changements de variables et beaucoup de précautions dans les calculs, l'équation d'état, d'un système dont les particules sont en interaction par un potentiel de paire $\mu(R)$, se présente sous la forme intégrale suivante

$$P = \rho K_B T + \rho^2 (\partial U(\rho)/\partial \rho) - (\rho^2/6) \int R\, [\partial u(R)/\partial R]\, g(R)\, d\vec{R} \qquad (1.3.7)$$

Cette équation d'état dite "de pression" est générale, elle ne dépend que de la forme du potentiel et de la distribution des particules par l'intermédiaire de g(R). Mais on rencontre également dans la littérature une autre forme de l'équation d'état dite "de compressibilité", qui découle du lien entre les fluctuations thermodynamiques dans la substance et la valeur du facteur de structure pour $q \simeq 0$. En effet, en identifiant la relation 1.2.37 avec la

relation 1.2.28, dans laquelle on a posé q = 0, on obtient l'expression

$$1 + \rho \int [g(R) - 1] \, \overrightarrow{dR} = \rho K_B T \chi_T \qquad (1.3.8)$$

qui doit être intégrée pour donner la seconde équation d'état.

1.3.2 L'EQUATION D'ETAT DU FLUIDE DE SPHERES DURES

La solution numérique de l'équation d'état (rel.1.3.7) est difficile à obtenir à cause de l'absence d'une forme analytique de la fonction de corrélation de paire g(R). Cependant, l'intégrale peut être résolue analytiquement de manière exacte, dans le cas d'un potentiel de sphères dures, par l'intermédiaire de l'approximation de PY et de l'expression analytique de $C(R)$. Le potentiel de sphères dures étant

$$\mathcal{U}(R) \begin{cases} \infty & \text{si} \quad R < \sigma \\ 0 & \text{si} \quad R > \sigma \end{cases} \qquad (1.3.9)$$

le calcul de l'intégrale qui se trouve dans l'équation d'état (rel.1.3.7) s'effectue à l'aide du facteur de Boltzmann du potentiel des sphères dures, qui s'écrit

$$e^{-\mathcal{U}/K_B T} \begin{cases} 0 & \text{si} \quad R < \sigma \\ 1 & \text{si} \quad R > \sigma \end{cases}$$

Mais la dérivée de cette expression est une fonction de Dirac,

$$d\,[\exp(-\mathcal{U}/K_B T)]/dR = -(1/K_B T)[d\mathcal{U}(R)/dR] \exp(-\mathcal{U}/K_B T) = \delta(R-\sigma)$$

qui permet d'effectuer l'intégration de la relation 1.3.7, grâce à une de ces propriétés fondamentales. L'équation d'état se présente sous la forme simple suivante

$$P = \rho K_B T + (2/3)\,\Pi\, \rho^2 K_B T\, \sigma^3\, g(\sigma) \exp(\mathcal{U}(\sigma)/K_B T) \qquad (1.3.10)$$

Si on remplace maintenant la fonction de corrélation de paire g(R) par $C(R)$, au moyen de l'approximation de PY (rel.1.2.33), l'équation d'état de pression devient simplement une fonction du paramètre de remplissage η

$$[P/(\rho K_B T)]^{(P)} = (1 + 2\eta + 3\eta^2)(1 - \eta)^{-2} \qquad (1.3.11)$$

On peut aussi calculer l'équation d'état de compressibilité en intégrant la relation 1.3.8 qui, au préalable, doit être transformée sous la forme suivante, à l'aide de la relation 1.2.20 dans laquelle on a posé q = 0.

$$(\partial P/\partial \rho)/(K_B T) = 1 - \rho \int C(R)\, d\vec{R} \qquad (1.3.12)$$

On constate tout d'abord que la connaissance de la fonction de corrélation directe est suffisante pour calculer la compressibilité d'un fluide. En utilisant $C(R)$ des sphères dures (rel.1.2.33), on aboutit justement à la seconde équation d'état

$$[P/(\rho K_B T)]^{(c)} = (1 + \eta + \eta^2)(1 - \eta)^{-3} \qquad (1.3.13)$$

Les deux expressions de l'équation d'état sont différentes, mais ce n'est pas étonnant puisque l'équation de PY n'est pas une relation exacte mais une approximation.

Les propriétés thermodynamiques du système de sphères dures ont été calculées à la fois par les méthodes de simulation de Monte-Carlo (Rosenbluth et Rosenbluth 1954, Wood et Jacobson 1957, Rotenberg 1965) et par la dynamique moléculaire (Alder et Wainwright 1960). Les résultats de ces méthodes, qui coïncident parfaitement, constituent une "véritable expérience" à laquelle on peut comparer les théories analytiques.

En faisant un développement du viriel de l'équation d'état et en ajustant les coefficients sur les résultats de dynamique moléculaire, Carnahan et Starling (CS)(1969), ont obtenu une troi-

sième équation d'état, qui est une combinaison des deux premières et qui est sensiblement plus précise,

$$\left[P/(\rho K_B T)\right]^{(CS)} = (1/3)\left[2\,(P/\rho K_B T)^{(c)} + (P/\rho K_B T)^{(P)}\right] \quad (1.3.14)$$
$$= (1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)(1 - \eta)^{-3}$$

On a reporté, sur la figure 1.4, les résultats des trois équations d'état ainsi que ceux de dynamique moléculaire.

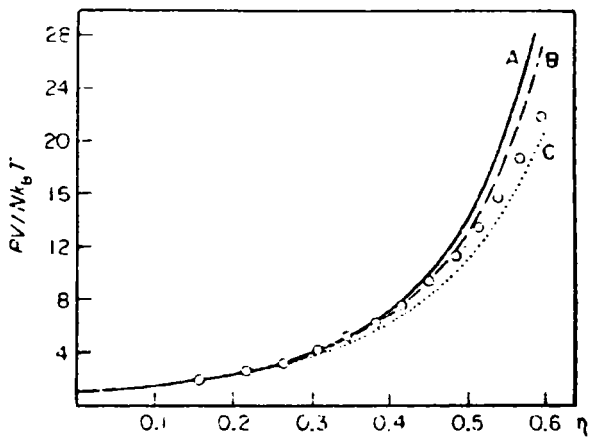


Fig.1.4 Représentation des équations d'état. La courbe A est relative à la compressibilité, la courbe B est de CS, la courbe C est relative à la pression et les points sont les résultats de DM (Alder et Wainwright 1960).

Pour $\eta < 0,5$, on peut noter que la courbe correspondant à l'équation de CS est indifférenciable de celle qui est donnée par les calculs de dynamique moléculaire.

1.3.3 LE MODELE DES SPHERES DURES ET LES METAUX LIQUIDES

Dans ce paragraphe, nous appliquons le modèle des sphères dures au calcul des principales propriétés thermodynamiques des liquides métalliques, après avoir selectionné la valeur correcte du paramètre de remplissage η. Comme cela a déjà été signalé, le modèle des HS décrit qualitativement la structure des liquides, de sorte qu'on peut choisir le paramètre de remplissage η par ajustement du facteur de structure expérimental. Il se trouve que η est envi-

ron de 0,45 pour la plupart des métaux, c'est donc la valeur que nous utiliserons par la suite. D'autre part, une étude approfondie de la dépendance du potentiel interionique avec la température montre que le diamètre de HS doit diminuer lorsque T augmente (Ashcroft et Langreth 1967). C'est pourquoi nous introduirons une dépendance en température du paramètre de remplissage, de l'ordre de $-2.10^{-4}K^{-1}$ pour les métaux alcalins et de $-0,5.10^{-4}K^{-1}$ pour les métaux de transition auxquels nous nous intéressons plus particulièrement.

Avec ces deux seules valeurs, qui sont des valeurs approximatives et qui devraient varier pour chaque corps, nous sommes en mesure d'évaluer un certain nombre de grandeurs thermodynamiques des liquides métalliques, en effectuant des opérations sur l'équation d'état. Pour ne pas alourdir l'exposé nous ne donnerons les résultats qu'avec l'équation de CS.

Par exemple, la dérivation de la relation 1.3.14, par rapport au volume, fournit la compressibilité isotherme

$$\chi_T^{(cs)} = -1/V(\partial V/\partial P)_T$$
$$= (1-\eta)^4(\rho K_B T)^{-1}\left[(1+2\eta)^2 + \eta^3(\eta-4)\right]^{-1} \qquad (1.3.15)$$

Les valeurs obtenues sont comparées aux résultats expérimentaux et reportées dans le tableau 1.1. On peut constater que l'accord est raisonnable, compte tenu des valeurs des paramètres de remplissage et de dépendance en énergie qui sont utilisées.

La dérivation de la relation 1.3.14, par rapport à la température, fournit le coefficient de pression isochore

$$\wp^{(cs)} = (\partial P/\partial T)_V = \rho K_B\left[(1+\eta+\eta^2-\eta^3)(1-\eta)^{-3}\right.$$
$$\left.+2(2+2\eta-\eta^2)(1-\eta)^{-4}\,T(\partial\eta/\partial T)_V\right] \qquad (1.3.16)$$

Les résultats sont donnés dans le tableau 1.1. Il sont également en bon accord avec l'expérience, mais si la dépendance en température du paramètre de remplissage était négligée cet accord serait détruit.

L'équation d'état du fluide de HS permet également de cal-

culer l'énergie libre de Helmholtz et de prédire l'entropie et la chaleur spécifique des liquides métalliques. En effet, la relation 1.3.1, dans laquelle on introduit la relation 1.2.5, fournit l'énergie libre sous la forme

$$F = F^{id} + F^{ex} \qquad (1.3.17)$$

Le premier terme qui représente l'énergie du gaz idéal, ne tient pas compte des interactions entre les particules

$$F^{id} = - K_B T \, Ln \left[V_N/(N! \Lambda^{3N}) \right] \qquad (1.3.18)$$

C'est cette contribution énergétique qui fournit l'équation d'état des gaz parfaits

$$p^{id} = -\left[\partial F^{id}/\partial V \right]_T = N K_B T / V \qquad (1.3.19)$$

Le second terme de la relation 1.3.17 provient des interactions entre les particules. Il constitue l'énergie d'excès et il s'exprime à l'aide de l'intégrale de configuration (rel.1.2.7). Mais il est également lié à la pression d'excés, qui correspond au terme complémentaire de la pression idéale dans l'équation d'état. Si l'on considère l'équation d'état de CS (rel.1.3.14), la pression d'excès à pour expression

$$p^{ex} = - \left[\partial F^{ex}/\partial V \right]_T = \rho K_B T \, 2\eta (2-\eta) (1-\eta)^{-3} \qquad (1.3.20)$$

A l'aide de l'équation d'état de CS, l'énergie libre de Helmholtz se présente en définitive sous la forme suivante

$$F/(N K_B T) = \left[-3 Ln \Lambda - 1 + Ln (N/V) + (4\eta - 3\eta^2)(1-\eta)^{-2} \right] \qquad (1.3.21)$$

Il est bien évident qu'en utilisant les équations d'état de pression ou de compressibilité nous aurions obtenu deux autres expressions de l'énergie libre, qui donnent des résultats assez voisins de celle de CS.

L'expression de l'entropie d'un système de sphères dures, relative à l'équation de CS, s'obtient à partir de la dérivée de

l'énergie libre d'Helmholtz par rapport à la température, à volume constant

$$S = -(\partial F/\partial T)_V = N K_B \left[\mathrm{Ln}\,(\Lambda^3/\rho) + 5/2 + \eta\,(3\eta-4)(1-\eta)^{-2} - 2\,(2-\eta)(1-\eta)^{-3}\,T(\partial\eta/\partial T)_V\right] \qquad (1.3.22)$$

La dépendance en température de l'énergie libre apparait explicite-

métal	S(th)	S(exp)	Cv(th)	Cv(exp)	χ_T(th)	χ_T(exp)	$\wp$(th)	$\wp$(exp)
Li	4.9	--	2.12	--	100.8	100	4.77	--
Na	7.3	7.7	3.18	3.4	223.9	186	1.24	1.30
K	8.7	9.1	3.07	3.5	469.0	382	0.74	0.760
Rb	10.1	10.2	2.98	3.4	608.6	493	0.67	0.69
Cs	10.98	11.1	2.94	--	802.6	688	0.54	0.57
Mn	9.75	12.05	3.21	4.56	20.8	17.8	4.34	9.61
Fe	9.60	12.11	3.42	4.38	14.7	10.9	4.24	12.48
Co	9.64	12.08	3.39	4.00	14.5	9.7	4.55	15.05
Ni	9.63	11.69	3.36	4.46	14.6	10.3	4.73	15.73

Tab.1.1 Comparaison des principales grandeurs thermodynamiques de certains métaux liquides avec les valeurs expérimentales, à la fusion. L'entropie et la chaleur massique sont en unités de NK_B, la compressibilité est en 10^{12} Pa et le coefficient de pression en MPa. (η = 0,45 et $(\partial\eta/\partial T) = -2.10^{-4}\,K^{-1}$ et $-0,5.10^{-4}\,K^{-1}$ pour les alcalins et les métaux de transition). Pour les alcalins, les valeurs expérimentales sont de Webber et Stephens (1968), et pour les métaux de transition, elles sont d'Itami et Shimoji (1984).

ment dans la longueur d'onde de de Broglie et implicitement dans le paramètre de remplissage (Hasegawa 1972). Les resultats sont reportés dans le tableau 1.1 et comparés à l'expérience. En dépit de sa simplicité, il apparait ici encore que le modèle des sphères dures fournit des résultats satisfaisants.

Avec l'entropie nous pouvons également calculer la chaleur massique à volume constant, au moyen de la relation suivante

$$C_V = T\,(\partial S/\partial T)_V = NK_B\,\left[3/2 - T\,4(\eta-2)\,(1-\eta)^{-3}\,(\partial\eta/\partial T) - 2(5-2\eta)\,(1-\eta)^{-4}\,T^2(\partial\eta/\partial T)^2\right] \qquad (1.3.23)$$

Pour estimer les valeurs de C_V des métaux liquides nous avons négligé le terme $\partial^2\eta/\partial T^2$ puisque $\partial\eta/\partial T$ reste à peu près constant. Les valeurs obtenues de cette manière sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau 1.1. Il s'avère que l'accord est bon, bien que la contribution électronique ait été négligée.

Comme nous allons le voir maintenant, une étude analogue des propriétés thermodynamiques par le modèle d'OCP est possible lorsqu'on dispose d'une forme analytique de l'énergie interne d'excès ajustée sur les résultats de MC ou de DM.

1.3.4 ENERGIE LIBRE DU PLASMA A UN COMPOSANT

Ce sont les résultats du facteur de structure a(q) et de la fonction de distribution de paire g(R), fournis par les calculs de simulation de MC et de DM, sous forme tabulée, qui vont nous permettre de calculer l'énergie interne puis l'énergie libre de l'OCP, pour différentes valeurs du paramètre Γ. En effet, nous pouvons écrire l'énergie interne de l'OCP, au moyen de la relation 1.3.5, sous la forme suivante

$$U = (3/2)\,NK_BT + \Delta U^{OCP} \qquad (1.3.24)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique du système de N particules, et le second terme est l'énergie d'excés qui dépend

des positions respectives des particules et de leurs interactions. Ce terme s'obtient au moyen de g(R) où de a(q) par l'une des relations suivantes

$$\Delta U^{ocp}/(NK_BT) = \rho/(2K_BT) \int \overrightarrow{dR}\, Z^2e^2/R \left[g^{ocp}(R,\Gamma) - 1\right] \qquad (1.3.25)$$

$$= 1/(4\Pi^2K_BT) \int \overrightarrow{dq}\, Z^2e^2/q^2 \left[a^{ocp}(q,\Gamma)-1\right]$$

En lissant les points représentatifs de l'énergie interne d'excès en fonction du paramètre Γ, De Witt (1976) a trouvé que l'expression empirique ajustant le mieux ces points était de la forme

$$\Delta U^{ocp}/(NK_BT) = a\Gamma + b\Gamma^s + c \qquad (1.3.26)$$

où les paramètres ont les valeurs suivantes

a = - 0,8966; b = 0,874; c = - 0,568; s = 0,25

Il semblerait que la valeur s = 0,25 ne soit pas fortuite mais qu'elle soit liée à un mécanisme particulier gouvernant l'énergie thermique de l'OCP.

Un peu plus tard, Slattery et al (1980) ont proposés une expression sensiblement plus précise

$$\Delta U^{ocp}/(NK_BT) = a\Gamma + b\Gamma^{1/4} + c\Gamma^{-1/4} + d \qquad (1.3.27)$$

où les paramètres ont d'autres valeurs

a = - 0,89752; b = 0,94544; c = 0,17954; d = - 0,80049

Enfin, Slattery et al (1982) ont encore amélioré la forme analytique et la précision de l'énergie d'excés en étudiant l'influence du nombre de particules N dans les calculs de simulation.

$$\Delta U^{ocp}/(NK_BT) = a\Gamma + b\Gamma^{1/4} + c\Gamma^{-1/4} + d + e\,(\Gamma/N) \qquad (1.3.28)$$

avec comme nouveaux paramètres

a = - 0,897744; b = 0,95043; c = 0,18956; d = - 0,81487; e = 0,009656

En particulier, ces auteurs ont montré que l'énergie thermique est trés stable avec un grand nombre de particules (N =1024), alors qu'elle présente une anomalie au voisinage de Γ = 150, avec 128 particules.

De manière analogue, il est possible de calculer l'énergie d'excés de l'OCP solide, et de trouver la transition solide-liquide à l'intersection des deux courbes ; d'aprés ces derniers auteurs, qui ont fait cristalliser le solide dans la structure cubique centrée, la transition a lieu à la valeur Γ = 178 ± 1.

Il est possible, maintenant, de calculer l'énergie libre de Helmholtz de l'OCP, à partir de l'expression de l'énergie interne d'excès (Ichimaru 1982), par la relation suivante

$$\Delta F^{ocp}/(NK_BT) = \int_0^{\Gamma} \Delta U^{ocp}/(NK_BT)d\Gamma'/\Gamma'$$
$$= f(\Gamma_1) + \int_{\Gamma_1}^{\Gamma} \Delta U^{ocp}/(NK_BT)d\Gamma'/\Gamma' \qquad (1.3.29)$$

avec

$$f(\Gamma_1) = \Delta F(\Gamma_1)/(NK_BT) = \int_0^1 \Delta U^{ocp}/(NK_BT)\ d\Gamma'/\Gamma'$$

où $\Delta F(\Gamma_1)$ est un terme constant qui provient de l'intégration de l'énergie interne entre les bornes 0 et 1. Les calculs de simulation manquant de précision aux très petites valeurs de Γ, on utilise généralement la formule de l'énergie interne d'Abe (1959) qui est exacte aux très faibles valeurs de Γ et dont la forme est

$$\Delta U^{Abe}/(NK_BT) = -1/2\ \sqrt{3}\Gamma^{3/2} - \Gamma^3\,(9/8\ \mathrm{Ln}3 + 3/2\ \wp' - 1) - 9/8\ \Gamma^3\ \mathrm{Ln}\Gamma \qquad (1.3.30)$$

où $\wp'$ est la constante d'Euler. Ainsi le terme constant $\Delta F(\Gamma_1)/NK_BT$ est égal à (- 0,4363)(Slattery et al 1982). Il est clair que l'on peut effectuer les calculs avec l'une des trois expressions de l'énergie interne définies antérieurement. A l'aide de la relation

1.3.28 qui est la plus précise actuellement, l'énergie libre d'excés s'écrit

$$\Delta F^{ocp}/(NK_BT) = a\Gamma + 4\,(b\Gamma^{1/4} - c\Gamma^{-1/4}) + d\,\mathrm{Ln}\Gamma - (a + 4\,(b-c)) - 0.4363 \qquad (1.3.31)$$

où les paramètres ont les valeurs suivantes

a = - 0,897744; b = 0,95043; c = 0,18956; d = - 0,81487

Pour obtenir l'énergie libre totale, on doit ajouter le terme relatif au gaz idéal, fourni par la relation 1.3.18. Si on le désire, on peut transformer cette relation en fonction du paramètre de plasma, sous la forme simple

$$F^{id}/(NK_BT) = -3\,\mathrm{Ln}\Gamma + (3/2)\,\mathrm{Ln}\left[(h^2K_BT)/(Z^4e^4M)\right] + 0.3244 \qquad (1.3.32)$$

Il existe plusieurs expressions de l'énergie libre de Helmholtz d'un plasma à un composant liquide, déduites des différentes formes de l'énergie interne, mais la plus précise actuellement est celle de Slattery et al (1982),

$$F^{ocp}/(NK_BT) = F^{id}/(NK_BT) + a\Gamma + 4\,(b\Gamma^{1/4} - c\Gamma^{-1/4}) + d\,\mathrm{Ln}\Gamma - (a + 4\,(b-c)) - 0.4363 \qquad (1.3.33)$$

où les paramètres ont déjà été définis précédemment.

1.3.5 DIVERSES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DU PLASMA A UN COMPOSANT

Disposant d'une forme analytique de l'énergie libre, nous pouvons, à présent, étudier quelques propriétés importantes de l'OCP, comme cela a été fait dans le paragraphe 1.3.3 pour le modèle des HS. Les formules classiques de thermodynamique, rencontrées dans ce paragraphe, restent valables quel que soit le système de référence utilisé. Dans la suite, nous donnerons uniquement les résultats les plus récents issus de l'expression de l'énergie libre de Slattery et al (1982).

L'entropie de l'OCP s'obtient aisément en fonction de l'énergie interne et de l'énergie libre

$$S^{ocp}/(NK_B) = U^{ocp}/(NK_BT) - F^{ocp}/(NK_BT) = 3/2 - F^{id}/(NK_BT) + \Delta U^{ocp}/(NK_BT) - \Delta F^{ocp}/(NK_BT) \quad (1.3.34)$$

Les deux premiers termes du dernier membre correspondent à l'entropie du gaz idéal qui découle de la relation 1.3.18, tandis que les deux termes suivants constituent l'entropie d'excés,

$$\Delta S^{ocp}/(NK_B) = -3b\Gamma^{1/4} + 5c\Gamma^{-1/4} - d\mathrm{Ln}\Gamma + (a + 4(b-c) + d) + 0.4363 \quad (1.3.35)$$

où les paramètres ont déjà été définis précédemment.

Les résultats de l'entropie de l'OCP peuvent être utilisés pour calculer celle des métaux liquides, à condition de choisir une valeur correcte du paramètre de plasma. Les valeurs courantes de Γ, qui sont justifiées par les calculs de minimisation de l'énergie, sont comprises dans les intervalles [125-160] pour les alcalins (Ono et Yokoyama 1984), [100-120] pour les métaux de transition et [85-110] pour les terres rares. Nous avons reporté quelques résultats, dans le tableau 1.2, en utilisant une valeur moyenne de Γ. L'entropie expérimentale est reproduite très correctement bien que la contribution électronique ait été négligée.

Nous pouvons également déduire la chaleur massique à volume constant, à partir de l'expression de l'entropie,

$$C_v^{ocp} = T(\partial S^{id}/\partial T)_v + T(\partial\Delta S^{ocp}/\partial T)_v = C_v^{id} + \Delta C_v^{ocp} \quad (1.3.36)$$

La chaleur massique, à volume constant, du gaz idéal est égale à $3NK_B/2$, et la chaleur massique d'excès, issue de l'expression de l'énergie libre de Slattery et al (1982), est

$$C_v^{ocp}/(NK_B) = 3/2 + (3/4)b\Gamma^{1/4} + (5/4)c\Gamma^{-1/4} + d \quad (1.3.37)$$

Les paramètres sont identiques à ceux de la relation 1.3.33, et cette formule a été utilisée pour évaluer C_v des métaux liquides.

Les résultats, portés dans le tableau 1.2, sont en moins bon accord avec l'expérience que ceux de l'entropie.

Pour obtenir la compressibilité isotherme et le coefficient de pression à volume constant, on a besoin de l'équation d'état de l'OCP, qui se déduit aisément de l'énergie libre par la relation

$$p^{ocp} = -(\partial F^{ocp}/\partial V)_T = p^{id} + p^{ex} \qquad (1.3.38)$$

Le terme relatif au gaz idéal a déjà été donné par la relation 1.3.19, quant à la pression d'excés, elle est fournie par la dérivée de l'énergie libre par rapport au volume. Sans oublier que le paramètre de plasma est fonction du volume, on aboutit à une équation d'état de l'OCP, issue de l'expression de Slattery et al, sous la forme

$$p^{ocp} = NK_BT/V\,[1 + a\,\Gamma/3 + 1/3\,(b\Gamma^{1/4} + c\Gamma^{-1/4}) \quad + d/3] \qquad (1.3.39)$$

où les paramètres ont déjà été définis.

La compressibilité isotherme découle de l'équation d'état par la formule classique

$$\chi_V^{-1} = -V(\partial P/\partial V)_T = -V\,(\partial p^{ocp}/\partial \Gamma)_T\,(-\Gamma/3V) \qquad (1.3.40)$$

de sorte que la relation finale, provenant de l'expression de Slattery et al, est

$$\chi_V^{-1} = NK_BT/V\,[1+(4/9)a\Gamma + (13/36)b\Gamma^{1/4} + (11/36)c\Gamma^{-1/4} + d/3] \qquad (1.3.41)$$

Les paramètres sont toujours les mêmes. On reconnait, dans le premier terme du deuxième membre, la compressibilité isotherme relative au gaz idéal. On s'aperçoit que la compressibilité isotherme de l'OCP, contairement à celle des HS, est toujours négative pour les valeurs courantes du paramètre de plasma. Elle ne permet

métal	S (th)	S (exp)	Cv (th)	Cv(exp)	
Li	3.89	--	3.21	--	
Na	8.48	7.7	3.21	3.4	Γ
K	8.77	9.1	3.21	3.5	= 140
Rb	8.51	10.2	3.21	3.4	
Cs	8.37	11.1	3.21	--	
Mn	8.82	12.05	3.07	4.56	
Fe	8.94	12.11	3.07	4.38	Γ
Co	8.95	12.08	3.07	4.00	= 110
Ni	8.90	11.69	3.07	3.36	
La	10.91	13.0	3.02	3.5	
Ce	10.67	14.4	3.02	3.6	Γ
Pr	10.85	15.5	3.02	3.4	= 100
Nd	11.00	15.7	3.02	3.5	

Tab.1.2 Résultats de l'entropie et de la chaleur massique en unités NK_B, obtenus avec le modèle de plasma à un composant. Les valeurs expérimentales sont tirées du livre de Shimoji (1977) et de l'article d'Itami et Shimoji (1984).

donc pas d'évaluer celle des métaux liquides, à moins d'ajouter les termes de compressibilité qui proviennent du gaz d'électrons. S'il n'en est pas ainsi avec le modèle des HS, c'est que les contributions dues aux interactions électron électron et électron ion sont sensiblement égales et se compensent.

Déterminons enfin le coefficient de pression à volume constant

$$\wp_V^{ocp} = (\partial p^{ocp}/\partial T)_V = (\partial p^{ocp}/\partial T)_V + (\partial p^{ocp}/\partial \Gamma)_V \ (\partial \Gamma/\partial T)_V \qquad (1.3.42)$$

La forme finale de cette quantité, avec l'expression de Slattery et al, est

$$\wp_V^{ocp} = NK_B/V \left[1 + (b/4)\,\Gamma^{1/4} + (5/12)\,c\Gamma^{-1/4} + d/3 \right] \qquad (1.3.43)$$

Comme pour la compressibilité isotherme, il n'est pas question d'utiliser le coefficient de pression de l'OCP pour évaluer celui des métaux liquides. Les résultats sont sous-estimés par un facteur 4, car la contribution des électrons n'est pas prise en compte, et l'accord avec l'expérience ne peut être réalisé que si des calculs complets sont effectués par la méthode variationnelle.

1.4 EXPRESSION ANALYTIQUE DU FACTEUR DE STRUCTURE DE L'OCP

1.4.1 L'APPROXIMATION HNC POUR LE PLASMA A UN COMPOSANT

Nous savons que les résultats des calculs de simulation de Monte-Carlo sont les seuls résultats exacts du système de plasma à un composant fortement couplé. Cependant, la théorie de l'état liquide, avec la résolution des équations intégrales, a toujours attiré les spécialistes car elle peut être développée sous forme analytique et, de ce fait, elle permet de réduire considérablement les calculs numériques.

L'équation de Percus Yevick a tout d'abord été utilisée pour étudier les systèmes en interaction avec des potentiels de Coulomb, mais elle donne des résultats inexacts pour les grandes valeurs de Γ (Springer et al 1973). Par contre, l'équation de la chaine hyper-réticulée (HNC) qui a été utilisée ensuite, fournit des résultats remarquablement bons pour l'OCP, dans un intervalle de Γ variant de 20 à 7000 (Ng 1974). Bien que la valeur $\Gamma = 7000$ ne soit pas une situation physique concevable, elle a le mérite de fournir une expression de l'énergie interne d'excès à mieux que 1% de celle de Monte-Carlo, sur un domaine de Γ très étendu. Cette quantité a été ajustée par l'expression suivante (DeWitt 1976)

$$\left[\Delta U/(NK_B T)\right]^{ocp}_{HNC} = a\Gamma + b\Gamma^{1/2} + c\,\mathrm{Ln}\Gamma + d \qquad (1.4.1)$$

avec a = - 0,90047 ; b = 0,26883 ; c = 0,0720 ; d = 0,0538

La raison du bon accord entre les résultats de l'équation HNC et de Monte-Carlo vient de ce que le premier terme de la relation 1.4.1 est très proche de la valeur de l'énergie statique de Madelung. Néanmoins cette expression est dominée par un terme en $\Gamma^{1/2}$ alors que le terme exact est en $\Gamma^{1/4}$

Pour comprendre facilement ce qu'est l'équation HNC, on doit exprimer la fonction de distribution de paire sous la forme suivante (Ichimaru 1982)

$$g(R) = \exp\left[-(U(R)/(K_B T) + h(R) - C(R) + B(R)\right] \qquad (1.4.2)$$

dans laquelle u(R) représente le potentiel interparticulaire, h(R) et C(R) sont respectivement les fonctions de corrélation totale et directe, et B(R) est la fonction bridge, i.e. une fonction de toutes les liaisons dans le développement en diagrammes. Les fonctions C(R) et h(R) sont liées par la relation 1.2.19 d'Ornstein Zernike. Dans l'approximation HNC on pose B(R) = 0, de sorte qu'avec l'OCP, pour lequel le potentiel u(R) est égal à $(Ze)^2/R$, les deux relations 1.4.1 et 1.4.2 constituent deux équations fermées résolubles.

Rosenfeld et Ashcroft (1979) ont proposé une méthode pour inclure le terme B(R), dans laquelle ils suggèrent que la fonction bridge B(R) possède une forme universelle pour tous les potentiels interparticulaires. Après avoir choisi le potentiel de sphères dures pour lequel B(R) est relativement facile à calculer, il devient alors possible d'appliquer l'équation HNC modifiée à n'importe quel autre potentiel. Ce calcul a été entrepris par Rogers et al (1983) pour déterminer le facteur de structure de l'OCP. Les résultats qui ont été tabulés pour des Γ variant de 0,1 à 180 sont en excellent accord avec ceux de Monte-Carlo, et ils constituent à ce jour les seuls résultats complets de a(q) qui puissent être facilement utilisables. Mais de tels tableaux de nombres ne sont pas agréables à manipuler, c'est pourquoi il est très important de disposer d'une expression analytique du facteur de structure.

Quelques essais ont été faits dans cette voie mais ils ne sont pas concluants, car les oscillations de a(q) sont trop amorties (Baus et Hansen 1979) ou bien les calculs sont extrêmement complexes (Chaturvedi et al 1981). Dans les paragraphes suivants, nous proposons une expression, très simple, de a(q) pour l'OCP qui est basée sur une analyse des résultats de Rogers et al (1983).

1.4.2 ANALYSE DES RESULTATS DE a(q) DE L'OCP

A partir des résultats du facteur de structure, tabulés par Rogers et al (1983), nous avons tout d'abord calculé les tables correspondantes de la fonction de corrélation de paire g(R) et de la fonction de corrélation directe c(R).

$$g(R) = 1 + (2\Pi)^{-3} \int \left[a(q) - 1\right] \exp(-i\vec{q}\vec{R})\, d\vec{q} \qquad (1.4.3)$$

$$C(R) = [(2\Pi)^3 \rho]^{-1} \int \left[(a(q) - 1)/a(q)\right] \exp(-i\vec{q}\vec{R})\, d\vec{q}$$

Puisque la fonction g(R) est une mesure de la corrélation spatiale entre deux particules, le potentiel de force moyenne w(R)

peut être défini par la relation suivante

$$g(R) = \exp\left[-w(R)/K_B T\right] \qquad (1.4.4)$$

Dans un plasma faiblement couplé, le potentiel de force moyenne peut être assimilé au potentiel de Coulomb $(Ze)^2/R$, mais dans un plasma fortement couplé, il en dévie sensiblement à cause des effets des corrélations entre particules. L'écart entre le potentiel de Coulomb et le potentiel de force moyenne, dans un plasma fortement couplé, constitue le potentiel d'écran

$$H(R) = (Ze)^2/R - w(R) \qquad (1.4.5)$$

En substituant la relation 1.4.4 dans la relation 1.4.5, on peut calculer le potentiel d'écran H(R) sur la base des résultats de l'approximation HNC modifiée. La figure 1.5, représentant le potentiel d'écran en fonction de la distance, révèle un caractère intéressant qui avait déjà été découvert par DeWitt et al (1973) dans

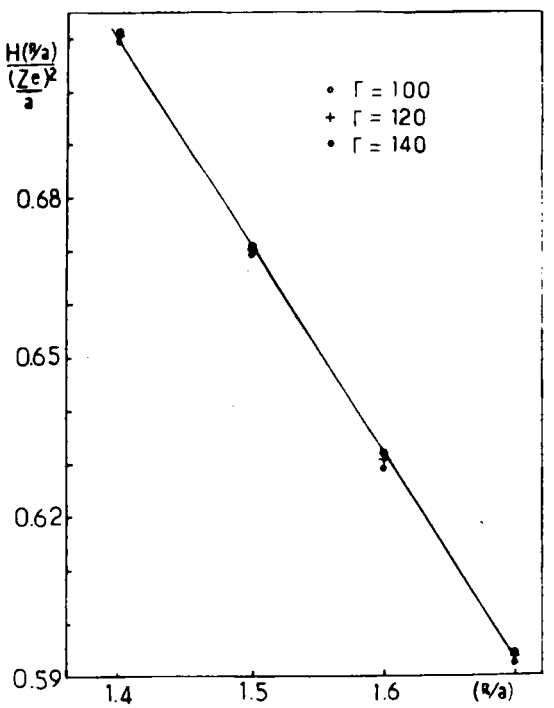


Fig.1.5 Variation du potentiel d'écran en fonction de la distance.

leur analyse des résultats de Monte-Carlo, à savoir un comportement linéaire de la forme

$$H(R) = (Ze)^2/a \left[c_0 - c_1 (R/a)\right] \qquad (1.4.6)$$

où a est le rayon de la sphère ionique donné par la relation 1.2.39. Pour déterminer les coefficients de cette droite, on peut imposer au potentiel de force moyenne w(R) de satisfaire aux conditions suivantes

$$w(d) = 0 \qquad dw/d(R) \Big]_{R=d} = 0 \qquad (1.4.7)$$

Ceci signifie que le potentiel électrostatique d'une particule est totalement écranté à la distance R = d, correspondant à peu près à la distance entre plus proches voisins. En utilisant les relations 1.4.6 et 1.4.7, on aboutit aux expressions des coefficients

$$c_0 = 2r_s/d \qquad \text{et} \qquad c_1 = (c_0/2)^2 \qquad (1.4.8)$$

Leur évaluation pour un réseau cubique conduit à c_0 = 1,241 et c_1 = 0,385 (Ichimaru 1982), ce qui est très proche des valeurs que nous avons obtenues en exploitant la figure 1.5. Les valeurs des coefficients (c_0 = 1,252 et c_1 = 0,387) sont très faiblement liées à la position et à la hauteur du pic principal de g(R), mais sont quasiment indépendantes du paramètre Γ.

Dans le but de trouver une expression analytique du facteur de structure de l'OCP, nous avons également tracé les courbes de $C(R)$, pour plusieurs valeurs de Γ. Ces courbes ont été reportées, sur la figure 1.6, en coordonnées réduites. Il se trouve que la fonction de corrélation directe $C(R)$ qui varie assez peu avec le paramètre Γ, se divise en trois parties. Dans la première, qui s'étend à peu près jusqu'à x = 0,5, $C(R)$ présente une variation parabolique, dans la seconde région située sensiblement entre 0,5 et 1,5, la variation de $C(R)$ est linéaire et, dans la troisième, c(R) suit une loi hyperbolique caractéristique du potentiel de Cou-

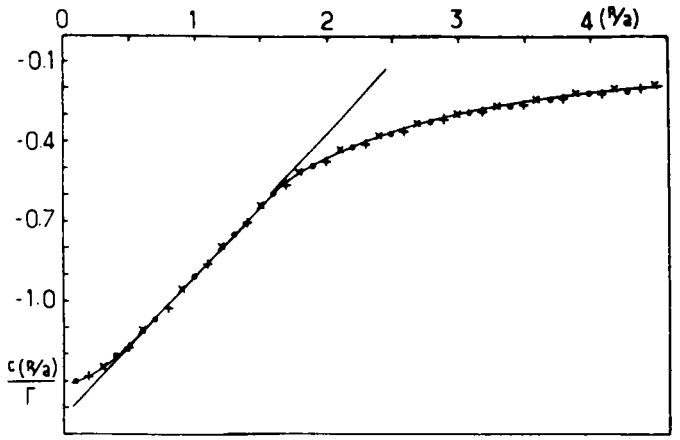


Fig.1.6 Représentation de la fonction de corrélation directe, en coordonnées réduites, pour trois valeurs du paramètre de plasma (Γ = 120, o ; Γ = 140, + ; Γ = 160, x).

lomb. C'est pourquoi nous avons modélisé la fonction de corrélation directe de la façon suivante

$$
\begin{aligned}
C^{I}(x) &= -\Gamma(C - Dx^2) && 0 < x < \alpha_1 \\
C^{II}(x) &= -\Gamma(A - Bx) && \alpha_1 < x < \alpha_2 \\
C^{III}(x) &= -\Gamma(1 + \lambda)/x && \alpha_2 < x
\end{aligned}
\qquad (1.4.9)
$$

où nous avons 7 paramètres à déterminer.

1.4.3 EXPRESSION ANALYTIQUE DE a(q)

Afin de réduire le nombre de paramètres de 7 à 3, nous avons utilisé la condition de continuité des trois portions de courbe, ainsi que de leurs dérivées, à l'endroit de leur raccordement. Avec ces conditions on aboutit aux quatre équations suivantes

$$
\begin{aligned}
& C - D\alpha_1^2 = A - B\alpha_1 \\
& 2D\alpha_1 = B \\
& A - B\alpha_2 = (1 + \lambda)/\alpha_2 \\
& B = (1 + \lambda)/\alpha_2^2
\end{aligned}
\qquad (1.4.10)
$$

qui permettent d'exprimer les inconnues A, B, C et D en fonction des trois paramètres α_1, α_2 et λ, soit :

$$A = \frac{2(1+\lambda)}{\alpha_2} \; ; \; B = \frac{(1+\lambda)}{\alpha_2^2} \; ; \; C = \frac{2(1+\lambda)}{\alpha_2} - \frac{(1+\lambda)\alpha_1}{2\alpha_2^2} \; ; \; D = \frac{(1+\lambda)}{2\alpha_1\alpha_2^2} \qquad (1.4.11)$$

Nous pouvons, à présent, calculer la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe définie par la relation 1.4.9. C'est la somme des trois fonctions partielles

$$C^{I}(q) = -4\Pi\Gamma \int_0^{\alpha_1 a} R^2 \left[C - D(R/a)^2\right] \sin qR/(qR)\, dR$$

$$= 4\Pi\Gamma a/q^2 \left\{ \sin qa\alpha_1 \left[3D\alpha_1^2/qa - C/qa - 6D/(qa)^3\right] + \cos qa\alpha_1 \left[C\alpha_1 - D\alpha_1^3 + 6D\alpha_1/(qa)^2\right] \right\}$$

$$C^{II}(q) = -4\Pi\Gamma \int_{\alpha_1 a}^{\alpha_2 a} R^2 \left[A - B(R/a)\right] \sin qR/(qR)\, dR$$

$$= 4\Pi\Gamma a/q^2 \left\{ \sin qa\alpha_1 \left[A/qa - 2B\alpha_1/qa\right] + \cos qa\alpha_1 \left[-A\alpha_1 + \alpha_1^2 B - 2B/(qa)^2\right] \right.$$

$$\left. + \sin qa\alpha_2 \left[-A/qa + 2B\alpha_2/qa\right] + \cos qa\alpha_2 \left[A\alpha_2 - B\alpha_2^2 + 2B/(qa)^2\right] \right\}$$

$$C^{III}(q) = -4\Pi\Gamma a(1+\lambda) \int_{\alpha_2}^{\infty} (R^2/R) \sin qR/qR\, dR$$

$$= -4\Pi\Gamma a(1+\lambda)/q^2 \cos qa\alpha_2 \qquad (1.4.12)$$

Après simplification, la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe se réduit à

$$\rho\, C(q) = 3\Gamma(1+\lambda)\left[(qa)^4 \alpha_2^2\right]^{-1} \left[\cos qa\alpha_1 + 2\cos qa\alpha_2 - 3\sin qa\alpha_1/qa\alpha_1\right] \qquad (1.4.13)$$

et, compte tenu de la relation 1.2.29, l'expression analytique du facteur de structure est

$$a(q,\Gamma) = \left[1 - 3\Gamma(1+\lambda)\alpha_2^2/X_2^4 (\cos X_1 + 2\cos X_2 - 3\sin X_1/X_1)\right]^{-1} \qquad (1.4.14)$$

où $X_1 = qa\,\alpha_1$ et $X_2 = qa\,\alpha_2$

Si nous désirons que cette expression soit facilement utilisable nous devons choisir les trois paramètres restants. En ce qui concerne le paramètre λ, il est intimement lié à la fonction bridge B(R). En effet, en posant $B(R) = -\lambda\Gamma/x$ comme l'a suggèré Ng (1974), et en substituant sa valeur dans la relation 1.4.2, nous obtenons l'expression

$$g(R) = \exp\left[-(1+\lambda)\Gamma/x + h(R) - C(R)\right] \qquad (1.4.15)$$

qui est équivalente à l'approximation HNC pour un système en interaction avec un potentiel de la forme $(1+\lambda)\Gamma/x$. La valeur de que nous avons sélectionnée est celle qui a été fournie par Ng, soit

$$\lambda = 0.6 \text{ erf } (0.024\,\Gamma) \qquad (1.4.16)$$

Quant aux paramètres α_1 et α_2, ils ont été déterminés par ajustement des valeurs tabulées du facteur de structure de Rogers et al (1983), avec l'expression analytique de la relation 1.4.14. Il se trouve que α_2, qui est surtout lié à la position des pics successifs du facteur de structure, doit très peu varier. La figure 1.7

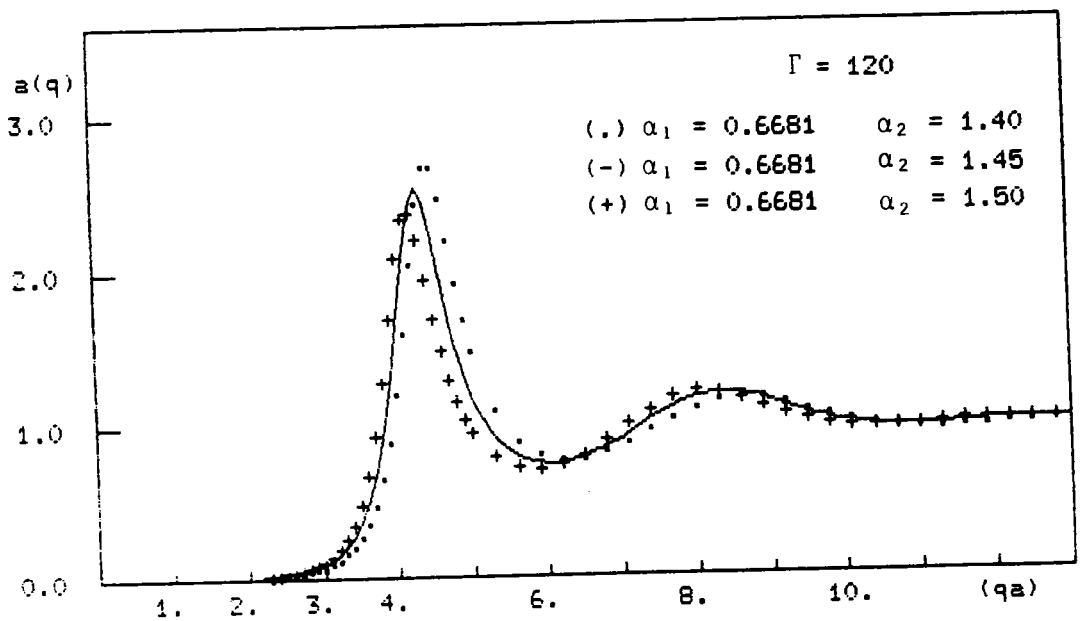


Fig.1.7 Rôle du paramètre α_2 sur la courbe de a(q).

montre la modification des oscillations de la courbe a(q), lorsque α_2 varie. A cause de la grande stabilité de la position du premier maximum de a(q), la meilleure valeur de α_2 est 1,45.

Le paramètre α_1, quant à lui, influe essentiellement sur l'amplitude du pic principal de a(q). Sur la figure 1.8 nous avons montré l'influence de α_1 sur le facteur de structure ; nous voyons que l'amplitude du premier pic augmente avec α_1. Les meilleures valeurs de α_1 , obtenues par ajustement des valeurs tabulées de a(q) sur l'intervalle $100 < \Gamma < 170$, ont été lissées, à l'aide des polynômes de Tchébychev, par l'expression

$$\alpha_1 = 0{,}049.10^{-4}\,\Gamma^2 - 0{,}239.10^{-2}\,\Gamma + 0{,}884 \qquad (1.4.17)$$

On peut également fournir la loi de variation de α_1 au moyen de la fonction puissance

$$\alpha_1 = 1{,}86032\,\Gamma^{-0.21396} \qquad (1.4.18)$$

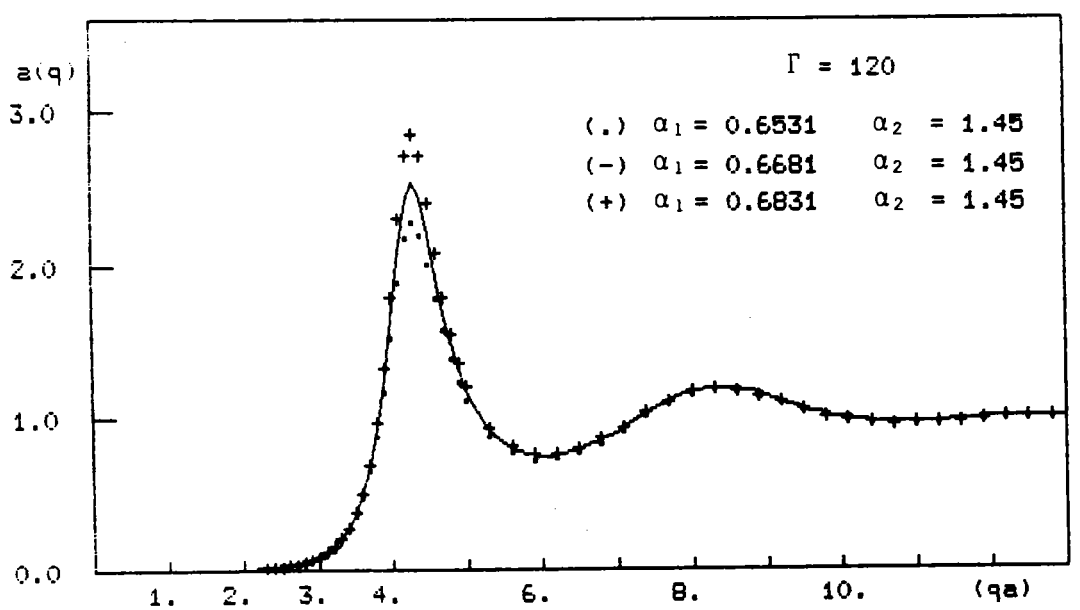


Fig.1.8 Rôle du paramètre α_1 sur la courbe a(q).

La figure 1.8 indique clairement le rôle joué par la partie purement parabolique de la fonction de corrélation directe. Etant donné que la branche hyperbolique et la partie linéaire ne sont pas modifiées lorsque α_1 varie, c'est l'augmentation, en valeur absolue, de c(R), corrélative à une diminution de α_1, qui induit une réduction de l'amplitude du pic principal de a(q).

Nous avons représenté, sur la figure 1.9, le facteur de structure pour différentes valeurs de α_1 et de α_2, en maintenant c(0) constant à l'aide des relations 1.4.11. Lorsque les limites α_1 et α_2 se rapprochent, toute la courbe de a(q) est affectée, avec principalement une augmentation de la hauteur du pic principal et un déplacement des oscillations vers les grandes distances. Après élimination complète de la partie linéaire de c(R), quand α_1 devient égal à α_2, on aboutit à une divergence du pic principal qui est due à une description non physique du modèle. Ceci montre l'importance de la forme de la fonction de corrélation directe dans la région des distances intermédiaires.

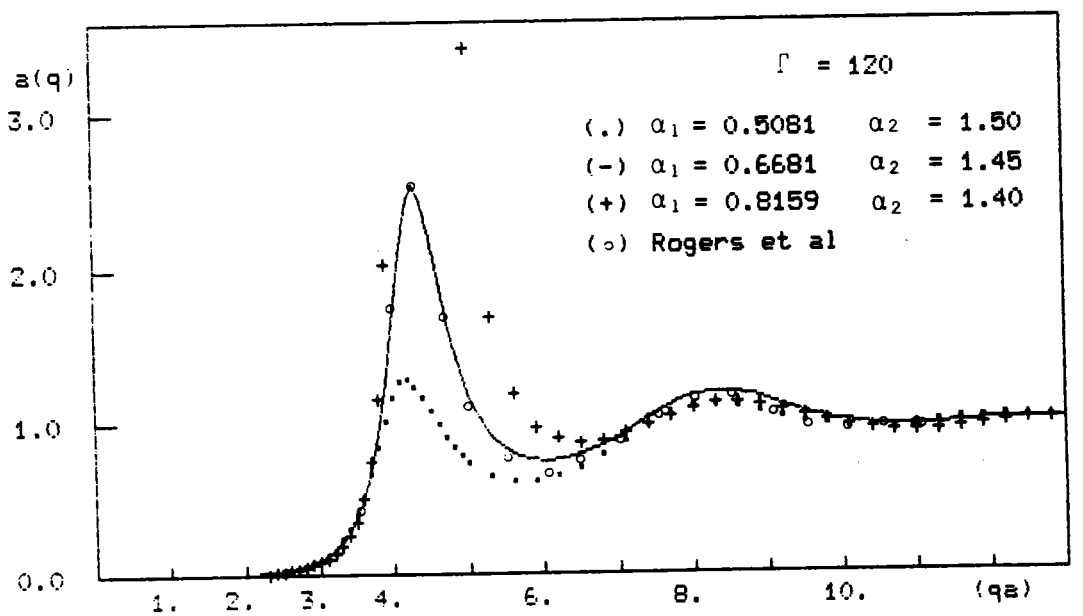
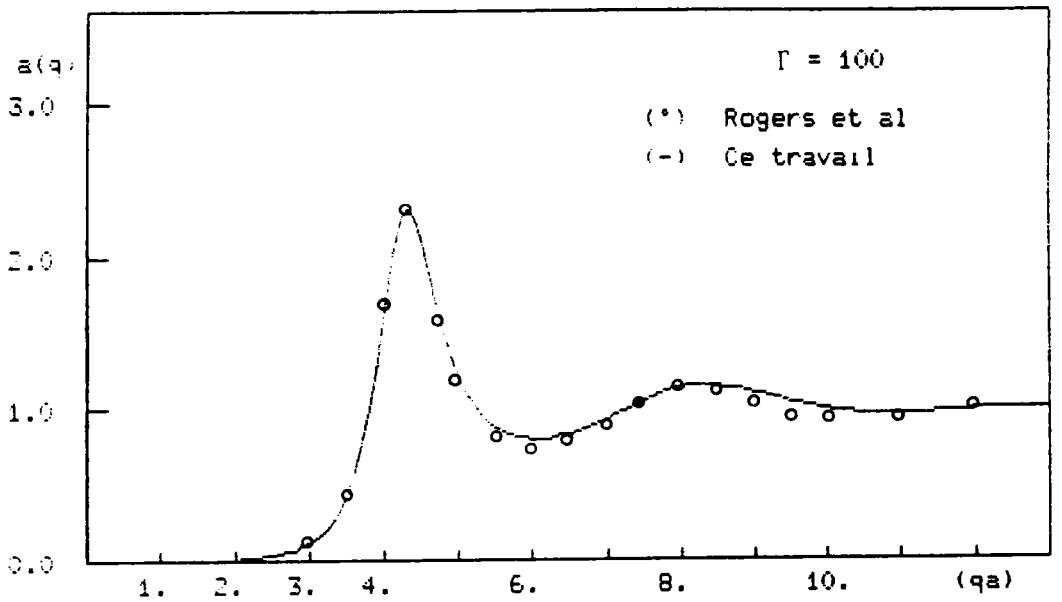


Fig.1.9 Influence de la partie linéaire de c(R) sur le facteur de structure.

A titre de comparaison, nous avons représenté sur les figures 1.10 et 1.11, à côté des résultats de Rogers et al (1983), les courbes du facteur de structure que nous avons obtenues pour quatre valeurs de Γ. Un écart entre ces résultats est encore visible à partir du second pic, mais une nette amélioration est apportée par rapport à ceux de Baus et Hansen (1979).



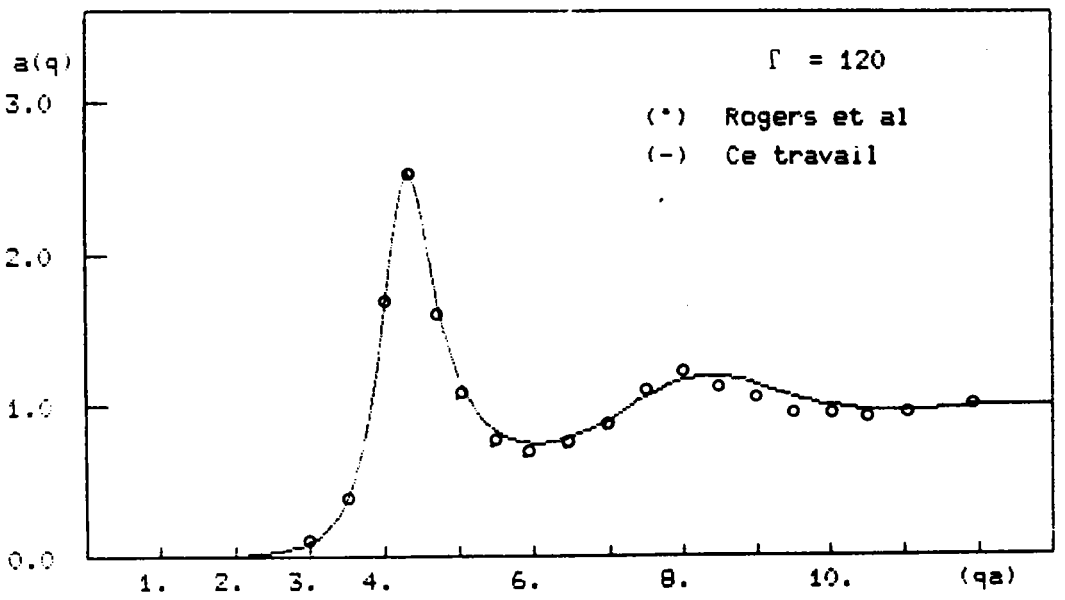


Fig.1.10 Courbes du facteur de structure pour deux valeurs particulières de Γ.

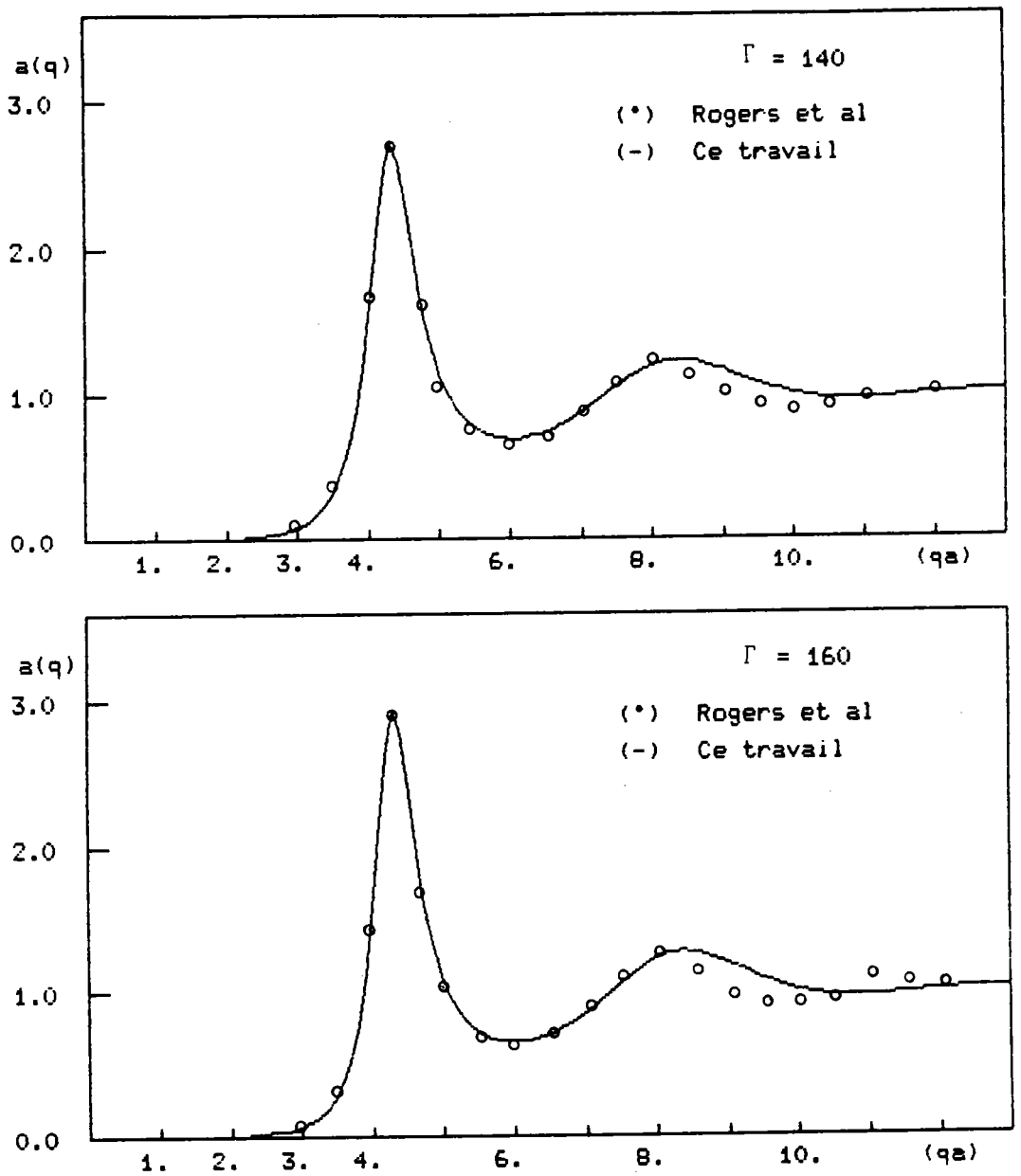


Fig 1.11 Courbes du facteur de structure pour deux valeurs particulières de Γ.

Une détermination de l'énergie interne d'excès, du fluide de plasma à un composant, a également été effectuée avec les relations 1.3.25 et 1.4.14. La représentation de cette quantité, en fonction du paramètre Γ , est donnée sur la figure 1.12. L'écart entre la courbe calculée et la référence ne dépasse pas 8%.

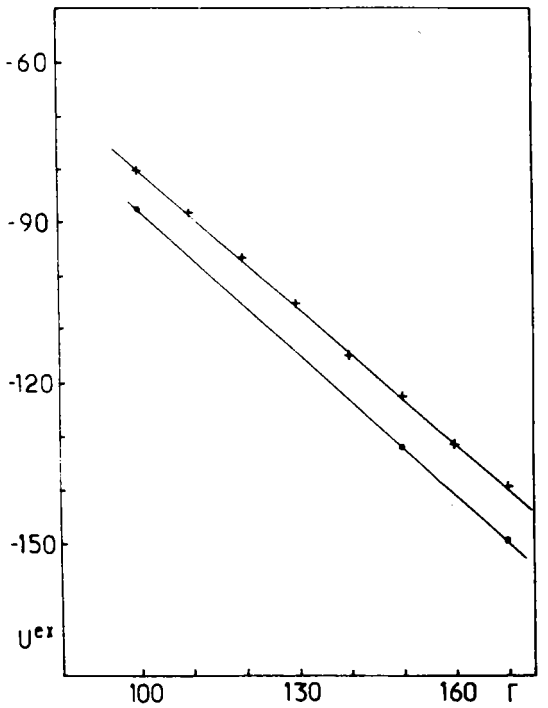


Fig.1.12 Courbe représentant l'énergie interne d'excès (les cercles correspondent aux résultats de Rogers et al 1983).

Si l'on prend la transformée de Fourier de la quantité [a(q) - 1], on peut déterminer la fonction de corrélation de paire g(R). Cependant, aux faibles valeurs de R (R < 1,4), le calcul numérique manque de précision et nous suggérons d'utiliser l'expression de g(R) déduite de celle du potentiel d'écran H(R), correspondant à la relation 1.4.6.

1.5 CONCLUSION

L'étude que nous venons de réaliser dans ce chapitre est un essai d'interprétation des propriétés structurales et thermodynamiques des liquides métalliques, à l'aide de deux systèmes de références : le modèle des sphères dures et le modèle de plasma à un composant. Comme le montre l'étude bibliographique faite dans ce chapitre, le plasma à un composant est valable aussi bien pour les plasmas réels que pour les métaux liquides. Par ailleurs, une grande fraction de la matière de l'univers se trouve dans l'état

de plasma fortement couplé, c'est pouquoi le second système de référence mérite une attention particulière.

Dans l'étude des propriétés structurales par le modèle des sphères dures, le choix de η = 0,45 fournit la hauteur correcte du pic principal du facteur de structure des métaux liquides, mais ne prévoit pas l'amortissement et le déphasage des oscillations. La valeur de 0,45 donne également un très bon accord pour les propriétés thermodynamiques telles que χ_T, C_V, S, et P, surtout pour les alcalins.

En ce qui concerne le plasma à un composant, nous avons fait une étude descriptive approfondie des propriétés qu'il est susceptible de décrire. Le facteur de structure des métaux liquides, et plus spécialement celui des alcalins et des métaux de transition, peut être reproduit avec des valeurs de Γ comprises entre 110 et 160. L'amplitude et la position des premiers maxima de a(q) correspondent sensiblement à celles que l'on peut mesurer pour les liquides métalliques, mais la valeur de a(0), qui est invariablement nulle dans ce modèle, ne permet pas de calculer la compressibilité isotherme des métaux liquides par la méthode des grandes ondes. Néanmoins, on peut déterminer la compressibilité isotherme des métaux liquides avec le modèle de plasma à un composant, par la méthode des déformations homogènes qui nécessite le calcul de l'énergie libre. L'évaluation des autres propriétés thermodynamiques des liquides métalliques, au moyen du plasma à un composant, ne soulève pas de difficulté.

Dans le paragraphe 1.4 de ce chapitre nous avons analysé les résultats tabulés du facteur de structure, du plasma à un composant, qui ont été obtenus avec l'équation de la chaine hyperréticulée modifiée. Ces résultats, qui regroupent un ensemble très complet de valeurs de a(q) du plasma à un composant, sont extrémement précis par rapport à ceux de Monte-Carlo qui constituent de véritables expériences. De cette étude, nous avons établi, à partir d'un modèle simple, une expression analytique du facteur de structure du plasma à un composant, qui va servir dans la suite de ce travail à calculer les propriétés thermodynamiques des métaux liquides.

CHAPITRE 2

ENERGIE TOTALE DES LIQUIDES METALLIQUES

2.1 INTRODUCTION

L'image la plus répandue d'un liquide métallique est celle d'un ensemble d'ions immergés dans un nuage d'électrons libres. Le calcul de la structure ionique et des propriétés de transport atomique des métaux liquides résulte de la connaissance de l'interaction directe ion-ion, qui peut être traitée de manière classique par la mécanique statistique, et de celle de l'interaction indirecte ion-ion, issue de la théorie des pseudopotentiels et tenant compte du gaz d'électrons. Quand on désire calculer l'énergie totale d'un métal liquide, il faut également inclure l'interaction électron-électron, qui fait appel aux éléments de mécanique quantique nécessaires à la description des états électroniques dans les conducteurs. Suivant le traitement donné par Harrison (1966) on peut recombiner ces trois termes en deux seulement. Le premier, noté $U(\rho)$, ne dépend que du volume, le second, $\mathcal{U}(R_{\alpha\beta}, \rho)$, qui dépend également de la configuration ionique, détermine la réponse du métal à l'arrangement des ions. De cette manière l'énergie totale d'un métal liquide pur s'écrit

$$E = U(\rho) + 1/(2N) \sum_{\alpha\neq\beta} \mathcal{U}(R_{\alpha\beta}, \rho) \qquad (2.1.1)$$

N est le nombre total d'atomes, ρ (= N/V) la densité particulaire et $R_{\alpha\beta}$ la distance entre deux ions.

Dans ce chapitre, nous présentons le développement du calcul de l'énergie totale d'un métal liquide simple, après avoir

rappelé briévement la théorie des pseudopotentiels. Les différentes approximations apportées pour résoudre l'équation de Schrödinger ne sont pas évoquées ici. Par contre, la théorie de l'écrantage et les corrections d'échange et de corrélation, qui jouent un rôle important dans l'études des électrons de conduction, sont introduites avec plus de détails. Ensuite, nous calculons l'expression de l'énergie totale pour déduire les expressions du potentiel de paire $\mu(R,\rho)$ et de la contribution énergétique $U(\rho)$ indépendante de la structure. Enfin, nous fournissons un bref aperçu de la théorie des pseudopotentiels appliquée aux métaux de transition, ainsi que la forme semi-analityque du potentiel de paire des métaux de transition proposée par Wills et Harrison (1983).

2.2 LES PSEUDOPOTENTIELS DANS LES METAUX SIMPLES

Les métaux simples se distinguent des autres métaux par le classement, sans ambiguïté, des électrons en électrons de valence et électrons de coeur. Ces derniers étant fortement liés au noyau, leur degré de liberté peut être ignoré dans le calcul des propriétés thermodynamiques (Ashcroft et Stroud 1978). D'autre part, l'examen de la surface de Fermi montre que les électrons de conduction se comportent comme des électrons presque libres, ce qui signifie qu'entre les coeurs la fonction d'onde électronique est une fonction d'onde plane, tandis que dans le coeur de l'ion elle ressemble à une fonction d'onde atomique, dont les oscillations rapides proviennent de la forte attraction du potentiel dans cette région.

La résolution de l'équation de Schrödinger du métal est très compliquée aussi, pour la transformer en équation monoélectronique, doit-on faire appel aux trois approximations suivantes.

a) L'approximation adiabatique suppose l'immobilité des ions, qui découle de la grande différence de masses entre les ions et les électrons, et consiste à découpler leurs mouvements et à calculer leurs énergies séparément.

b) L'approximation de Hartree-Fock revient à substituer au système réel de N électrons en interaction, un système de N électrons indépendants soumis à un potentiel moyen V_e, dû à tous les autres électrons.

c) Dans l'approximation des "petits coeurs", bien adaptée aux métaux liquides simples, on postule que les niveaux d'énergies électroniques peuvent être séparés en état de coeur et états de conduction et qu'il n'y a pas de recouvrement entre les coeurs adjacents. Ainsi, le potentiel dans le coeur, produit par les électrons de conduction et par les coeurs voisins, est constant.

En tenant compte de ces trois approximations, l'équation de Schrödinger monoélectronique s'écrit :

$$[T + \sum_{\alpha} v_0 (r_i - R_\alpha) + V_e] |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle \qquad (2.2.1)$$

Le premier terme est l'opérateur énergie cinétique de l'électron i, le second terme est le potentiel d'interaction entre l'électron i et tous les ions contenus dans l'échantillon, et le troisième terme représente l'énergie potentielle auto-cohérente de l'électron i dans le champ de tous les autres électrons. ψ_k est la fonction d'onde électronique et E_k est l'énergie de l'électron i dans l'état k. Dans le calcul de E_k on se heurte à de grandes difficultés dont la plus importante est l'absence d'expression analytique des potentiels d'interaction. Parmi les méthodes permettant de calculer le spectre énergétique des électrons du métal, la méthode des pseudopotentiels est particulièrement fructueuse. L'essentiel de la méthode empirique des pseudopotentiels consiste à remplacer la vraie fonction d'onde ψ_k par une pseudofonction d'onde χ_k qui se comporte partout, y compris à proximité des noyaux, comme une fonction continue et qui, associée à un pseudopotentiel, préserve les valeurs propres E du système. De cette manière l'équation (2.2.1) devient

$$[T + W_0 + V_e] |\chi_k\rangle = E_k |\chi_k\rangle \qquad (2.2.2)$$

Etant continue, la pseudofonction d'onde χ_k peut être représentée par un nombre restreint d'ondes planes qui assurent la convergence rapide de la série. On peut en outre considérer le pseudopotentiel W (= $W_o + V_e$) comme une perturbation, de sorte qu'en utilisant le modèle des électrons libres comme approximation d'ordre zéro, la pseudofonction d'onde développée en ondes planes s'écrit

$$|\chi_k\rangle = |k\rangle + \sum_q{}' a_q(k)\,|k+q\rangle \qquad \text{où } \langle r|k\rangle = (1/\sqrt{V})\exp(i\vec{k}\vec{r}) \tag{2.2.3}$$

L'indice prime sur le signe somme indique que la sommation est effectuée sur q = 0. Les coefficients $a_q(k)$ du développement de la fonction d'onde sont des quantités du premier ordre fournies par la théorie des perturbations

$$a_q(k) = \langle k+q|W|k\rangle\left[(\hbar^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)\right]^{-1} \tag{2.2.4}$$

Dans la plupart des applications, la connaissance des valeurs propres de l'équation données au deuxième ordre, par la relation suivante, est suffisante

$$E_k = \hbar^2k^2/2m + \langle k|W|k\rangle + \sum_q{}'|\langle k+q|W|k\rangle|^2\left[(\hbar^2/2m)(k^2-|k+q|^2)\right]^{-1} \tag{2.2.5}$$

L'inconvénient de la méthode est qu'il est nécessaire d'adapter les paramètres du pseudopotentiel W pour obtenir la pseudofonction d'onde et l'énergie électronique qui dépendent des éléments de matrices $\langle k+q|W|k\rangle$. Signalons cependant que les éléments de matrice du pseudopotentiel sont identiques aux éléments de matrice du vrai potentiel, ce qui est très important pour la consistance de la théorie.

Avant de présenter le pseudopotentiel que nous avons choisi d'utiliser dans nos calculs, nous allons simplifier l'expression des éléments de matrice par factorisation. Pour cela, considérons l'ion localisé au point R_α et admettons que le pseudopotentiel

W(r) soit la somme, sur tous les sites, des potentiels individuels

$$W(r) = \sum_{\alpha} w(r_i - R_\alpha) \qquad (2.2.6)$$

r_i et R_α désignent respectivement les positions de l'électron i et de l'ion α. Les éléments de matrice $\langle k+q|W|k\rangle$ sont définis par l'expression intégrale

$$\langle k+q|W|k\rangle = (1/V) \int \exp\left[-i\,(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}\right] \sum_{\alpha} w\,(r_i - R_\alpha) \exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right] \vec{dr} \qquad (2.2.7)$$

En tenant compte du changement de variable $\vec{r_\alpha} = \vec{r} - \vec{R_\alpha}$, les éléments de matrice peuvent se décomposer sous la forme suivante

$$\langle k+q|W|k\rangle = (1/N) \sum_{\alpha=1}^{N} \exp\left(-i\vec{q}\vec{R_\alpha}\right)\ w(k,q) = S(q)\ w(k,q) \qquad (2.2.8)$$

w(k,q) est le facteur de forme défini par la transformée de Fourier de w(r). Il dépend seulement du potentiel individuel des ions et non de leurs positions

$$w(k,q) = N \langle k+q|w|k\rangle = (N/V) \int \exp\left[-i\,(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}\right] w(r) \exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right] \vec{dr} \qquad (2.2.9)$$

En physique des solides, on définit le facteur de structure par la quantité

$$S(q) = (1/N) \sum_{\alpha} \exp(-i\vec{q}\,\vec{R_\alpha}) \qquad (2.2.10)$$

Dans l'étude des métaux liquides, on décrit l'arrangement des ions par la fonction de corrélation de paire g(R). C'est pourquoi on préfère utiliser le facteur de structure a(q) des liquides, qui est relié à g(R) par la relation 1.2.28, et qui permet d'écrire le carré des éléments de matrice sous la forme

$$|\langle k+q|W|k\rangle|^2 = (1/N)\ a(q)\ w^2(q) \qquad (2.2.11)$$

2.3 EXPRESSION DU FACTEUR DE FORME

Le facteur de forme $\langle k+q|w|k\rangle$, obtenu en factorisant les éléments de matrice, joue un rôle capital dans la théorie des pseudopotentiels. En effet, lorsqu'un électron de conduction est placé au voisinage d'un ion, il est sensible à trois contributions.

a) Le potentiel coulombien attractif $(Ze)^2/r$, exercé par l'ion supposé ponctuel.

b) Le potentiel répulsif produit par les électrons de coeur, qui est la conséquence du principe de Pauli. Harrison (1966) suggère qu'il soit proportionnel à un pic de Dirac, $\beta\delta(r)$

c) Le potentiel additionnel dû à la redistribution des autres électrons de conduction répartis autour de l'ion et constituant ainsi un écran.

Le regroupement des deux premières contributions constitue "le pseudopotentiel nu" ou "non écranté" par opposition au "pseudopotentiel écranté" qui contient les trois contributions. Dans notre travail, nous utilisons essentiellement le pseudopotentiel local d'Ashcroft (1966) ou empty core model (ECM). Ce modèle, pour lequel l'interaction est purement coulombienne à l'extérieur du coeur et nulle à l'intérieur, possède un seul paramètre, le rayon du coeur R_c

$$W_0(r) \begin{cases} 0 & \text{si} \quad r<R_c \\ -(Ze)^2/r & \text{si} \quad r>R_c \end{cases} \qquad (2.3.1)$$

Les électrons de conduction sont encore suffisamment dégénérés à la température des métaux liquides pour que l'on puisse supposer la sphère de Fermi correctement remplie. Aussi est-il avantageux de donner l'expression du pseudopotentiel nu dans l'espace des moments. Celui-ci est appelé facteur de forme, il est défini par

la transformée de Fourier du pseudopotentiel. Le facteur de forme d'Ashcroft a pour expression

$$W_0(q) = N \langle k+q | W_0(r) | k \rangle$$
$$= -4\pi Z e^2/q^2 \ (N/V) \cos qR_c \qquad (2.3.2)$$

V/N est le volume atomique et le paramètre R_c , voisin du rayon cristallographique de l'ion, est généralement déterminé par ajustement d'une propriété mascroscopique comme, par exemple, la résistivité.

Notons que l'on utilise quelquefois le pseudopotentiel local de Harrison (1966), qui contient deux paramètres ajustables. Mais il existe également un autre type de pseudopotentiel dit non local dont la différence est dans la nature même du facteur de forme. Dans un pseudopotentiel non local, le facteur de forme est un opérateur, alors que dans un pseudopotentiel local c'est une fonction analytique. Parmi les plus connus, le modèle non local de Shaw (1968), qui est une amélioration du modèle de Heine et Abarenkov (1964), fait intervenir une relation d'optimisation entre les profondeurs A_l des différents puits de potentiel et leurs largeurs $R_l(= Z/A_l)$, ce qui rend le modèle plus souple et le choix des rayons moins arbitraire.

2.4 REPONSE DU GAZ D'ELECTRONS A UNE PERTURBATION

Le pseudopotentiel nu, ou modèle de potentiel non écranté, ne tient compte que des interactions entre un électron libre et tous les ions, mais il exclut les interactions entre les électrons. Pour traiter ces dernières, on utilise l'approximation du champ auto-cohérent (Harrison 1966) qui consiste à ajouter au pseudopotentiel nu $W_0(r)$, un potentiel additionnel $W_H(r)$ pour obtenir le pseudo-potentiel total ressenti par un électron

$$W(r) = W_0(r) + W_H(r) \qquad (2.4.1)$$

$W_H(r)$, appelé potentiel de Hartree, est déterminé au moyen de la densité électronique $n(r)$ qui le produit

$$n(r) = \sum_{k<K_F} \langle \chi_k | \chi_k \rangle = \sum_{k<K_F} \chi_k^* \chi_k \qquad (2.4.2)$$

où $|\chi_k\rangle$ est la pseudofonction d'onde définie par la relation 2.2.3, de sorte que $n(r)$ s'écrit

$$n(r) = (1/V) \sum_{k<K_F} (1+2 \sum_q{}' a_q(k) \exp(i\vec{q}\vec{r})) \qquad (2.4.3)$$

La densité électronique totale se décompose en un terme uniforme, correspondant au fond continu négatif qui compense les charges positives ioniques, et en une densité électronique variable, qui produit l'écrantage de l'ion. Il est avantageux d'écrire la densité électronique dans l'espace des moments, en passant de la somme discrète de tous les états contenus dans la sphère de Fermi à la limite continue, grâce à la relation usuelle

$$\sum_{k<K_F} \longrightarrow 2V/(2\Pi)^3 \int d\vec{k} \qquad (2.4.4)$$

Le terme variable de la densité électronique $n_{sc}(q)$ devient ainsi

$$n_{sc}(q) = 1/(2\Pi)^3 \int d\vec{k} \langle k+q|W|k\rangle [(\hbar^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)]^{-1} \qquad (2.4.5)$$

Mais dans l'étude des pseudopotentiels locaux, W(q) est indépendant de k et peut être sorti du signe somme. En intégrant sur le volume de la sphère de Fermi, on obtient alors

$$n_{sc}(q) = W(q)\ \chi_0(q) \qquad (2.4.6)$$

où $\chi_0(q)$ est la fonction réponse de la densité électronique dans l'approximation de Hartree. Elle caractérise les interactions entre les électrons et se présente sous forme analytique

$$\begin{aligned} \chi_0(q) &= 1/(2\Pi)^3 \int d\vec{k} [(\hbar^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)]^{-1} \\ &= -mK_F/(\Pi^2\hbar^2)\ [1/2 + (4-x^2)/(8x) \operatorname{Ln} |(2+x)/(2-x)|] \text{ où } x = q/K_F \end{aligned} \qquad (2.4.7)$$

D'autre part, le potentiel de Hartree $W_H(q)$ est relié à la densité électronique d'écran par l'équation de Poisson, qui dans l'espace des moments s'écrit

$$W_H(q) = 4\Pi e^2 n_{sc}(q)/q^2 \qquad (2.4.8)$$

En tenant compte des relations 2.4.1, 2.4.6, 2.4.8, et aprés avoir factorisé les éléments de matrice, le facteur de forme écranté est obtenu simplement en divisant le facteur de forme non écranté par une fonction $\varepsilon(q)$

$$w(q) = w_0(q)/\varepsilon_H(q) \qquad (2.4.9)$$

$\varepsilon_H(q)$ est la fonction diélectrique de Hartree pour les électrons libres. Son rôle est d'inclure les effets du gaz d'électrons et elle ne dépend que de q par la relation suivante

$$\varepsilon_H(q) = 1 - 4\Pi e^2 \chi_0(q)/q^2 \qquad (2.4.10)$$

$$= 1 + 4me^2 K_F/(\Pi\hbar^2 q^2)\left[1/2 - (4-x^2)/8x \, Ln\left|(2+x)/(2-x)\right|\right]$$

Cette dernière présente une singularité logarithmique en $q = 2K_F$, responsable de l'anomalie de Kohn du spectre de phonons des solides métalliques, ainsi que des oscillations de Friedel dans les potentiels interioniques des métaux. La fonction diélectrique $\varepsilon_H(q)$ tend vers 1 aux grandes valeurs de q et son comportement aux faibles valeurs de q est donné par la limite

$$\varepsilon_H(q) = 4me^2 K_F/(\Pi\hbar^2 q^2) + 1 \qquad (2.4.11)$$

Il est facile de vérifier avec le pseudopotentiel d'Ashcroft que la limite du facteur de forme écranté, pour q = 0, est

$$W(q \sim 0) = -(2/3) E_F \qquad (2.4.12)$$

Pour obtenir une meilleure caractérisation de l'écrantage, il faut tenir compte des corrections d'échange et de corrélation

dues respectivement à la répulsion entre électrons de même spin et à la répulsion coulombienne entre électrons.

L'énergie d'échange a un effet à courte portée puisqu'elle est constituée par la différence des énergies d'interaction entre deux spins parallèles et deux spins antiparallèles. Quant à l'énergie de corrélation, elle provient de l'interdépendance des déplacements électroniques. Lorsque le gaz d'électrons libres est soumis à un champ extérieur faible, le potentiel auto-cohérent ressenti par chaque électron de conduction a pour expression

$$W(r) = W_0(r) + W_H(r) + W_{xc}(r) \qquad (2.4.13)$$

C'est une généralisation de la relation 2.4.1 incluant le potentiel d'interaction d'échange et de corrélation W_{xc} qui, dans l'espace des moments, peut être formulée par

$$W_{xc}(q) = -(4\Pi e^2/q^2)\, n_{sc}(q)\, G(q) \qquad (2.4.14)$$

$n_{sc}(q)$ est donné par la relation 2.4.5 et G(q) est une fonction caractéristique des corrections d'échange et de corrélation. En procèdant de la même manière que précédemment on aboutit à l'expression du facteur de forme écranté

$$w(q) = w_0(q)/\,\varepsilon(q) \qquad (2.4.15)$$

où $\varepsilon(q)$ est la fonction diélectrique qui tient compte, cette fois, des effets d'échange et de corrélation

$$\varepsilon(q) = 1 - (4\Pi e^2/q^2)(1-G)\,\chi_0(q) \qquad (2.4.16)$$

La fonction G(q) est toujours positive, ou nulle lorsque les corrections d'échange et de corrélation sont négligées. Conduisant les particules à s'éviter mutuellement, les effets de ces corrections ont pour particularité de diminuer le degré d'écrantage des ions. De plus, ces effets sont d'autant plus importants que la densité du gaz d'électrons est forte.

La définition de G(q) repose sur l'action agissant sur un électron, quand le gaz d'électrons est soumis à une perturbation, mais cette action doit être différente dans le cas d'une autre charge test. C'est pourquoi on définit la fonction diélectrique $\varepsilon_p(q)$, à utiliser lorsque la charge test est un proton. Cette fonction diélectrique, exprimée sous la forme suivante, ne doit pas être confondue avec $\varepsilon(q)$

$$\varepsilon_p(q) = 1 - (4\Pi e^2/q^2)\ \chi_0(q)\left[(1 + (4\Pi e^2/q^2)\, G(q)\, \chi_0(q)\right]^{-1} \qquad (2.4.17)$$

Un grand nombre d'expressions de G(q) ont été proposées dans la littérature. Une première classe résulte de l'approximation de Hubbard (1958) qui s'écrit

$$\varsigma = 2\left[1 + 0.153/(\Pi K_F)\right]^{-1} \qquad (2.4.18)$$

Le paramètre ς est défini à partir de la règle de somme de compressibilité. Initialement, il avait pour valeur l'unité, mais les théories se sont affinées et la meilleure valeur actuelle, proposée par Geldart et Vosko (1966) est

$$G(q) = (1/2)\left[1 + \varsigma\,(K_F/q)^2\right]^{-1} \qquad (2.4.19)$$

Cependant, cette catégorie d'expressions de G(q) conduit à un résultat non physique de la fonction de corrélation de paire électronique g(r) aux petites distances. Une seconde classe d'expressions de G(q) permet d'atténuer l'imperfection observée sur g(r). Parmi celles-ci les plus précises sont celles de Vashishta et Singwi (1972) et d'Ichimaru et Utsumi (1981). Leurs expressions analytiques sont respectivement

$$G(q) = A\left[1 - \exp\left(-B\,(q/K_F)^2\right)\right] \qquad (2.4.20)$$

$$G(q) = P(q/K_F)^4 + Q\,(q/K_F)^2 + R + \left[P(q/K_F)^4 + (Q+8P/3)\,(q/K_F)^2 - R\right]\left[(4K_F^2-q^2)/(4qK_F)\ \mathrm{Ln}\left|(2K_F+q)/(2K_F-q)\right|\right] \qquad (2.4.21)$$

Les paramètres A, B, P, Q et R, qui sont fonction de la densité électronique, donc de r_s , sont donnés dans les articles cités.

2.5 FORME GENERALE DE L'ENERGIE D'UN METAL SIMPLE

Dans l'évaluation de l'énergie totale d'un métal liquide, on considère ce dernier comme un assemblage d'ions supposés à peu prés immobiles, immergés dans le gaz d'électrons libres uniformément réparti et assurant la neutralité du système. En suivant la méthode indiquée par Harrison (1966), l'énergie d'un métal liquide simple, par ion, se décompose en trois termes

$$E = E_d + E_{el} - E_{ee} \qquad (2.5.1)$$

Dans le calcul du premier terme du second membre, on rencontre le potentiel d'interaction directe entre l'ion β, pris comme origine, et l'ion α séparés par la distance $(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)$

$$V_d(R_\alpha - R_\beta) = (Ze)^2 / \left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right| \qquad (2.5.2)$$

Si l'on effectue la somme de ces potentiels de paire sur tous les ions, on obtient la contribution de l'interaction directe E_d

$$E_d = 1/(2N) \sum_q{}' \, 4\pi Z^2 e^2/(Vq^2) \sum_{\alpha \neq \beta} \exp\left[i\vec{q}(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \right] \qquad (2.5.3)$$

Le terme d'énergie électronique E_{el} de la relation 2.5.1 est la somme de toutes les énergies E(k) des états électroniques contenus dans la sphère de Fermi

$$E_{el} = (1/N) \sum_{k<K_F} E(K) \qquad (2.5.4)$$

Le terme E(k) correspond aux valeurs propres de l'équation de Schrödinger monoélectronique ; il est donné par la relation 2.2.5. La division par N permet d'obtenir l'énergie électronique par ion.

Dans le terme précédent, l'interation de Coulomb entre une paire d'électrons a été comptée deux fois, et de ce fait, pour obtenir l'énergie correcte, il convient de retrancher une fois l'énergie d'interaction électron-électron qui se présente sous la forme

$$E_{ee} = V/(2N) \sum_q{}' n_{sc}(q) (W_H(q) + W_{xc}(q)) \qquad (2.5.5)$$

On reconnait dans cette quantité la partie variable de la densité électronique, fournie par la relation 2.4.6, ainsi que le potentiel $(W_H(q) + W_{xc}(q))$ ressenti par un électron, dont les composantes respectives sont données par les relations 2.4.8 et 2.4.14.

En effectuant la somme de ces trois contributions on obtient l'expression de l'énergie interne d'un métal simple, par ion,

$$E = 1/(2N) \sum_q{}' 4\pi Z^2 e^2/(Vq^2) \sum_{\alpha \neq \beta} \exp(i\vec{q}(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) + 1/N \sum_{k<K_F} \Big\{ \hbar^2 k^2/(2m) \qquad (2.5.6)$$

$$+ \langle k|W|k\rangle + \sum_q{}' |\langle k+q|W|k\rangle|^2 [(\hbar^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)]^{-1} \Big\}$$

$$- V/(2N) \sum_q{}' n_{sc}(q)(W_H(q) + W_{xc}(q))$$

Nous pouvons noter l'absence des termes q = 0, dans les sommes discrètes impliquées dans les différentes contributions énergétiques. Pris séparément ces termes divergent, mais lorsqu'ils sont combinés ensemble ils se compensent en partie et constituent l'énergie de Hartree E_H, qui sera écrite plus tard. Notons aussi que le développement en perturbation de l'énergie des électrons de conduction fait appel explicitement aux éléments de matrice, donc au facteur de forme écranté w(q), à la fonction diélectrique $\varepsilon(q)$ et aux corrections d'échange et de corrélation.

2.6 EXPRESSIONS DES DIFFERENTS TERMES DE L'ENERGIE DU METAL

Dans le paragraphe précédent nous avons évalué l'énergie d'un métal simple comme étant la somme de l'énergie d'interaction ion-ion et de l'énergie d'interaction électron-ion, à laquelle on a retranché l'énergie d'interaction électron-électron qui a été comptée deux fois. Dans ce paragraphe, nous allons effectuer un arrangement des termes afin de faire apparaître explicitement les énergies de Madelung, du gaz d'électrons, de structure de bande et de Hartree, comme cela a été suggéré par Ashcroft et Stroud (1978).

- Energie de Madelung

La somme des composantes de Fourier de l'interaction directe ion-ion, exprimée dans l'espace réciproque, à l'exclusion du terme d'ordre 0, définit l'énergie de Madelung. C'est précisément le premier terme de la relation 2.5.6, qui dépend de l'arrangement des ions, donc du facteur de structure ionique. Aprés avoir explicité le facteur de structure au moyen de la relation 1.2.28, nous pouvons transformer l'énergie de Madelung en remplaçant la somme discréte par l'intégrale suivante sur q

$$\sum_{q}{}' \longrightarrow V/(2\Pi)^3 \int d\vec{q} \qquad (2.6.1)$$

et l'expression finale de l'énergie de Madelung se réduit à

$$E_M = Z^2e^2/\Pi \int_0^\infty dq \left[a(q)-1\right] \qquad (2.6.2)$$

Notons cependant que si l'on désire utiliser le facteur de structure des sphères dures (rel.1.2.36), l'énergie de Madelung s'écrit sous forme analytique (Jones 1971)

$$E_M = -(Z^2e^2/\Pi)\, 2\Pi^2\ (N/V)\, \sigma^2\, (0.5 - 0.1\eta + 0.05\eta^2)(1+2\eta)^{-1} \qquad (2.6.3)$$

où σ et η représentent, respectivement, le diamètre des sphères dures et le paramètre de remplissage.

- Energie de structure de bande

Nous allons maintenant définir l'énergie de structure de bande comme la somme du terme du second ordre du développement de l'énergie électronique E_{el} et de l'énergie d'interaction électron électron E_{ee}

$$E_{bs} = (1/N) \sum_{k<K_F} \sum_{q}' |\langle k+q|W|k\rangle|^2 [\hbar^2/2m\,[k^2-|k+q|^2]]^{-1} - V/(2N) \sum_{q}' n_{sc}(q)\,(W_H(q) + W_{xc}) \qquad (2.6.4)$$

Dans l'ordre des transformations à effectuer sur cette expression, commençons par remplacer la somme discète sur k par une intégrale (rel. 2.4.4). Remplaçons ensuite les potentiels de Hartree et d'échange et corrélation qui sont donnés respectivement par les relations 2.4.8 et 2.4.14, puis explicitons la contribution de la densité électronique non uniforme, $n_{sc}(q)$, fournie par la relation 2.4.6 ; nous obtenons ainsi une expression intermédiaire de E_{bs}

$$E_{bs} = (1/N) \sum_{q}' \Big\{(2V/8\Pi^3) \int d\vec{k}\, |\langle k+q|W|k\rangle|^2 [(\hbar^2/2m)\,(k^2 - |k+q|^2)]^{-1} - (V/2)\, W^2(q)\, \chi_0^2(q)\, 4\Pi e^2 (1-G(q)/q^2\Big\} \qquad (2.6.5)$$

Aprés avoir sorti de l'intégrale les éléments de matrice qui ne dépendent pas de la variable d'intégration k, lorsque le pseudo-potentiel est local, nous pouvons exprimer l'intégrale avec la fonction réponse électronique $n_{sc}(q)$ (rel. 2.4.5. et 2.4.6). Il ne reste plus qu'à factoriser les éléments de matrice, à l'aide de la relation 2.2.11, pour faire apparaître le facteur de structure a(q) puis, compte tenu, des relations 2.4.15 et 2.4.16, nous aboutissons à une forme simple de l'énergie de structure de bande

$$E_{bs} = V/(2N^2) \sum_{q}' a(q)\, w_0^2(q)\, \chi_0(q)/\varepsilon(q) \qquad (2.6.6)$$

Afin de disposer d'une expression facile à exploiter, remplaçons la somme discrète sur q par l'intégrale de la relation 2.6.1. La

forme finale de l'énergie de structure de bande par ion, pour un métal simple à l'état liquide, est

$$E_{bs} = -(Z^2e^2/\Pi) \int_0^\infty dq\, a(q)\, F_N(q) \qquad (2.6.7)$$

où la fonction $F_N(q)$ est la caractéristique énergie-vecteur de transfert normalisée, liée au facteur de forme $W_0(q)$, ainsi qu'aux fonctions diélectriques $\varepsilon(q)$ et $G(q)$ par la relation suivante

$$F_N(q) = [q^2V/(4\Pi Ze^2N)]^2\, w_0^2(q)[1/(1-G(q))]\,[1-1/\varepsilon(q)] \qquad (2.6.8)$$

- Energie du gaz d'électrons

L'énergie des électrons libres est constituée par la sommation sur la sphère de Fermi de l'énergie cinétique des électrons plus des termes correctifs dus à l'échange et à la corrélation. A condition de prendre r_s en u.a. de longueur, l'expression classique de l'énergie du gaz électronique E_{eg} est fournie en u.a. d'énergie

$$E_{eg} = (Z/2)\,[2.21/r_s^2 - 0.916/r_s - (0.115 - 0.031\,\mathrm{Ln}\, r_s)] \qquad (2.6.9)$$

avec $$r_s = a/(Z)^{1/3} = [3V/(4\Pi NZ)]^{1/3} \qquad (2.6.10)$$

- Energie de Hartree

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe 2.5, les composantes de Fourier d'ordre 0 ont été omises dans les sommations sur q de toutes les contributions énergétiques. Par ailleurs, il reste encore à considérer le terme du premier ordre dans le développement en perturbation de l'énergie électronique. Conformément à la méthode indiquée par Stroud et Ashcroft (1972), on peut regrouper ces termes, dont certains divergent mais se compensent, pour former l'énergie de Hartree

$$E_H = Z\,(N/V) \lim_{q\to 0} [(V/N)\, w_0(q) + 4\Pi Ze^2/q^2] \qquad (2.6.11)$$

Avec le pseudopotentiel d'Ashcroft, indiqué à la relation 2.3.2, l'énergie de Hartree prend la forme simple suivante

$$E_H = 2\Pi Ze^2R_c^2 (N/V) \qquad (2.6.12)$$

En définitive, nous venons de grouper les différents termes en faisant apparaître distinctement les contributions énergétiques de Madelung, de structure de bande, du gaz électronique et de Hartree. Cependant, nous avons négligé l'interaction de Born-Mayer qui tient compte des effets répulsifs à très courte distance, entre les électrons de coeur d'ions voisins (Evans 1978). Nous avons également ignoré un terme correctif dû à l'effet de dégénérescence du gaz d'électrons (Silbert et al 1975) qui ne devrait pas avoir d'effet significatif dans les calculs que nous avons effectués au chapitre 3.

2.7 POTENTIEL INTERIONIQUE DES METAUX SIMPLES

Pour définir le potentiel d'interaction entre deux ions, il est souhaitable de rassembler, dans l'expression de l'énergie du métal, les termes qui dépendent du volume et ceux qui dépendent de la structure. Ainsi, en identifiant cette expression de l'énergie avec celle de la relation 2.1.1, que nous allons récrire dans l'espace réciproque, il sera possible d'exprimer le potentiel interionique en fonction du pseudopotentiel. Si l'on suit la démarche employée par Hasegawa et Watabe (1972), nous devons tout d'abord transformer la relation 2.1.1 dans l'espace des q

$$E= U(\rho) + 1/(2VN) \sum_q u(q,\rho) \sum_{\alpha\neq\beta} e^{i\vec{q}\,\vec{R}_{\alpha\beta}} \qquad (2.7.1)$$

Ecrivons ensuite l'énergie de structure de bande (rel. 2.6.6), en explicitant le facteur de structure au moyen de la relation 1.2.27,

$$E_{bs}=-1/(2N) \sum_q{}' \left[q^2V/(4\Pi e^2N)\right] w_0^2(q) (1-G)^{-1} \qquad (2.7.2)$$

$$(1-1/\varepsilon)\left[(1/N) \sum_{\alpha\neq\beta} e^{i\vec{q}\,\vec{R}_{\alpha\beta}}+1\right]$$

Il est maintenant possible de regrouper les termes correspondant à la sommation sur les positions des ions . Faisons également apparaître le terme q = 0 dans la sommation sur q, afin d'écrire l'énergie du métal sous la forme suivante

$$E = E_{eg} + E_H - 1/(2V) \sum_q{}' \, q^2/(4\pi e^2)(V/N)^2 \, w_0^2(q) \, (1-G)^{-1}(1-1/\varepsilon)$$

$$-(N-1)/(2V) \lim_{q\to 0} \left[4\pi Z^2 e^2/q^2 - q^2/(4\pi e^2)(V/N)^2 \, w_0^2(q) \, (1-G)^{-1}(1-1/\varepsilon) \right] \qquad (2.7.3)$$

$$+1/(2VN) \sum_q \left[4\pi Z^2 e^2/q^2 - q^2/(4\pi e^2)(V/N)^2 \, w_0^2(q)(1-G)^{-1}(1-1/\varepsilon) \right] \sum_{\alpha\neq\beta} e^{i\vec{q}\,\vec{R}_{\alpha\beta}}$$

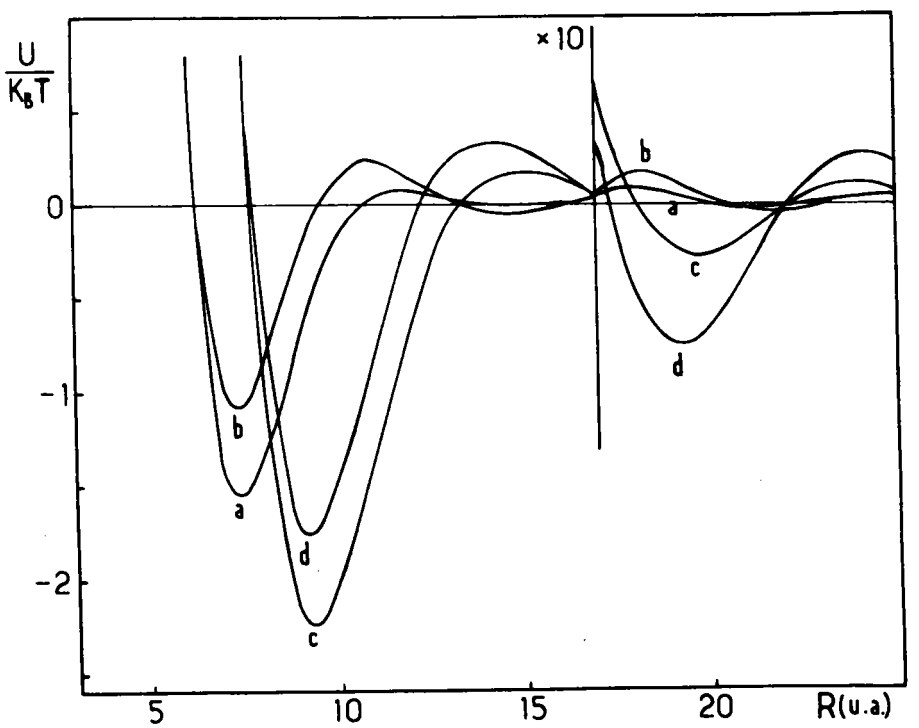


Fig.2.1 Potentiels interioniques de Na et Rb.
Avec la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi
(a) pour Na et (c) pour Rb.
Avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi
(b) pour Na et (d) pour Rb.

L'identification de l'expression précédente avec la relation 2.7.1 fournit le potentiel interionique, dans l'espace des q, lorsque le pseudopotentiel est local

$$u(q,\rho) = 4\Pi Z^2 e^2/q^2 \ (1-F_N(q)) \qquad (2.7.4)$$

Pour écrire cette quantité nous avons tenu compte de la relation 2.6.8 qui définit la caractéristique énergie-vecteur de transfert normalisée. Dans l'espace direct le potentiel interionique devient

$$u(R,\rho) = Z^2 e^2/R \left[1-(2/\Pi) \int_0^\infty dq \ F_N(q) \sin q R/q \right] \qquad (2.7.5)$$

Remarquons que le premier terme du second membre correspond à l'interaction directe entre les ions nus, quant au second terme c'est la contribution au potentiel de paire qui provient de la redistribution des électrons libres autour des ions.

Nous avons représenté sur la figure 2.1 les courbes du potentiel interionique du sodium et du rubidium, issu du pseudopotentiel d'Ashcroft et des fonctions diélectriques de Vashishta-Singwi et d'Ichimaru-Utsumi.

2.8 TERME D'ENERGIE INDEPENDANTE DE LA STRUCTURE

L'expression de l'énergie indépendante de la structure $U(\rho)$, qui représente environ 95 % de l'énergie du métal, s'obtient en identifiant les relations 2.7.1 et 2.7.3.

$$U(\rho) = E_{eq} - 1/(2V) \sum_q{}' (4\Pi Z^2 e^2/q^2) F_N(q) + Z(N/V) \lim_{q\to 0} \left[(V/N) w_0(q) \right. \qquad (2.8.1)$$

$$\left. + 4\Pi Z e^2/q^2 \right] - (N-1)/(2V) \lim_{q\to 0} \left[4\Pi Z^2 e^2/q^2 \right.$$

$$\left. -q^2/(4\Pi e^2)(V/N)^2 \, w_0^2(q) \, (1-G)^{-1} (1-1/\varepsilon) \right]$$

Nous pouvons remarquer que le second terme de $U(\rho)$ s'exprime au moyen de la caractéristique énergie-vecteur de transfert normalisée. Il correspond à la self énergie d'un ion écranté par le nuage électronique. Par ailleurs, de la limite thermodynamique, c'est à dire ($N \to \infty$ et $V \to \infty$ avec $N/V = \rho$), il s'ensuit que ($N - 1 = N$) et que le dernier terme de la relation 2.8.1 n'est rien d'autre que $N/(2V).u(q,\rho)$. La limite, lorsque $q \to 0$, de $U(\rho)$ se réduit ainsi à

$$\lim_{q\to 0} \left[Zw_0(q) + (4\pi Z e^2/q^2)(N/V) - N/(2V)\, u(q,\rho) \right] \qquad (2.8.2)$$

Ce terme a une signification spéciale. En l'écrivant explicitement, on s'apercevoit qu'il ne diverge pas. Par exemple, avec le pseudopotentiel d'Ashcroft (rel.2.3.2) il prend la forme simple

$$(N/2V) \left[4\pi Z^2 e^2 R_c^2 - 4\pi Z^2 e^2 (R_c^2 + \pi\hbar^2/(4me^2K_F) - \wp'/K_F^2) \right] \qquad (2.8.3)$$

Si l'on choisit la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi, le paramètre $\wp'$ est égal à (A.B), où A et B sont définis par la relation 2.4.20. Avec la fonction diélectrique de Geldart-Vosko ce paramètre est

$$\wp' = (1/4)(1+0.153/(\pi K_F)) \qquad (2.8.4)$$

Il se trouve que l'expression de la relation 2.8.3 est liée, de manière plus générale, à la compressibilité du gaz électronique c'est à dire à l'énergie des électrons libres E

$$(N/2V)\, 4\pi Z^2 e^2 (\pi\hbar^2/(4me^2K_F) - \wp'/K_F^2) = (N/2V)\, d^2(\rho E_{eg})/d\rho^2 \qquad (2.8.5)$$

Ainsi la forme finale du terme d'énergie indépendante de la structure d'un métal simple est

$$u(\rho) = E_{eg} - (\rho/2)\, d^2(\rho E_{eg})/d\rho^2 - (1/2V) \sum_q{}' (4\pi Z^2 e^2/q^2) F_N(q) \qquad (2.8.6)$$

$\lim_{q\to 0}$

2.9 LES PSEUDOPOTENTIELS DANS LES METAUX DE TRANSITION

Les métaux de transition, qui regroupent un grand nombre d'éléments de la table périodique, sont caractérisés par une occupation partielle de leurs états d. Ils sont répartis en trois classes : la série 3d contenant les éléments de Sc à Ni, la série 4d avec les éléments de Y à Pd et la série 5d composée des éléments allant de La à Pt. Avec une largeur W de 4 eV pour les éléments de la fin de série 3d et de 11 eV pour ceux du début de série 5d, la bande d qui est relativement étroite et partiellement remplie, est la cause de propriétés intéressantes, telles qu'une forte diffusion des électrons d par les atomes, une résistivité électrique plus élevée que celle des métaux simples, et une énergie de cohésion importante. De plus, certains éléments de la fin de série 3d (Ni et Co) sont magnétiques. Ceci est la conséquence de l'extension spatiale assez réduite des fonctions d'ondes d, qui ont une interaction de résonance plus faible que celles des fonctions d'ondes s entre atomes voisins. Les électrons d passent donc un temps plus long que les électrons s à proximité des atomes.

Le grand succès de la méthode des pseudopotentiels, appliquée aux métaux simples, résulte de l'existence de deux types d'états électroniques bien séparés : les états du coeur $|c\rangle$ et les états de conductions $|\psi\rangle$ qui sont à la fois solution de l'équation de Schrödinger de l'atome isolé et de l'ion dans le métal. La généralisation de la méthode des pseudopotentiels aux métaux de transitions doit nécessairement tenir compte de la particularité des électrons d et de leur interaction avec les électrons s, à savoir l'hybridation s-d.

L'essentiel de la méthode des pseudopotentiels appliquée aux métaux de transition réside dans la construction d'une fonction d'onde dans un ensemble complet incluant non seulement les ondes planes et une combinaison linéaire des états du coeurs, mais aussi une combinaison linéaire des états d de l'ion libre.

Les états les plus profonds d'un métal de transition sont les états de coeur (1s, 2s, 2p, 3s, 3p d'un métal de la série 3d). Ils sont fortement liés au noyau et leurs énergies restent inférieures à celle du bas de la bande de conduction. Dans ce cas, l'approximation des petits coeurs reste encore valable et l'hamiltonien dans le métal est le même que dans l'atome libre. Donc, pour les états de coeur $|c\rangle$, nous pouvons utiliser l'hamiltonien contenant le potentiel V(r) de l'ion dans le métal, c'est à dire

$$\left[-(\hbar^2/2m)\,\nabla^2 + V(r)\right]|c\rangle = E_c|c\rangle \qquad (2.9.1)$$

Les états de conduction, dont les fonctions d'onde $|\psi\rangle$ sont des ondes planes dans l'approximation d'ordre zéro, obéissent aussi à l'hamiltonien du métal.

Quant aux états d dans les métaux de transition, ils ne sont pas suffisamment localisés et liés aux noyaux pour être traités comme des états de coeur, mais ils ne sont pas non plus assez délocalisés pour être assimilés à des états de conduction. Donc les états d ne sont pas des états propres de l'hamiltonien du métal mais de l'ion libre, et ils doivent obéir à l'équation de Schrödinger contenant le potentiel $V^i(r)$ de l'ion libre

$$\left[-(\hbar^2/2m)\,\nabla^2 + V^i(r)\right]|d\rangle = E^i_d|d\rangle \qquad (2.9.2)$$

Cependant, dans le métal, le vrai potentiel V(r) au voisinage d'un atome va différer de celui de l'ion libre par une quantité, équivalente au décalage de coeur (core shift) dans les métaux simples, dont la variation spatiale joue un rôle déterminant sur certaines propriétés physiques des métaux de transition, soit

$$\delta V(r) = V^i(r) - V(r) \qquad (2.9.3)$$

En reportant cette quantité dans la relation 2.9.2, nous pouvons voir comment l'hamiltonien du métal agit sur les états d

$$\left[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r)\right]|d\rangle = E^i_d|d\rangle - \delta V(r)|d\rangle \qquad (2.9.4)$$

Au moyen de cette équation, définissons l'énergie E_d, des électrons d dans le métal,

$$E_d = \langle d| -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r)|d\rangle = E^i_d - \langle d|\delta V(r)|d\rangle \qquad (2.9.5)$$

Récrivons finalement la relation 2.9.4 avec 2.9.5

$$\left[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r)\right]|d\rangle = E_d|d\rangle - \Delta|d\rangle \qquad (2.9.6)$$

où nous avons posé

$$\Delta|d\rangle = \delta V(r)|d\rangle - |d\rangle\langle d|\delta V(r)|d\rangle \qquad (2.9.7)$$

A ce stade de l'étude, aucune approximation n'a été faite. Seule la quantité $\delta V(r)$ a été introduite pour prendre en compte l'effet des états d. Elle est due à la distorsion des états d dans le métal ainsi qu'au recouvrement des potentiels d'ions adjacents. En suivant la méthode indiquée par Harrison (1969), on peut rechercher l'expression d'un pseudopotentiel pour les métaux de transition, de la même manière que pour les métaux simples. Pour cela, revenons à l'équation de Schrödinger dans le métal

$$\left[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r)\right]|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad (2.9.8)$$

où la fonction d'onde $|\psi\rangle$ est développée sur un ensemble complet incluant les états de coeur $|c\rangle$, les états d de l'ion libre $|d\rangle$ et la pseudofonction d'onde des électrons de conduction qui est elle même une somme d'ondes planes.

$$|\psi\rangle = |\chi\rangle + \sum_c a_c|c\rangle + \sum_d a_d|d\rangle \qquad (2.9.9)$$

Nous allons substituer la relation 2.9.9 dans 2.9.8. Puis, en utilisant les relations 2.9.1 et 2.9.2, nous pouvons regrouper les termes en $|c\rangle$ et $|d\rangle$ dans le membre de gauche, afin d'obtenir

$$\left[-(\hbar^2/2m)\,\nabla^2 + V(r)\right]|\chi\rangle + \sum_c a_c(E_c-E)|c\rangle + \sum_d a_d\,(E_d-E)|d\rangle - \sum_d a_d\,\Delta|d\rangle = E|\chi\rangle \qquad (2.9.10)$$

En tenant compte des propriétés de l'hamiltonien, multiplions à gauche successivement par $\langle c|$ puis par $\langle d|$ pour évaluer les coefficients a_c et a_d . Aprés avoir reporté leurs expressions, que nous n'explicitons pas ici, dans la relation 2.9.10, nous obtenons la pseudo-équation de Schrödinger des métaux de transition

$$\left[-(\hbar^2/2m\,\nabla^2 + W\right]|\chi\rangle + \sum_d \Delta|d\rangle\langle d|\Delta|\chi\rangle/\,(E-E_d) = E|\chi\rangle \qquad (2.9.11)$$

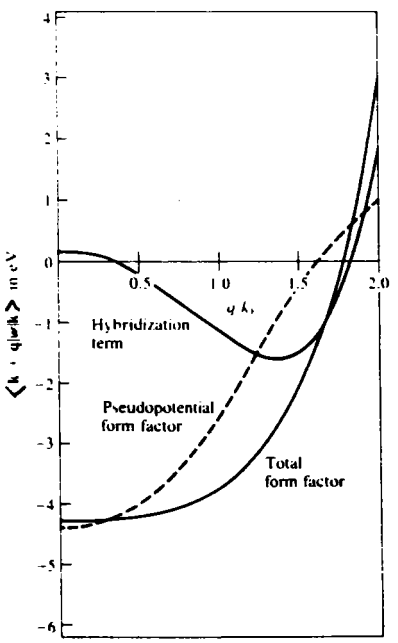


Fig.2.2 Représentation des différentes contributions du pseudopotentiel des métaux de transition. (d'aprés Harrison 1980, p 513)

où le pseudopotentiel des métaux de transition (Fig.2.2) est donné par

$$W|\chi\rangle = V|\chi\rangle \sum_c (E-E_c)|c\rangle\langle c|\chi\rangle + \sum_d (E-E_d)\,|d\rangle\langle d|\chi\rangle + \sum_d \left[\,|d\rangle\langle d|\Delta|\chi\rangle + \Delta|d\rangle\langle d|\chi\rangle\right] \qquad (2.9.12)$$

Les relations 2.9.11 et 2.9.12 constituent la base du traitement en perturbation du pseudopotentiel des métaux de transition. Lorsque $\Delta = 0$, elles se réduisent formellement à celles des métaux simples, si les états d peuvent être regardés comme des états de coeur. La présence du terme Δ apporte deux contributions au pseudopotentiel qui correspondent à un potentiel répulsif. Par ailleurs, il donne naissance à un terme supplémentaire dans la pseudo-équation de Schrödinger, qui est quadratique en Δ. Il diverge lorsque $E = E_d$, c'est pourquoi on l'appelle souvent opérateur d'hybridation résonnante.

2.10 ENERGIE DES METAUX DE TRANSITION

Dans son principe l'énergie des métaux de transition se calcule, comme pour les métaux simples, par séparation des termes dépendant du volume et des termes qui dépendent de la configuration ionique. Cependant, à cause de la bande d qui rend le calcul de l'énergie dépendant de la structure très difficile, on néglige, purement et simplement, l'énergie de structure de bande. Comme nous l'avons déjà signalé celle-ci ne représente que quelques pourcents de l'énergie totale. En revanche, on doit modifier la théorie des électrons presque libres en ajoutant les effets de la bande d. Conformément à la méthode développée par Wills et Harrison (1983), l'énergie totale des métaux de transition est fournie par l'expression

$$E = E_{eg} + E_M + E_H + E_b + E_c \qquad (2.10.1)$$

où les deux derniers termes soit précisément les contributions additionnelles qui proviennent des électrons d.

Dans cette équation, E_{eg} est la somme des énergies cinétique et d'échange-corrélation du gaz d'électrons uniforme. Son expression est celle de la relation 2.6.9, dans laquelle r_s est fourni par la relation 2.6.10 et Z est remplacé par Zs. Naturellement, pour déterminer E_{eg}, on doit tout d'abord connaître le nombre d'électrons libres Zs participant à la conduction. Si Z est la valence du métal, en considérant que Zd est le nombre d'électrons de la bande d, localisés sur chaque site ionique, le nombre d'électrons Zs est (Z - Zd). Pettifor (1977) a estimé Zs à 1,6 pour la série 4d. D'autre part, au moyen de calculs du potentiel auto-cohérent des métaux de transition, Moriarty (1982) a montré que la valeur de Zs pouvait être fixée environ à 1,5 pour tous les métaux de transition de la série 3d, incluant le cuivre (Zs = 1,66) pour lequel les bandes d sont complétement remplies. Il se trouve que les résultats des calculs d'énergie ne sont pas fortement dépendants de Zs, c'est pourquoi Wills et Harrison (1983) ont utilisé Zs = 1,5 pour tous les métaux de transition et les métaux nobles, à l'exception de l'or où Zs = 2.

Les deux termes suivant E_M et E_H, correspondent respectivement aux relations 2.6.3 et 2.6.12, mais, dans le cas des métaux solides, ils peuvent être transformés sous la forme plus compacte suivante

$$E_M + E_H = -(0.9/r_s)\ Z_s^{5/3} + 3/2\ (R_c/r_s)^2\ (Z_s/r_s) \qquad (2.10.2)$$

Le quatrième terme résulte du traitement du recouvrement des états d entre ions adjacents, combiné avec le modèle rectangulaire de la densité des états d. Il est attractif et nécessite la connaissance du nombre de coordination C, de la distance entre plus proches voisins D et du rayon r_d des états d. Par ailleurs,

il est proportionnel à la largeur de la bande d et varie en puissance inverse cinquième de la distance intermoléculaire, selon

$$E_b = -15,45\, C^{1/2}\, Z_d\, (1-Z_d/10) r^3_d/D^5 \qquad (2.10.3)$$

Le dernier terme, qui est une correction du terme précédent, doit être vu comme un décalage du centre de gravité de la bande d. Il provient de la non orthogonalité des états d. Il est répulsif et varie en puissance inverse huitième de la distance intermolécu-laire, comme indiqué sur la relation suivante

$$E_c = 11,4\;\; C\, Z_d\, r^6_d/D^8 \qquad (2.10.4)$$

Des relations précédentes nous pouvons constater que seuls les deux paramètres r_d et R_c sont nécessaires pour calculer l'énergie totale des métaux de transition. Les valeurs de r_d sont celles de Harrison et Froyen (1980) et les valeurs de R_c, tirées de Wills et Harrison (1983), ont été obtenues à partir de la condition de la pression nulle.

Pour la simplicité du calcul, Wills et Harrison (1983) ignorent la redistribution entre les électrons libres et les électrons de la bande d, ainsi que les propriétés magnétiques de la série 3d et le couplage spin-orbite dans les états 5d. En outre ils ont négligé les effets de corrélation entre les électrons de conduction.

2.11 INTERACTION DANS LES METAUX DE TRANSITION

Toujours suivant la prescription de Wills et Harrison (1983), pour obtenir le potentiel interionique des métaux de transition on doit inclure l'effet des électrons d en ajoutant au potentiel des métaux simples, correspondant à la relation 2.7.5,

deux contributions analogues à E_b et E_c. L'expression du potentiel interionique de paire est ainsi

$$U(R) = Z_s^2 e^2/R\left[1-(2/\Pi)\int_0^\infty dq\, F_N(q)\sin qR/q\right] \qquad (2.11.1)$$

$$+ V_b(R) + V_c(R)$$

Le terme $V_b(R)$ est associé formellement à E_b, et son expression est

$$V_b(R) = -28{,}1/\Pi\,(12/C)^{1/2}\, Z_d\,(1-Z_d/10)\, r^3_d/R^5 \qquad (2.11.2)$$

métal	r_s	R_c	r_d	D
Sc	2.99	1.80	2.34	3.30
Ti	2.66	1.72	2.04	3.05
V	2.46	1.64	1.85	2.91
Cr	2.34	1.55	1.70	2.81
Mn	2.36	1.47	1.63	2.85
Fe	2.33	1.34	1.51	2.85
Co	2.30	1.17	1.44	2.94
Ni	2.28	1.00	1.34	3.00

Tab.2.1 Paramètres (en unités atomiques) nécessaires aux calculs du potentiel interionique des métaux de transition de la série 3d (Wills et Harrison 1983).

Quant à $V_c(R)$, correspondant au terme E_c, qui traduit l'effet du déplacement du centre de gravité de la bande d, il a pour expression

$$V_c(R) = (225/\Pi^2)\, Z_d\, r^6_d/R^8 \qquad (2.11.3)$$

Wills et Harrison (1983) ont appliqué le formalisme précédent aux calculs des constantes élastiques des métaux de transition solides. Pour déterminer le potentiel interionique dans les métaux de transition liquides, nous avons utilisé, et reporté dans le tableau 2.1, les paramètres fournis par ces auteurs. En ce qui concerne le nombre de plus proches voisins dans les liquides, nous avons choisi C = 12. Nous avons également représenté sur la figure 2.3, le potentiel interionique de certains métaux de

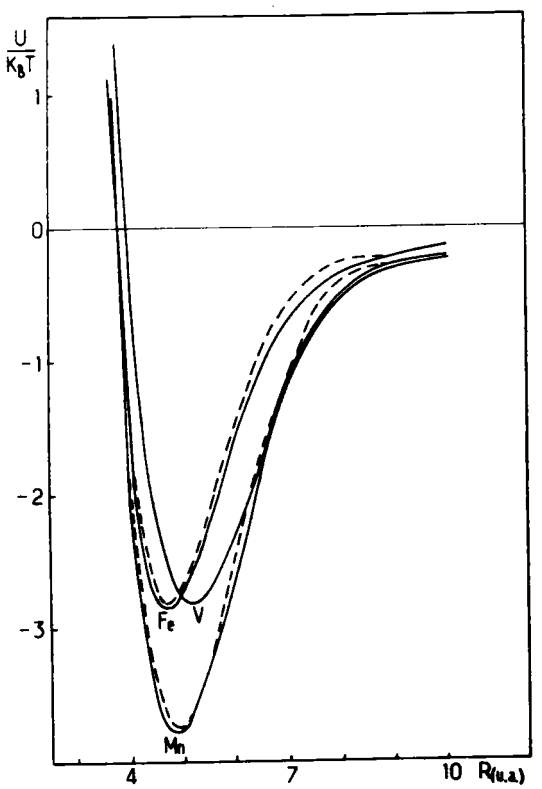


Fig 2.3 Potentiels interioniques du Fe, Mn et V avec la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi. Pour le Fe et le Mn, les courbes en pointillés correspondent à la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi.

transition. Nous pouvons voir sur cette figure l'influence des effets d'échange et de corrélation, puisque nous avons utilisé les fonctions diélectriques d'Ichimaru et Utsumi (1981) et de Vashishta et Singwi (1972). Il se trouve que la différence entre ces deux fonctions diélectriques est beaucoup plus petite que dans le cas des métaux simples. D'autre part nous pouvons noter que la position du puits de potentiel est plus proche de l'origine que dans le cas des métaux alcalins. Dans le but de comparer nos résultats avec ceux d'autres auteurs, nous avons montré sur la figure 2.4 le potentiel interionique du nickel. Des calculs ont été également effectués pour les métaux nobles liquides (Regnaut et al 1983, 1985) ainsi que dans le solide (Mc Donald et Taylor 1984, Moriarty 1985, Greenside et Schlüter 1985).

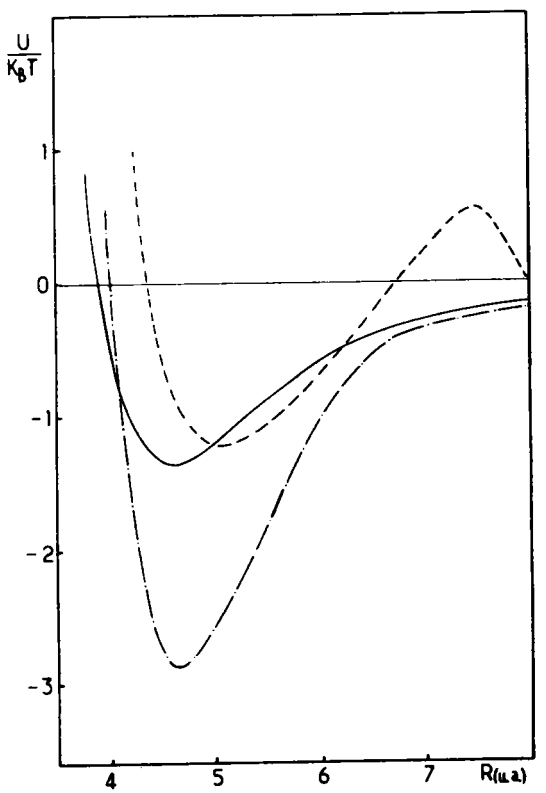


Fig.2.4 Potentiel interionique du nickel. La courbe en pointillé est tirée de Miller et Bristowe (1978), la courbe en traits alternés est de Baskes et Melius (1979) et la courbe en trait continu correspond à nos résultats, obtenus avec la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi.

2.12 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit le procédé de calcul de l'énergie totale d'un métal liquide simple, résultant de la conjugaison de la théorie quantique des métaux et de la théorie des fluides classiques. Nous avons mis en évidence les actions réciproques des ions et des électrons de conduction, et nous avons vu que, si l'on ne doit pas faire abstraction des électrons dans la description de l'arrangement des ions, l'étude de la structure électronique doit aussi être affectée par la présence des ions.

Dans les quatre premiers paragraphes, nous avons donné un bref aperçu de la théorie électronique des métaux, en rappelant le traitement des interactions électrons-ions par la méthode des pseudopotentiels et en indiquant le rôle des fonctions diélectriques pour tenir compte des interactions entre les électrons de conduction .

Dans les quatre paragraphes suivants, nous avons étudié en détail les différentes contributions à l'énergie interne d'un métal simple. Puis, nous avons séparé la contribution qui dépend de la structure ionique de celle qui dépend uniquement du volume. Ceci nous a permis de définir le potentiel interionique de paire qui est un ingrédient de base dans le calcul de nombreuses propriétés physiques. Cette quantité sera utile, en particulier dans le chapitre 3, lorsque nous déterminerons l'énergie libre des métaux liquides par la méthode variationnelle.

Enfin dans les trois derniers paragraphes, nous avons présenté le traitement des métaux de transition par la méthode des pseudopotentiels. Le rôle des électrons d est primordial et le formalisme des pseudopotentiels doit être considérablement modifié. Pour l'essentiel nous avons suivi les travaux de Harrison qui ont débutés en 1969 et qui sont à la base des premières expressions du potentiel interionique de paire dans les métaux de transition. Ces travaux se développent et les progrés sont en cours surtout grâce à l'introduction des interactions à trois corps (Moriarty 1985).

CHAPITRE 3

CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE PAR LA METHODE DE MINIMISATION

3.1 INTRODUCTION

Les propriétés thermodynamiques des métaux liquides sont fréquemment étudiées par la théorie des perturbations thermodynamiques (Aschroft et Stroud 1978). Parmi les méthodes disponibles, la méthode variationnelle d'optimisation de l'énergie libre, de Gibbs Bogoliubov, est particulièrement bien adaptée (Feymmann 1972). Dans cette technique, l'expression de l'énergie libre d'Helmholtz se compose de l'énergie libre du système de référence, à la même densité que le système réel, plus un terme perturbateur de la forme $\langle H-H^{ref}\rangle_{H^{ref}}$. Ce dernier est la différence entre l'hamiltonien du système réel et du système de référence.

Dans le cas où l'on considère seulement les interactions interparticulaires, l'énergie totale du métal (rel.1.3.4) est dominée par des interactions à longue distance $\mathcal{U}(R,\rho)$, plus un terme dépendant uniquement du volume $U(\rho)$. En suivant la méthode de Mansoori et Canfield (1969), écrivons l'inégalité de Gibbs Bogoliubov

$$F < F^{ref} + \langle \mathcal{U}-\mathcal{U}^{ref}\rangle_{\mathcal{U}^{ref}} + U(\rho) \qquad (3.1.1)$$

U est l'énergie potentielle du système réel et U^{ref} celle du système de référence. F^{ref} est l'énergie libre du système de référence et $\langle \mathcal{U}-\mathcal{U}^{ref}\rangle_{\mathcal{U}^{ref}}$ est la différence des énergies potentielles moyennée sur la fonction de corrélation de paire du système de référence.

Le changement d'appellation "système réel" en "système de référence" nous permet d'écrire

$$F^{ref} + \langle \mathcal{U}-\mathcal{U}^{ref} \rangle_{\mathcal{U}} < F < F^{ref} + \langle \mathcal{U}-\mathcal{U}^{ref} \rangle_{\mathcal{U}^{ref}} \qquad (3.1.2)$$

Ce résultat est d'importance capitale puisqu'il permet de calculer l'énergie libre du système réel avec d'autant plus de précision que le système de référence se rapproche du système réel. L'inégalité de Gibbs-Bogoliubov s'écrit aussi en terme de la fonction de corrélation de paire g (R,ς)

$$F < F^{ref} + U(\rho) + (\rho/2) \int [\mathcal{U}(R) - \mathcal{U}^{ref}(R)] g^{ref}(R,\varsigma)\, d\vec{R} \qquad (3.1.3)$$

ς étant le paramètre variationnel du système de référence, qui sera σ pour le modèle des sphères dures et Γ pour le modèle OCP.

Dans ce troisième chapitre, nous présentons le traitement du calcul de l'énergie libre, des métaux alcalins, par la méthode de minimisation avec le modèle des sphères dures dans les espaces direct et réciproque. Nous étudions l'influence du rayon de coeur du pseudopotentiel d'Ashcroft et de la fonction diélectrique sur l'énergie libre. Ensuite, nous effectuons le calcul avec le modèle de plasma à un composant en utilisant un groupement particulier des termes énergétiques. Nous étudions l'influence de diverses expressions analytiques de l'énergie interne nécessaires au calcul de l'énergie de structure de bande et de l'énergie de Madelung. Nous cherchons également à voir l'influence de différentes fonctions diélectriques sur l'énergie libre des métaux liquides. L'expression analytique du facteur de structure, établie dans le premier chapitre, est testée par comparaison des résultats de l'énergie libre obtenus avec les formes disponibles du facteur de structure. Enfin, le paramètre variationnel qui correspond au minimum d'énergie libre permet de recalculer les grandeurs thermodynamiques du § 1.4 avec plus de précision.

L'absence d'expression de la transformée de Fourier du potentiel effectif des métaux de transition, nous a conduit à effectuer le calcul de l'énergie libre dans l'espace direct en adoptant seulement le modèle des sphères dures et en utilisant le potentiel effectif proposé par Wills et Harrison (1983).

3.2 PRINCIPE VARIATIONNEL UTILISE AVEC LES SPHERES DURES

La procédure variationnelle a été employée par de nombreux auteurs, pour les métaux alcalins (Stroud et Ashcroft 1972, Jones 1973, Umar et al 1974, Kumaravadivel et Evans 1976, Hafner et al 1984), mais elle commence également à être utilisée pour les métaux de transition (Li et al 1986, Aryasetawn et al 1986). Le paramètre variationnel du système HS est le diamètre des sphères dures σ. En utilisant le fait que $g^{HS}(R,\sigma)$ est nulle pour les valeurs de $R < \sigma$, et que $u^{HS}(R,\sigma)$ est nulle pour $R > \sigma$, le produit $[g^{HS}(R,\sigma) . u^{HS}(R,\sigma)]$ est nul partout. Ainsi, l'inégalité 3.1.3 appliquée au système de référence des sphères dures s'écrit

$$F < F^{HS} + U(\rho) + (\rho/2) \int \mathcal{U}(R)\, g^{HS}(R,\sigma)\, \overrightarrow{dR} \qquad (3.2.1)$$

$$F < F^{HS} + U(\rho) + (\rho/2) \int \mathcal{U}(R) \left[g^{HS}(R,\sigma) - 1 \right] \overrightarrow{dR} + (\rho/2) \int \mathcal{U}(R)\, \overrightarrow{dR} \qquad (3.2.2)$$

La relation 3.2.2 est écrite dans le but d'utiliser le facteur de structure a(q), qui est lié à la fonction de distribution radiale par la relation 1.2.28, et dont on dispose sous forme analytique (rel.1.2.36). Afin d'exprimer les calculs dans l'espace réciproque, écrivons le potentiel d'interaction dans l'espace des q en prenant sa transformée de Fourier

$$\mathcal{U}(R) = (1/V) \sum_{q} u(q)\, e^{i\vec{q}\vec{R}} \qquad (3.2.3)$$

Le dernier terme du second membre de la relation 3.2.2 peut s'écrire

dans l'espace réciproque, au moyen du symbole de Kronecker, sous la forme

$$(\rho/2)\int(1/V)\sum_{q} u(q)\, e^{i\vec{q}\vec{R}}\, d\vec{R} = (\rho/2)\sum_{q} u(q)\delta_{q,o} = (\rho/2)\lim_{q\to o} u(q) \qquad (3.2.4)$$

En utilisant les relations 3.2.3, 2.6.1 et 1.2.28, la relation 3.2.2 s'écrit dans l'espace réciproque en termes du facteur de structure $a(q,\sigma)$

$$F < F^{HS} + U(\rho) + 1/(16\Pi^3)\int u(q)\left[a^{HS}(q,\sigma) - 1\right] d\vec{q} \qquad (3.2.5)$$

$$+ (\rho/2)\lim_{q\to o} u(q)$$

L'expression de l'énergie libre F^{HS} du système de référence des sphères dures, que nous utilisons par la suite, est celle de Carnahan et Starling (1969)(rel.1.3.21). Quant au terme d'énergie indépendante de la structure $U(\rho)$, donné par la relation 2.8.6, il se modifie à l'aide des relations 2.8.5 et 2.6.1 sous la forme

$$U(\rho) = E_{eg} - \rho/2(4\Pi Z^2e^2)(\Pi\hbar^2/(4me^2K_F) - \varphi'/K_F^2) - Z^2e^2/\Pi\int_0^\infty F_N(q)dq \qquad (3.2.6)$$

Si l'on désire calculer cette contribution énergétique, on doit expliciter la caractéristique énergie-vecteur de transfert normalisée $F_N(q)$, au moyen de la relation 2.6.8. Cependant, cela n'est pas nécessaire puisqu'elle s'élimine avec une partie du troisième terme de la relation 3.2.5. En effet, cette dernière peut s'écrire explicitement en fonction de $F_N(q)$ avec la relation 2.7.4

$$Z^2e^2/\Pi\int_0^\infty dq\left[a^{HS}(q,\sigma) - 1\right](1 - F_N(q)) = E_M + E_{bs} + Z^2e^2/\Pi\int_0^\infty F_N(q)dq \qquad (3.2.7)$$

Nous avons tenu compte des relations 2.6.2 et 2.6.7 pour écrire le second membre de la relation précédente.

Si l'on exprime maintenant le dernier terme de la relation 3.2.5 au moyen de la relation 2.7.4, en s'aidant des relations 2.8.3 et 2.6.12, on aboutit au résultat suivant

$$\rho/2 \lim_{q\to 0} u(q) = E_H + 4\Pi Z^2 e^2 \rho/2 \left[\Pi\hbar^2/(4me^2K_F) - \wp'/K_F{}^2\right] \qquad (3.2.8)$$

En rassemblant toutes ces contributions, on remarque que l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov (rel.3.2.5) se simplifie sous une forme où seuls les termes $F^{CS}(\sigma)$, $E_M(\sigma)$ et $E_{bs}(\sigma)$ dépendent du paramètre variationnel σ,

$$F < F^{CS}(\sigma) + E_{eg} + E_H + E_M(\sigma) + E_{bs}(\sigma) \qquad (3.2.9)$$

3.3 PRINCIPE VARIATIONNEL UTILISE AVEC LE PLASMA A UN COMPOSANT

La procédure variationnelle décrite par l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov reste valable avec le système de référence de plasma à un composant. Elle a déjà été utilisée pour les métaux alcalins (Mon et al 1981, Ono et Yokoyama 1984), mais non pour les métaux de transition, bien qu'ils aient été l'objet, de même que les métaux de terres rares, de récentes études (Itami et Shimoji 1984, Hiroshi et al 1986, Yokoyama et al 1986, Aryasetiawan et al 1986).

Dans l'OCP on considère que le paramètre variationnel est Γ°. Il ne doit pas être confondu avec le véritable paramètre de plasma Γ défini par la relation 1.2.38, bien qu'il ait les mêmes caractéristiques. Le choix de Γ° repose sur l'image physique suivante : si la charge réelle de l'ion est (Z.e), il n'en demeure pas moins que le gaz d'électrons, par son effet d'écran, contribue à réduire sensiblement la charge ionique à une valeur (Z°.e), liée au paramètre variationnel Γ° par une relation analogue à 1.2.38. Dans ce cas, l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov devient

$$F < F^{ocp} + (\rho/2) \lim_{q\to 0} \mathcal{U}^{ocp} + U(\rho) + (\rho/2) \int \left[\mathcal{U}(R) - \mathcal{U}^{ocp}(R,\Gamma^0)\right] g^{ocp}(R,\Gamma^0) d\vec{R} \qquad (3.3.1)$$

Pour exprimer l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov dans l'espace des moments, on procède de la même manière qu'avec le modèle des sphères dures. Intéressons nous tout d'abord à l'énergie libre du modèle OCP. Son expression tirée de la relation 1.3.34 est

$$F^{ocp} = F^{id} + \Delta U^{ocp} - T\Delta S^{ocp} \qquad (3.3.2)$$

Nous avons inclus, dans la relation 3.3.1, le terme divergent ($\lim \mathcal{U}^{ocp}$) qui est généralement absent dans la définition de l'énergie d'excès du modèle OCP (rel.1.3.25). Il s'élimine en se combinant avec d'autres termes et assure ainsi la neutralité du système.

Toutes les autres quantités ont été définies dans le § 1.3. En ce qui concerne la contribution énergétique indépendante de la structure $U(\rho)$, son expression est fournie par la relation 3.2.6. Contrairement au modèle HS, le produit [$g^{ocp}(R,\Gamma^0)\mathcal{U}^{ocp}(R,\Gamma^0)$] est différent de zéro, à cause du potentiel coulombien du modèle OCP .

Tranformons maintenant la contribution énergétique dépendante de la structure, en utilisant le facteur de structure de l'OCP, de la même manière que pour obtenir la relation 3.2.5.

$$1/(16\Pi^3)\int d\vec{q}\left[\mathcal{U}(q)-\mathcal{U}^{ocp}(q,\Gamma^0)\right]\left[a^{ocp}(q,\Gamma^0)-1\right]$$
$$+ (\rho/2)\lim_{q\to 0}\left[\mathcal{U}(q) - \mathcal{U}^{ocp}(q,\Gamma^0)\right] \qquad (3.3.3)$$

Aprés simplifications de la relation 3.3.1, nous aboutissons à l'expression suivante de l'énergie libre

$$F < F^{id} - T\Delta S^{ocp} + U(\rho) + 1/(16\Pi^3)\int d\vec{q}\,\mathcal{U}(q)\left[a^{ocp}(q,\Gamma^0)-1\right]$$
$$+ (\rho/2)\lim_{q\to 0}\mathcal{U}(q) \qquad (3.3.4)$$

La simplification a été possible en développant la relation 3.3.3 et en faisant apparaitre l'énergie d'excès ΔU (rel.1.3.25) dans une partie de l'intégrale, qui s'est éliminée ensuite. Par ailleurs, nous avons dû expliciter l'interaction $u^{ocp}(q,\Gamma^0)$ pour faire disparaitre sa limite lorsque q -> 0

$$\mathcal{U}^{ocp}(q,\Gamma^0) = 4\Pi Z^2 e^2/q^2 \qquad (3.3.5)$$

Nous pouvons encore modifier l'intégrale de la relation 3.3.4, en introduisant $F_N(q)$ au moyen de la relation 2.7.4. Cette intégrale se décompose ainsi

$$1/(4\Pi^2)\,(Z/Z^0)^2 \int d\vec{q}\;\; Z^{02}e^2/q^2\,[a^{ocp}(q,\Gamma^0)-1]$$

$$-1/(16\Pi^3)\int d\vec{q}\,(4\Pi Z^2e^2/q^2)\,F_N(q)\,[a^{ocp}(q,\Gamma^0)-1] \qquad (3.3.6)$$

Ecrivons l'énergie libre en réintroduisant l'énergie d'excès au moyen de la relation 3.3.2. Nous obtenons alors

$$F < F^{ocp} - \Delta U^{ocp}(1-\Gamma/\Gamma^0) + U(\rho) - (Z^2e^2/\Pi)\int_0^\infty dq\,F_N(q)\,a^{ocp}(q,\Gamma^0)$$

$$+ (Z^2e^2/\Pi)\int_0^\infty dq\,F_N(q) + (\rho/2)\lim_{q\to 0}\mathcal{U}(q) \qquad (3.3.7)$$

Simplifions encore cette expression en explicitant la contribution énergétique indépendante de la structure $U(\rho)$ à l'aide de la relation 3.2.6. La forme finale de l'énergie libre que nous utiliserons pour calculer les grandeurs thermodynamiques des métaux alcalins liquides est alors

$$F < F^{ocp}(\Gamma^0) - \Delta U^{ocp}(\Gamma^0)\,(1-\Gamma/\Gamma^0)$$

$$+ E_{eg} + E_H + E_{bs}(\Gamma^0) \qquad (3.3.8)$$

où E_{bs} a été défini par la relation 2.6.7. Cette expression est

particulièrement intéressante car elle permet une comparaison terme à terme avec celle des sphères dures (rel.3.2.9). Le second terme de la relation 3.3.8, correspondant à l'énergie de Madelung, peut être déterminé sous forme intégrale ou analytiquement, avec la relation 1.3.28.

L'essentiel de notre travail est basé sur l'étude théorique des propriétés thermodynamiques des métaux liquides par les deux systèmes de référence HS et OCP. L'énergie libre des alcalins peut être calculée aussi bien dans l'espace direct que dans l'espace réciproque. Par contre, pour les métaux de transition, elle ne peut être évaluée que dans l'espace direct, car il est impossible de calculer les transformées de Fourier des termes d'hybridation.

3.4 TECHNIQUES DE CALCUL NUMERIQUE

Toutes les grandeurs (énergie et longueur) utilisées dans ce mémoire sont exprimées dans le système d'unités atomiques. Néanmoins, le calcul des énergies dans le système international est possible à condition d'arranger soigneusement les termes contenant les constantes universelles ($\hbar$, K_B, e...), de manière à ne pas dépasser la capacité de l'ordinateur. Tous les calculs ont été faits sur le micro-ordinateur Digital Professional 350. Dans le système d'unités atomiques on peut travailler en simple ou en double précision, alors que dans le système international la double précision est indispensable.

Pour effectuer les calculs des intégrales, nous avons utilisé les programmes d'intégration de Simpson et de Romberg. Cette dernière méthode, très précise, consiste à indiquer les bornes d'intégration, le nombre maximum d'intervalles et la précision désirée. Elle est également plus rapide que la méthode de Simpson et particulièrement bien adaptée pour intégrer les fonctions analytiques. Cependant, lorsque les fonctions à intégrer

se présentent sous forme numérique, il est plus avantageux d'employer la méthode de Simpson, à pas d'intégration constants. Ainsi, pour intégrer le facteur de structure tabulé de Rogers et al (1983) ou pour calculer la fonction de corrélation directe c(R), on a tout intérêt à utiliser la méthode de Simpson.

Dans la détermination de l'énergie libre, nous avons besoin de minimiser une fonction connue numériquement. A cet effet, il existe de nombreuses méthodes que l'on peut classer grossièrement entre les méthodes de gradient, qui nécessitent le calcul des dérivées, et les autres. Dans ces dernières, on calcule la fonction pour différentes valeurs des paramètres variationnels, en quadrillant et en explorant le domaine de variation de ces paramètres selon divers critères. Avec les méthodes de gradient, nous n'avons pas rencontré les succés escomptés, car la fonction pouvait se piéger dans des minima secondaires lorsque le domaine n'était pas suffisament délimité. Par contre, la méthode "simplex" (Nelder et Mead 1965), qui peut être utilisée pour minimiser une fonction d'un grand nombre de paramètres, nous a donné entière satisfaction. Quand la fonction ne contient qu'un paramètre, elle s'est avérée plus rapide et plus précise que l'utilisation d'une boucle dans laquelle le paramètre variationnel est incrémenté d'un pas constant. Quand nous avons eu besoin de lisser des valeurs n'évoluant pas linéairement, comme par exemple les paramètres de la forme analytique du facteur de structure de l'OCP (rel.1.4.14), nous avons utilisé un développement de la fonction sur la base des polynômes de Tchébychev.

Pour tester notre programme de minimisation d'énergie, nous avons repris les données de Mon et al (1981), pour le sodium à la température de fusion, les valeurs des paramètres étant Rc = 1,68 u.a., Rs = 4.04537 u.a. et la fonction diélectrique étant celle de Geldard-Vosko. Nous retrouvons exactement les résultats de Mon et al (1981) aprés avoir exprimé les énergies en unité de K_BT.

3.5 EVALUATION DE L'ENERGIE LIBRE DES ALCALINS AVEC LE SYSTEME HS

3.5.1 COMPARAISON DES DIVERSES CONTRIBUTIONS ENERGETIQUES

Dans l'étude générale des propriétés structurales et thermodynamiques des métaux, il est utile d'adopter leur classification d'aprés la structure électronique. Ainsi les métaux alcalins, qui font partie de la classe des métaux simples, contiennent des électrons s dans la bande de conduction. Ces électrons s forment un écran autour des électrons du coeur et les niveaux d'énergie de ces derniers sont bien séparés des niveaux d'énergies de la bande de conduction. L'énergie de structure de bande est ainsi évaluée correctement par le modèle des électrons presque libres.

Comparé au potentiel de Lennard-Jones (6-12) des gaz rares et même à celui des métaux polyvalents, celui des métaux alcalins est mou. Nous avons représenté les interactions de paire à courte distance, pour quelques éléments métalliques, sur la figure 3.1. La mollesse croît de Cs vers Li. Ce manque de dureté est dû essentiel lement aux dimensions des coeurs des ions et aux forces répulsives entre les électrons de valence.

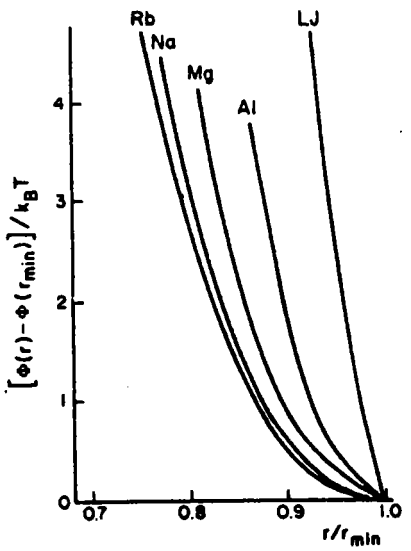


Fig.3.1 Interactions à courte distance de certains éléments métalliques (Kumaravadivel et Evans 1976).

Nous avons tout d'abord effectué les calculs de l'énergie des métaux alcalins dans l'espace réciproque, en utilisant la relation 3.2.9. Les résultats pour le sodium, qui ont été reportés dans le tableau 3.1, ont été obtenus avec la fonction diélectrique de Geldart-Vosko et les valeurs des paramètres de Mon et al (1981). Nous pouvons constater que le minimum de l'énergie libre correspond à la valeur η = 0,43 du paramètre de remplissage.

η	F^{cs}	E_M	E_{bs}	F
0,41	-0,00778	-0,21021	-0,01442	-0,25007
0,42	-0,00759	-0,21104	-0,01383	-0,25012
0,43	-0,00739	-0,21181	-0,01327	-0,25013
0,44	-0,00718	-0,21253	-0,01275	-0,25012
0,45	-0,00697	-0,21322	-0,01226	-0,25011

Tab.3.1 Diverses contributions énergétiques de l'énergie libre du sodium, en u.a. Les contributions indépendantes de la structure sont : E_{eg} = -0,08161 et E_H = 0,06395.

La seule contribution positive de l'énergie libre du sodium est l'énergie de Hartree E_H . Tous les autres termes sont négatifs. L'énergie du gaz d'électrons E_{eg} représente 30% de l'énergie totale, l'énergie libre du système de référence F^{ref} est la plus petite contribution avec 3%. L'énergie de Madelung E_M est la plus forte avec 80% et l'énergie de structure de bande E_{bs} environ 5%.

Nous allons maintenant chercher l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la position du minimum de l'énergie libre.

3.5.2 INFLUENCE DE LA FONCTION DIELECTRIQUE

Nous utilisons trois fonctions diélectriques : celles de Geldart et Vosko (1966), de Vashista et Singwi (1970) et la plus récente d'Ichimaru et Utsumi (1981).

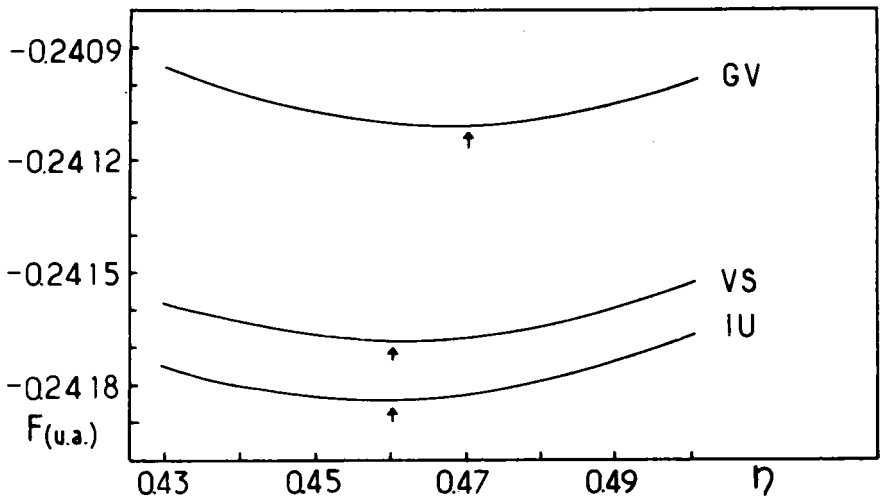


Fig.3.2 Influence de la fonction diélectrique sur l'énergie libre de Na, à Tf = 373 K, avec Rc = 1.82 u.a. et d = 928 Kg/m³.

La figure 3.2 montre que la fonction diélectrique d'Ichimaru Utsumi fournit une énergie libre plus basse que celles de Vashishta Singwi et de Geldart-Vosko. Il est probable qu'elle décrit mieux les effets d'échange et de corrélation. Notons aussi, que la fonction diélectrique de Geldart-Vosko donne le minimum d'énergie libre à η = 0,47 alors qu'il est de 0,46 pour les deux autres fonctions diélectriques.

3.5.3 INFLUENCE DU RAYON DE COEUR Rc

Pour Na par exemple, on trouve dans la littérature des valeurs de Rc qui varient de 1.68 u.a.(Mon et al 1981) à 1.82 u.a. (Chaturvedi et al 1981). La figure 3.3 montre l'influence du rayon de coeur sur l'énergie libre de Na, à la température de fusion. Ainsi, lorsque Rc diminue, l'énergie libre est plus faible, mais

le minimum de l'énergie libre est décalé vers les faibles valeurs de η (= 0,41). La valeur de η est sous estimée, alors que celle qui correspond à Rc = 1,82 u.a. est raisonnable (= 0.46).

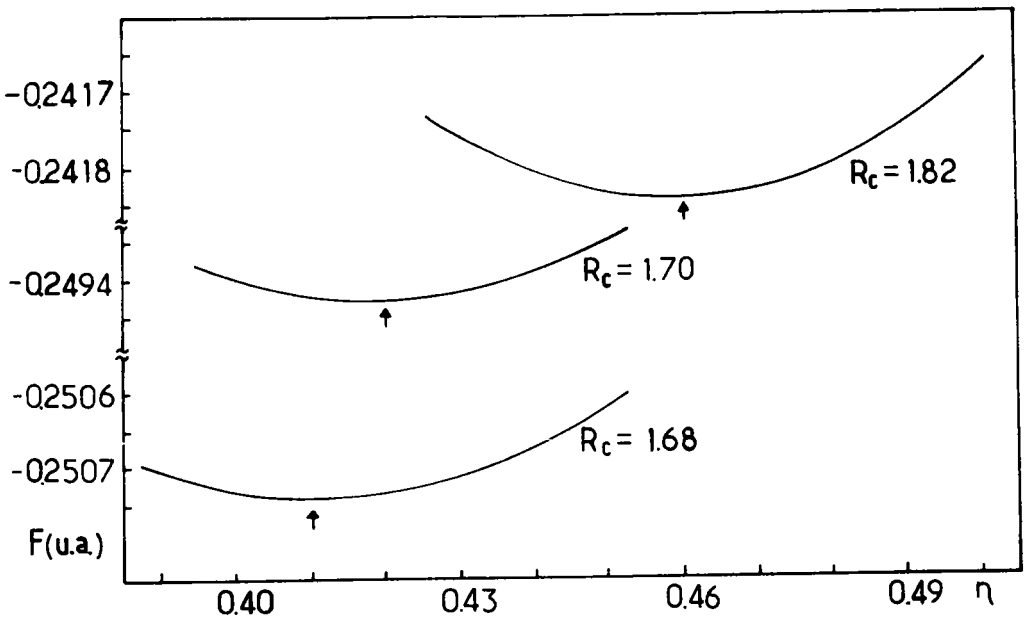


Fig.3.3 Influence du rayon de coeur sur l'énergie libre de Na.

3.5.4 CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE DANS L'ESPACE DIRECT

Il nous a semblé utile d'effectuer le calcul de minimisation de l'énergie libre des alcalins dans l'espace direct. Pour cela nous utilisons la relation 3.2.1 au lieu de la relation 3.2.9. Le terme d'énergie indépendant de la structure (rel.3.2.6) contient l'énergie du gaz d'électrons plus deux termes supplémentaires, qui s'éliminaient dans l'espace réciproque, mais que l'on doit calculer ici. Le premier a une forme analytique simple, le second nécessite une intégration numérique de $F_N(q)$. Pour calculer la contribution dépendant de la structure, nous avons utilisé la fonction de corrélation de paire $g^{HS}(R,\sigma)$ avec la correction de Verlet et Weis (1972). Dans le tableau 3.2, nous avons présenté les différentes contributions de l'énergie libre du sodium, obtenues avec ce mode de représentation.

η	F^{CS}	$U(R,\rho)$	F(dir.)	F(rec.)
0,41	-0,00778	-0,00835	-0,25005	-0,25007
0,42	-0,00759	-0,00858	-0,25008	-0,25012
0,43	-0,00739	-0,00880	-0,25010	-0,25013
0,44	-0,00718	-0,00900	-0,25009	-0,25012
0,45	-0,00697	-0,00920	-0,25008	-0,25011

Tab.3.2 Contributions énergétiques à l'énergie libre du sodium, en u.a., dans l'espace direct. Le terme indépendant de la structure, défini par la relation 3.2.6, a pour valeur $U(\rho)$ = - 0,08161 - 0,00976 - 0,14254 = - 0,23391 u.a.

A titre de comparaison nous avons placé dans la dernière colonne de ce tableau l'énergie libre de Na obtenue dans l'espace réciproque (voir tableau 3.1). L'énergie dépendant de la structure est calculée une fois avec le facteur de structure $a^{HS}(q,\sigma)$ et l'autre fois avec la fonction de corrélation de paire $g^{HS}(R,\sigma)$ incluant les corrections de Verlet et Weis (1972). La position du minimum d'énergie reste inchangée. Il existe un écart infime entre les énergies évaluées dans les deux espaces, qui ne peut être imputé qu'aux calculs numériques. Pour l'intégration numérique, nous utilisons les mêmes bornes d'intégration dans les deux calculs, à savoir [0, 25 K_F] et [0, 5σ] pour les variables q et R, respectivement. Les calculs ont été effectués avec les paramètres indiqués dans le tableau 3.3.

Comme cela a déjà été souligné, nous constatons que la contribution énergétique indépendante de la structure $U(\rho)$ représente plus de 90% de l'énergie libre. Le dernier terme de $U(\rho)$ représente à lui seul 56 %. Nous devons également noter que le temps de calcul consommé dans l'espace réciproque est environ 100

fois plus court que dans l'espace direct. Nous imaginons ainsi l'avantage que représente le mode de calcul dans l'espace réciproque, quand on dispose de la transformée de Fourier des potentiels.

3.5.5 ENERGIE LIBRE DES ALCALINS

La fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi décrit mieux les effet d'échange et de corrélation du sodium, que celles de Geldart-Vosko et de Vashishta-Singwi, c'est pourquoi nous l'adoptons aussi pour calculer l'énergie libre des autres alcalins. Nous avons tracé les courbes représentatives de l'énergie libre des alcalins sur la figure 3.4. Les valeurs du rayon du coeur Rc sont

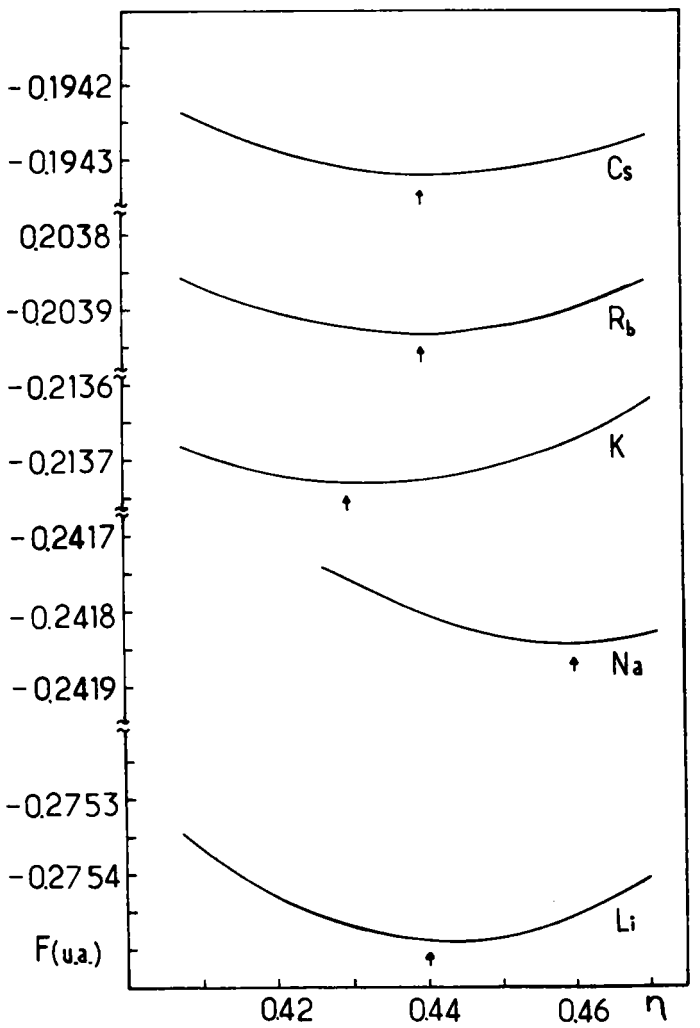


Fig.3.4 Energie libre des alcalins avec le système HS.

celles d'Evans et Sluckin (1981), à l'exception de celle de Na qui est tirée du travail de Chaturvedi et al (1981) et les densités sont de Lucas (1984). Nous pouvons voir que les minima d'énergie libre de Li, Rb et Cs sont situés à η = 0,44 et que celui de K est à 0,43. D'autre part, il est intéressant de remarquer que l'énergie libre des alcalins croît de l'élément le plus léger au plus lourd, de - 0,2755 u.a. pour Li à - 0,1943 u.a. pour Cs.

η	Tf(K)	d(Kg/m³)	Rc(u.a.)
Li	454	515	1,28
Na	373	928	1,68/1,82
K	337	829	2,25
Rb	312	1508	2,45
Cs	302	1837	2,67

Tab.3.3 Valeurs des paramètres d'entrée.

3.6 EVALUATION DE L'ENERGIE LIBRE DES ALCALINS AVEC LE SYSTEME OCP

3.6.1 CHOIX DES RELATIONS

Afin de tester nos calculs de minimisation de l'énergie libre avec le système OCP, décrit dans le §3.3, nous avons refait les calculs d'Ono et Yokoyama (1984), pour Na. Nous avons choisi le formalisme donné dans leur article, c'est-à-dire la relation 3.3.4 permettant de travailler dans l'espace réciproque. Comme eux, nous avons utilisé le facteur de structure tabulé par Rogers et al (1983), la fonction diélectrique de Geldart et Vosko (1966) et

l'expression analytique de l'entropie d'excès de Slattery et al (1980). Nous nous sommes fait indiquer, dans une communication personnelle, leurs résultats avec une incertitude de 0.00005 u.a. et les valeurs des paramètres : T = 373 K, Rc = 1.82 u.a. et d = 928 Kg/m³. Nous avons reporté sur la figure 3.5 nos résultats ainsi que ceux d'Ono et Yokoyama (1984). Nous avons également représenté l'énergie libre obtenue avec la relation 3.3.8. Dans ce cas, l'énergie de Madelung est calculée directement au moyen d'une expression analytique alors que, seule, l'énergie de structure de bande est évaluée par intégration numérique. Avec la relation 3.3.8, l'utilisation d'une expression analytique pour l'énergie de Madelung ne nécessite pas de lissage des valeurs de l'énergie libre, et le minimum situé à Γ = 160 est parfaitement défini. La relation 3.3.8, bien adaptée à l'obtention du minimum d'énergie, sera utilisée par la suite.

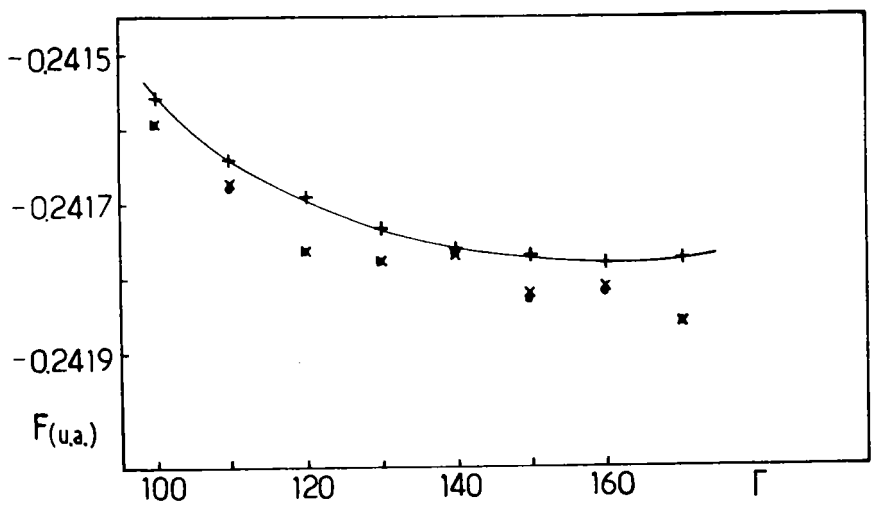


Fig.3.5 Energie libre du sodium, avec le système OCP.
Les points et les croix représentent nos résultats et ceux d'Ono et Yokoyama (1984), obtenus avec la relation 3.3.4. La courbe correspond aux résultats obtenus avec la relation 3.3.8.

Pour savoir quelle est l'influence de la borne supérieure de l'intégrale sur l'énergie libre (rel.3.3.4), nous avons tracé son résultat, sur la figure 3.6. La technique utilisée pour voir

l'effet de la borne supérieure consiste à tronquer l'intégrant à différents noeuds. Nous constatons que les valeurs se trouvent de part et d'autre d'une asymptote. La valeur limite de l'énergie libre est encadrée par deux courbes qui correspondent chacune à une coupure sur des noeuds pairs ou impairs. Ainsi, lorsque la borne augmente, les deux courbes convergent et l'écart entre elles reste inférieur à 0.00002 u.a. quand qa = 25,0. Pour que nos résultats soient comparatifs, nous fixons définitivement la borne supérieure des intégrales à qa = 25,0 et le pas d'intégration à 0,1.

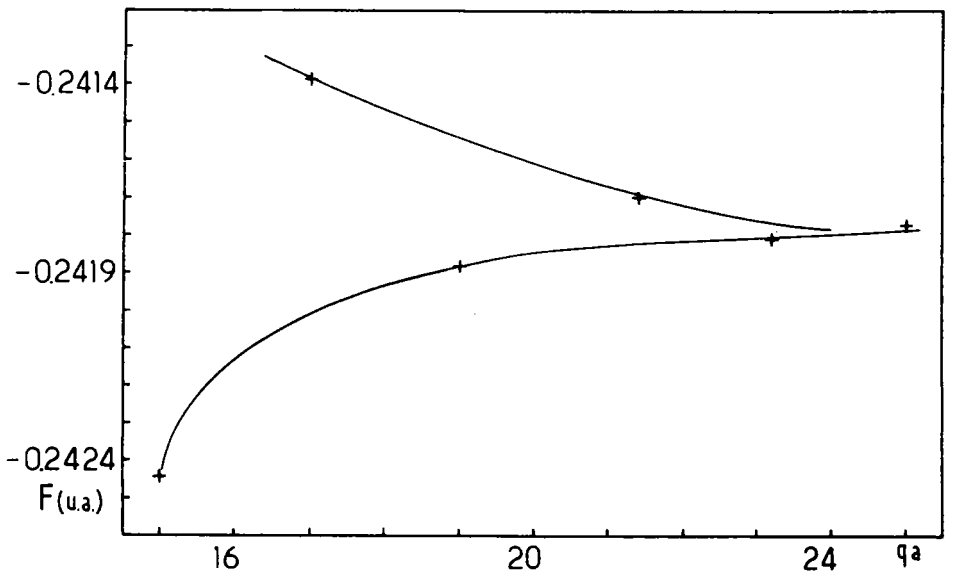


Fig.3.6 Influence de la borne supérieure d'intégration.

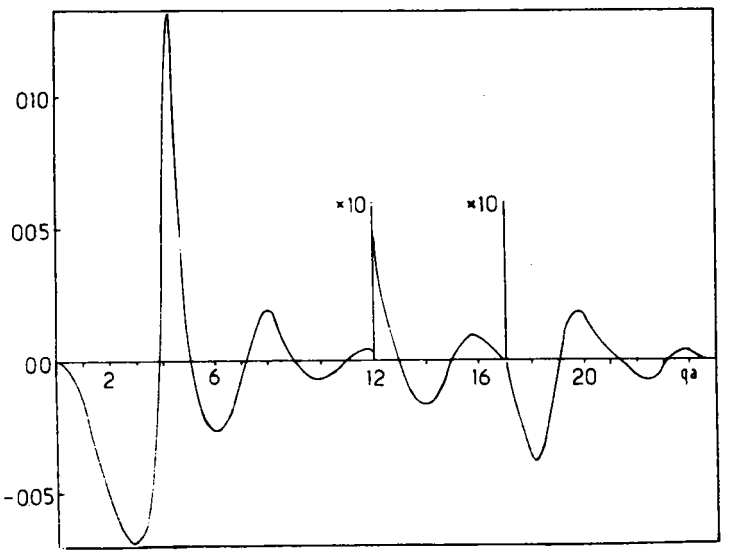


Fig.3.7 Représentation de l'intégrant du terme énergétique, contenu dans la relation 3.3.4.

Une intégration par la méthode de Simpson s'impose sur le dernier terme de la relation 3.3.4, car nous ne disposons pour l'instant que de valeurs tabulées pour le facteur de structure $a^{ocp}(q,\Gamma^0)$. Afin de justifier le choix de la limite d'intégration, nous avons tracé, sur la figure 3.7, pour $\Gamma = 140$, l'intégrant du dernier terme de la relation 3.3.4. Puisque le facteur de structure oscille autour de 1, l'intégrant du terme énergétique dépendant de la structure oscille autour de 0 et les oscillations s'amortissent aux grandes valeurs de qa.

3.6.2 DIVERSES EXPRESSIONS DE L'ENERGIE INTERNE D'EXCES

Dans le paragraphe 1.3.5, nous avons signalé l'existence de différentes expressions analytiques de l'énergie interne d'excès, pour calculer des grandeurs thermodynamiques du système OCP. Afin de sélectionner la meilleure, nous avons calculé l'énergie libre du sodium et nous avons présenté sur la figure 3.8, les résultats provenant des deux expressions analytiques de Slattery et al (1980 et 1982). L'énergie libre calculée avec celle de Slattery et al (1982) est plus stable que la précédente, c'est pourquoi nous l'utiliserons systèmatiquement.

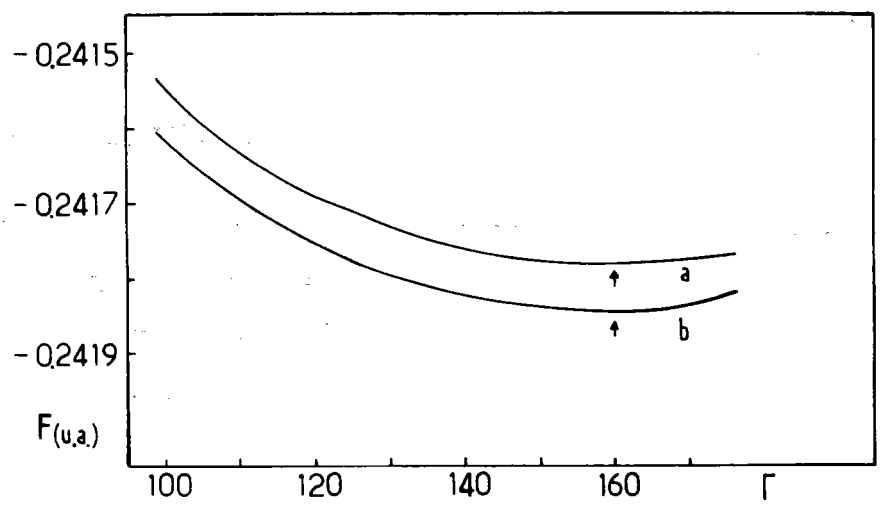


Fig.3.8 Effet de l'expression analytique de l'énergie interne sur l'énergie libre. Les courbes (a) et (b) proviennent respectivement des travaux de Slattery et al (1980 et 1982).

3.6.3 INFLUENCE DE LA FONCTION DIELECTRIQUE

Nous désirons voir le rôle joué par les effets d'échange et de corrélation sur l'énergie libre et sur la position de son minimum. Ainsi, en plus des trois fonctions diélectriques déjà utilisées dans le modèle des sphères dures, nous étudions celle de Tripathy et Mandal (1977), calculée à partir de la théorie des fluctuations de la densité de charge. Cette fonction satisfait exactement à la règle de somme de la compressibilité. Elle présente un pic prononcé au voisinage de q/2Kf, et tend vers 1/3 aux grandes valeurs de q, mais son intérêt réside surtout dans le fait qu'elle est indépendante de l'élément métallique. Par contre elle est tabulée par les auteurs, et pour l'utiliser nous avons dû adapter un programme d'interpolation de Lagrange à cinq points à pas variable.

Sur la figure 3.9, nous avons tracé l'énergie libre de Na, en fonction du paramètre variationnel Γ pour les quatre fonctions diélectriques de Geldart et Vosko (1966), Tripathy et Mandal (1977), Vashishta et Singwi (1972) et Ichimaru et Utsumi (1981). Les calculs sont toujours effectués sous les mêmes conditions (Tf = 373 K, Rc = 1.82 u.a., d = 928 Kg/m³). On s'aperçoit que le

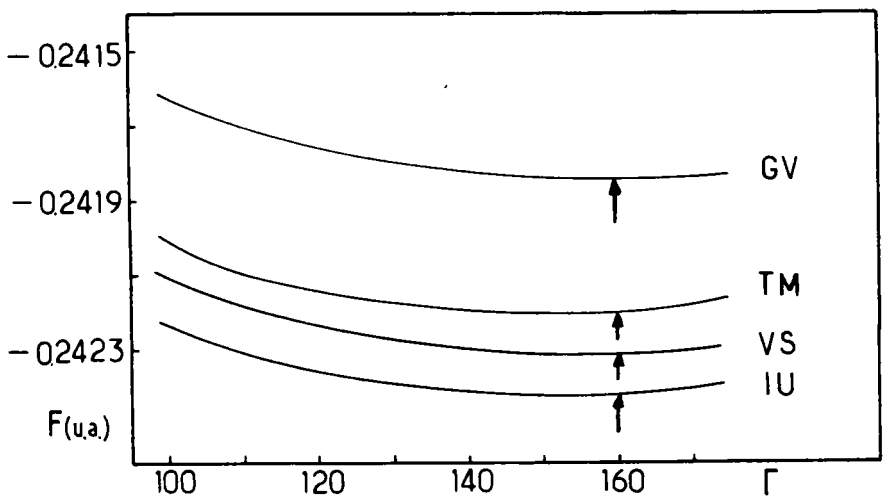


Fig.3.9 Influence de la fonction diélectrique sur l'énergie libre de Na, avec le système OCP.

minimum d'énergie est situé à 160 pour les quatre fonctions diélectriques. Malgré le caractère spécial de la fonction diélectrique de Tripathy-Mandal, la valeur de l'énergie libre qu'elle procure se trouve en dessous de celle de Geldart-Vosko. Mais la valeur de l'énergie la plus faible est fournie par celle d'Ichimaru Utsumi, qui semble actuellement décrire le mieux les effet d'échange et de corrélation. C'est avec cette dernière que nous calculerons l'énergie libre des autres métaux alcalins avec le système OCP.

3.6.4 INFLUENCE DU RAYON DE COEUR Rc

Comme dans le modèle des sphères dures, nous allons rechercher l'influence de Rc sur l'énergie libre de Na. Les deux valeurs de Rc que nous utilisons sont 1.68 u.a. et 1.82 u.a., tirées respectivement de Mon et al (1981) et Chaturvedi et al (1981).

La figure 3.10 montre que, pour Na (Tf = 373 K et d = 928 Kg/m³), les valeurs de l'énergie libre et du paramètre variationnel diminuent lorsque Rc diminue. Cependant, bien qu'elle

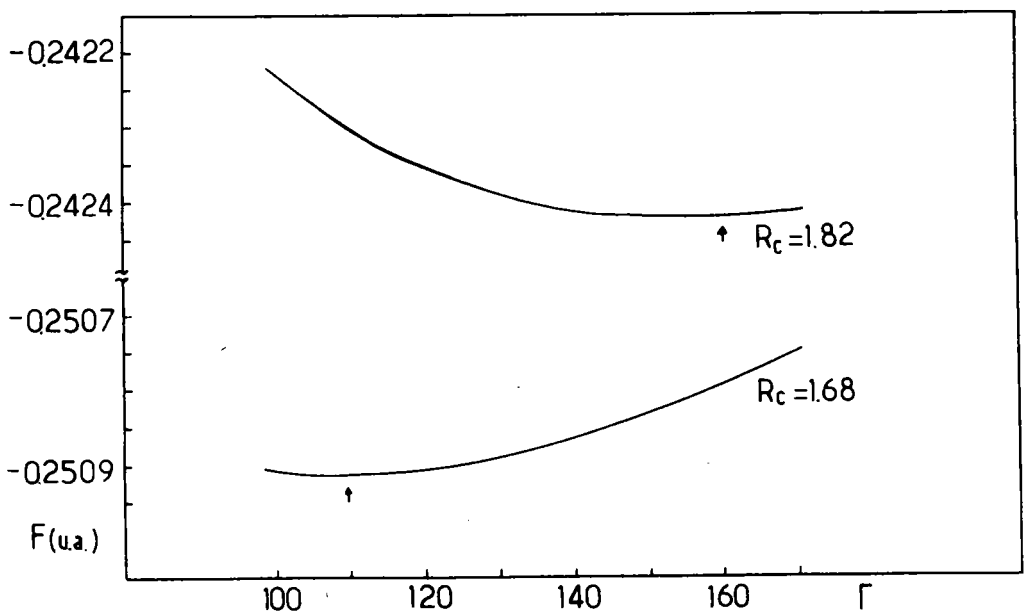


Fig.3.10 Influence de Rc sur l'énergie libre de Na, avec le système OCP.

produise une énergie supérieure, la valeur de Rc = 1,82 u.a. semble meilleure que Rc = 1,68 u.a. car le paramètre variationnel des alcalins est connu pour varier dans l'intervalle [125-160], et non en dessous.

3.6.5 ENERGIE LIBRE DES ALCALINS

Pour calculer l'énergie libre des alcalins, nous avons utilisé la fonction diélectrique d'Ichimaru et Utsumi (1981), le facteur de structure de Rogers et al (1983), l'expression analytique de Slattery et al (1982) ainsi que les valeurs de Rc et de la densité mentionnées dans le § 3.5.4. La figure 3.11 regroupe l'ensemble de nos résultats. Nous constatons que le minimum d'énergie est situé à Γ = 140 pour Cs, Rb, K et Li à Γ= 140 et à

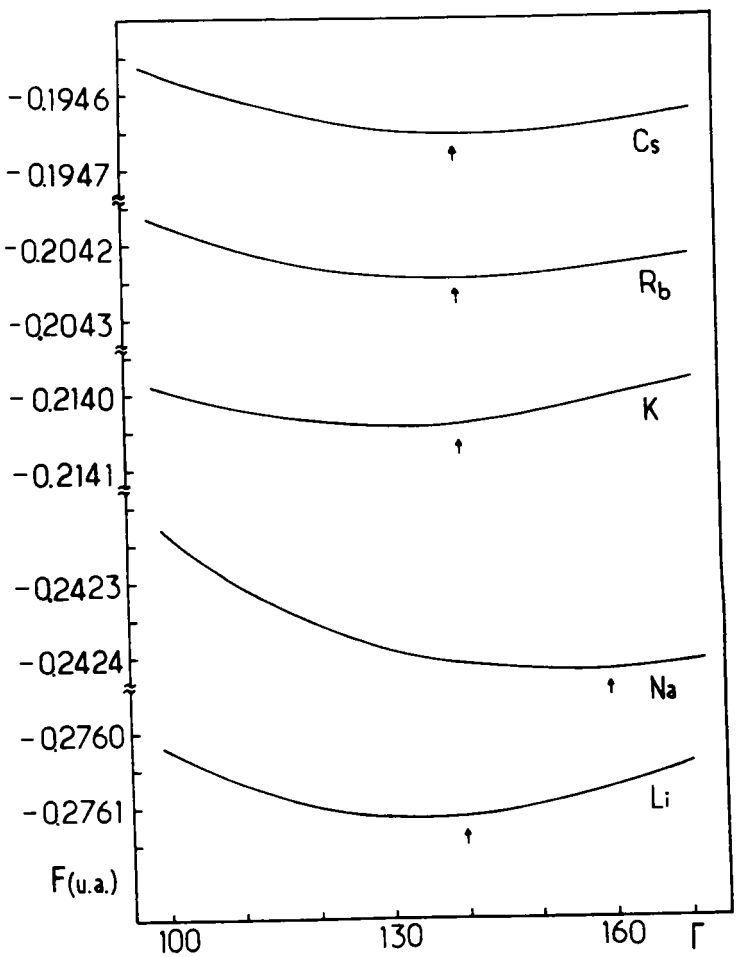


Fig.3.11 Energie libre des alcalins avec le système OCP.

Γ = 160 pour Na. Avec le système OCP, l'énergie libre croît de Li vers Cs, de la même manière qu'avec le système de réference des sphères dures.

3.6.6 ENERGIE OBTENUE AVEC L'EXPRESSION ANALYTIQUE DE $a^{ocp}(q,\Gamma^0)$

Dans le chapitre 1 de ce mémoire, nous avons établi une expression analytique du facteur de structure du modèle OCP. Cette expression, reproduit assez bien le facteur de structure calculé avec l'équation de la chaine hyper-réticulée modifiée par la fonction brige B(R) (MHNC) (Rogers et al 1983). IL nous a paru intéressant de tester la validité de l'expression analytique par le calcul de l'énergie libre des alcalins. Ainsi, nous avons représenté sur la figure 3.12, l'énergie libre de Na évaluée au moyen de l'expression analytique (rel.1.4.14) du facteur de structure et de la forme tabulée de Rogers et al (1983). Les

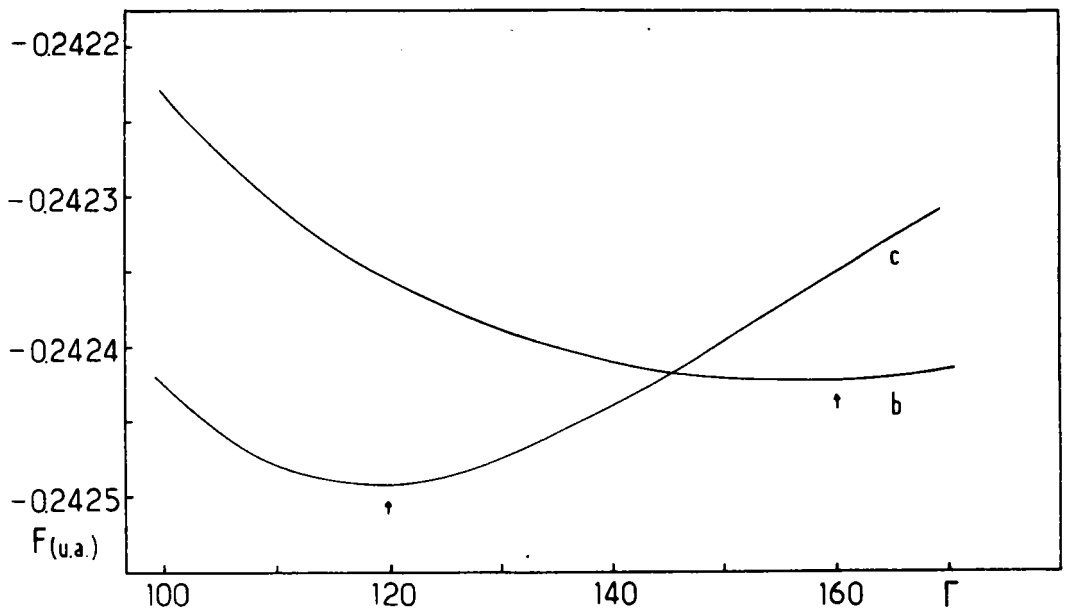


Fig.3.12 Energie libre de Na calculée à partir
(b) du facteur de structure de Rogers et al (1983),
(c) de l'expression analytique du facteur de structure.

calculs sont effectués en utilisant l'expression analytique de l'énergie interne d'excès de Slattery et al (1982), la fonction diélectrique d'Ichimaru et Utsumi (1981) et la même valeur de Rc

(= 1.82 u.a.). Il se trouve que pour tous les alcalins, à l'exception de Li, l'énergie libre calculée à partir de l'expression analytique est sensiblement inférieure à celle qui provient de la forme tabulée du facteur de structure. D'autre part, la concavité de la courbe est plus accentuée et la position du minimum est déplacée vers les faibles valeurs de Γ(= 120). Cette valeur n'est pas très éloignée de celle (Γ= 135) qui est obtenue par Ono et Yokoyama (1984) lorsqu'ils utilisent l'expression analytique du facteur de structure de Chaturvedi et al (1981), la fonction diélectrique de Geldart et Vosko (1966), l'expression analytique de l'énergie interne d'excès de Slattery et al (1980) et Rc = 1,82 u.a. Il est clair que cette différence provient de l'écart existant entre les deux formes du facteur de structure de l'OCP, à partir du second pic. Nous avons également étudié l'influence des fonctions diélectriques, des valeurs de Rc et des expressions analytiques de l'énergie interne d'excès. Les conclusions sont analogues à celles qui ont été tirées avec le facteur de structure de Rogers et al (1983).

3.6.7 COMPARAISON DES RESULTATS ISSUS DES SYSTEMES HS ET OCP

Nous allons terminer cette étude des métaux alcalins en comparant les résultats des énergies libres obtenus avec les deux systèmes de référence que sont les sphères dures et le plasma à un composant. Pour effectuer la comparaison , nous utilisons les mêmes paramètres d'entrée et la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi. Nous avons aussi représenté sur les figures 3.13 et 3.14 les résultats obtenus avec l'expression analytique du facteur de structure de l'OCP.

Nous pouvons constater que pour tous les métaux alcalins l'énergie libre issue du système OCP reste inférieure à celle qui provient du système HS. Ceci confirme bien le résultat de Mon et al (1981) qui avait été obtenu avec Na seulement. Ayant comparé les métaux alcalins entre eux, nous observons que, pour les deux systèmes de références, les énergies libres vont en progressant

de l'élément le plus lourd vers l'élément le plus léger. Enfin, avec l'expression analytique du facteur de structure de l'OCP, l'énergie libre est toujours inférieure à celle qui est calculée au moyen de la forme tabulée. La position du minimum est généralement décalée vers les petites valeurs de Γ.

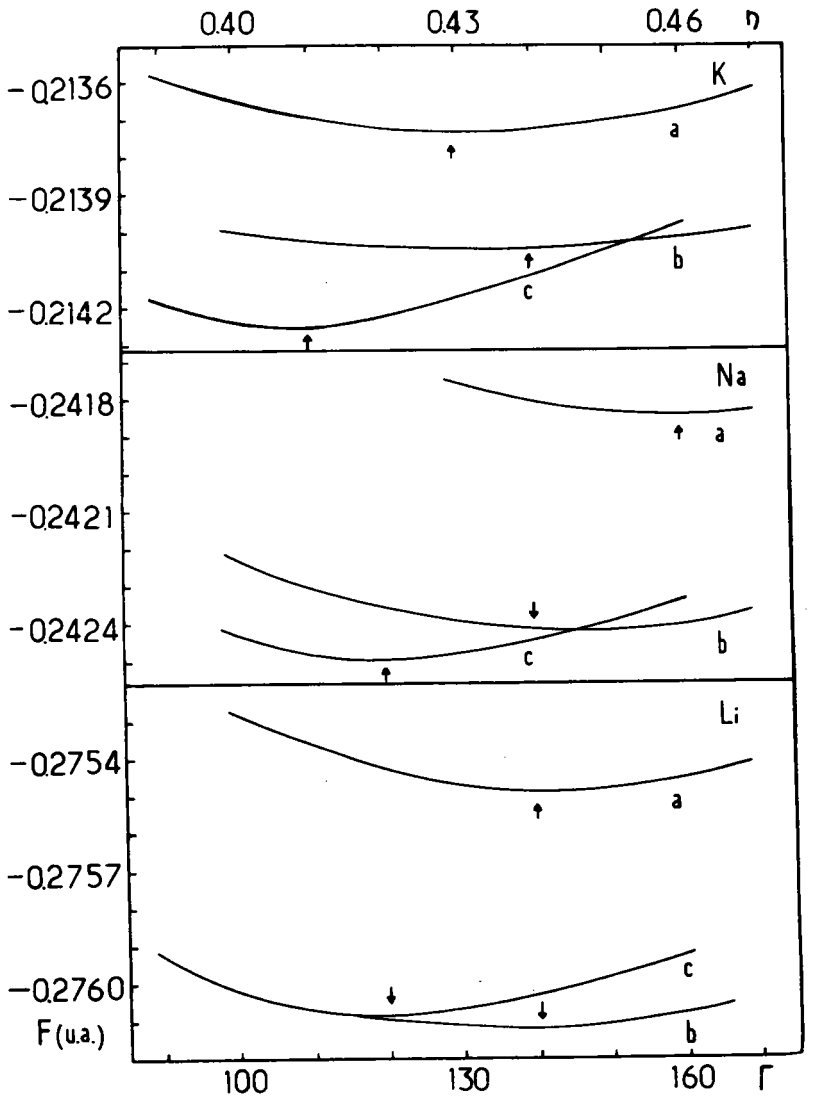


Fig.3.13 Energie libre de Li, Na et K obtenue à partir
(a) du système de sphères dures,
(b) du système de plasma à un composant (facteur de structure de Rogers et al 1983),
(c) du système de plasma à un composant (forme analytique du facteur de structure).

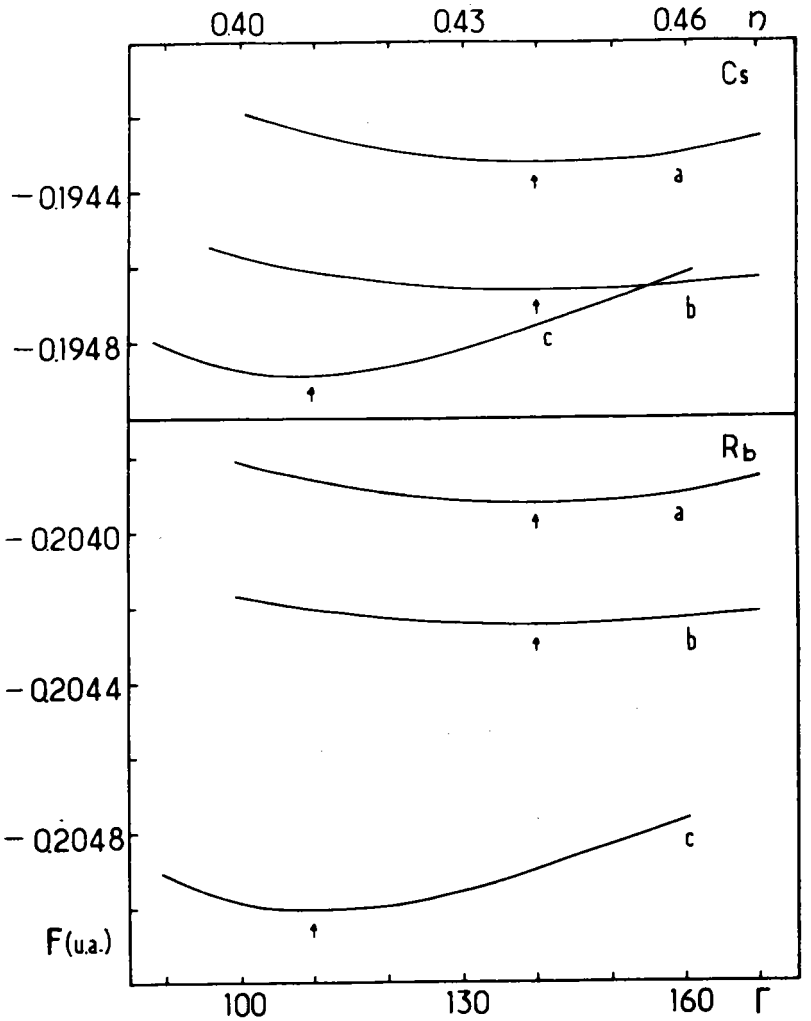


Fig.3.14 Energie libre de Rb et Cs, (même légende que fig.3.13).

3.7 ENERGIE LIBRE DES METAUX DE TRANSITION

Dans ce paragraphe nous calculons uniquement la contribution énergétique dépendant de la structure, par la méthode variationnelle, avec le système HS. Aprés avoir obtenu la valeur du paramètre de remplissage pour les métaux de transition de la série 3d, nous évaluons quelques grandeurs thermodynamiques.

Pour réaliser le calcul de l'énergie libre, nous utilisons la relation 3.2.1. L'énergie libre du système HS est fournie

par la relation 1.3.21 et le potentiel d'interaction de paire provient de la relation 2.11.1. Contrairement aux métaux simples, les potentiels interioniques des métaux de transition comportent les termes Vb et Vc, nécessaires au traitement des électrons d. Ces deux termes, qui divergent quand R -> 0, nous contraignent à effectuer les calculs de l'espace direct. De ce fait, nous préférons ignorer le terme indépendant de la structure $U(\rho)$ (rel.3.2.6), pour ne pas avoir à calculer explicitement chaque composante qui s'éliminait dans l'espace réciproque.

Nous avons représenté, sur les figures 3.15 et 3.16, la contribution dépendant de la structure de l'énergie libre des métaux de transition de la série 3d, en fonction du paramètre de remplissage. Le manganèse est l'élément pour lequel l'énergie est la plus faible, et le nickel celui pour lequel l'énergie est la plus grande. Quant aux valeurs de η, de l'ordre de 0,40, elles sont sensiblement plus faibles que celles des métaux alcalins,

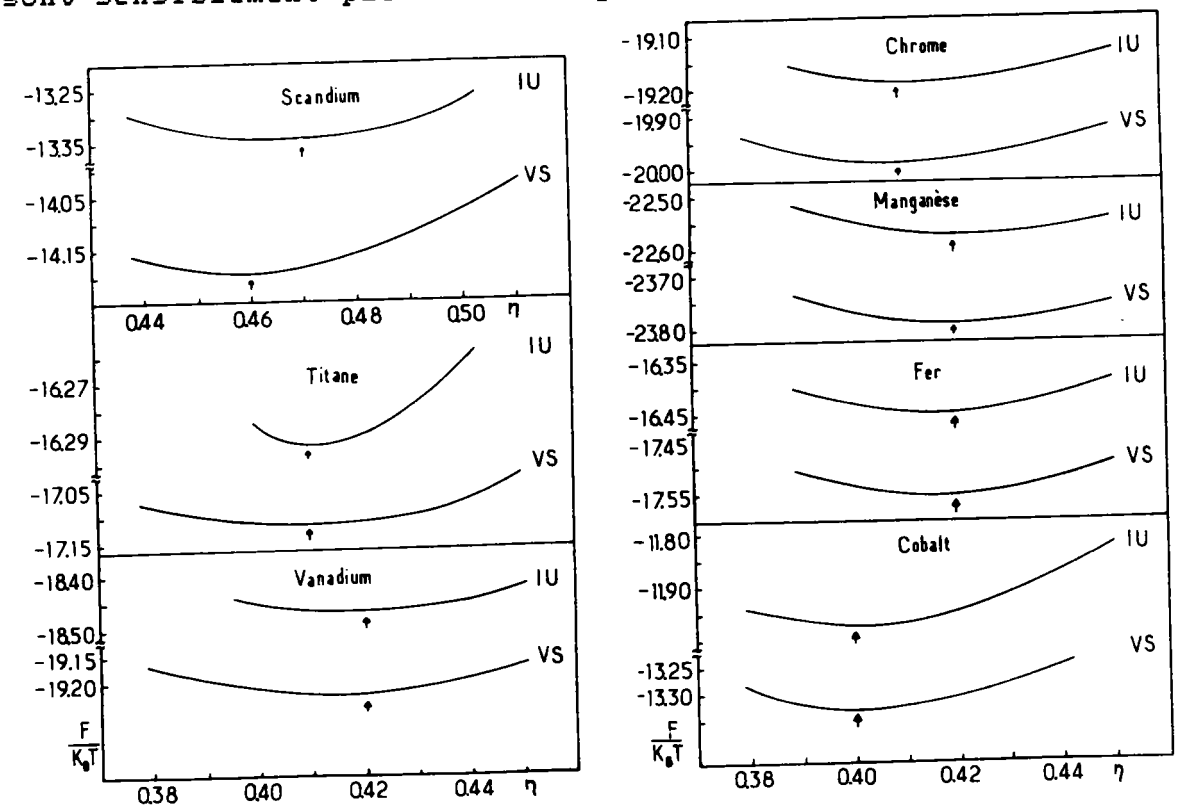


Fig.3.15 Contribution à l'énergie libre, dépendant de la structure, des métaux de transition 3d, obtenue avec le système HS. F^{id} n'a pas été inclus dans cette contribution énergétique.

à l'exception du scandium (0,46), mais plus élevées que celles d'Aryasetiawan et al (1986). Par ailleurs, nous devons noter que l'énergie libre est plus faible avec la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi, contrairement à ce qui a été trouvé pour les alcalins.

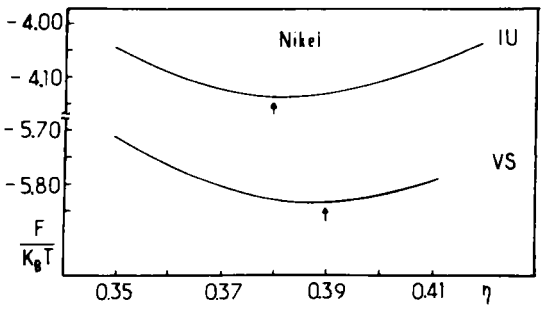


Fig.3.16 Contribution à l'énergie libre, dépendant de la structure, du nickel (même légende que fig.3.15).

Nous avons reporté les résultats sur la fig.3.17 en fonction de la position des éléments dans le tableau périodique de Mendéléev. Si l'on compare l'allure de cette courbe avec celle des énergies de cohésion, non montrées ici, nous observons que les résultats ne coïncident pas, surtout pour le manganèse qui présente une énergie de cohésion supérieure aux autres.

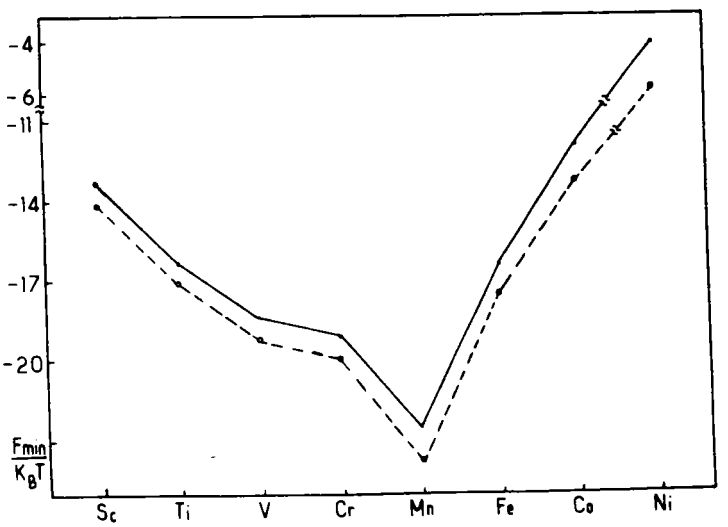


Fig.3.17 Contribution dépendant de la structure de l'énergie libre des métaux de transition de la série 3d.

C'est pourquoi nous avons déduit, dans le tableau 3.4, les contributions énergétiques indépendantes de la structure en ajustant les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion. Si le traitement des métaux de transition, fourni par Wills et Harrison (1983) est corret, nous observons que les contributions énergétiques indépendantes de la structure $U(\rho)$ des métaux de transition sont généralement beaucoup plus faibles que celles des métaux alcalins. Seul le nickel se comporte comme un métal simple. Les autres éléments de transition possèdent une énergie dépendante de la structure, de l'ordre de 50 à 60% de l'énergie totale. Pour le manganèse, la contribution indépendante de la structure est tout à fait dérisoire.

métal	η	F^{CS}	$U(R,\rho)$	Ecoh	$U(\rho)$
Sc	0.46	-0.04768	-0.10515	-0.169	-0.06385
Ti	0.41	-0.05763	-0.12639	-0.228	-0.10161
V	0.42	-0.06301	-0.15597	-0.246	-0.09003
Cr	0.41	-0.06212	-0.15687	-0.195	-0.03813
Mn	0.42	-0.04201	-0.13074	-0.140	-0.00926
Fe	0.42	-0.05079	-0.12017	-0.199	-0.07883
Co	0.40	-0.05136	-0.09202	-0.197	-0.10498
Ni	0.39	-0.05074	-0.03192	-0.197	-0.16508

Tab.3.4 Contributions énergétiques dépendante et indépendante de la structure, des métaux de transition de la série 3d. Ecoh représente l'énergie de cohésion expérimentale. (Hultgren et al 1973)

Nous avons indiqué, dans le tableau 3.5, les valeurs de l'entropie et de la chaleur massique à volume constant, des métaux de transition de la série 3d. Celles-ci ont été calculées à l'aide des relations 1.3.22 et 1.3.23, correspondant à l'approximation de Carnahan-Starling. Le paramètre de dépendance en température ($\partial\eta/\partial T$) est de $-0.5.10^{-4}K^{-1}$ pour tous les éléments, quant aux autres quantitées utiles, elles ont déjà été définies dans le texte. Cependant, pour les métaux de transition, nous devons ajouter impérativement les contributions électroniques Sel et $C_v$el, qui sont d'ailleurs égales entre elles.

	T(K)	Sel/NK_B	S/NK_B	S(exp)/NK_B	Cv/NK_B	Cv(exp)/NK_B
Sc	1812	0.92	12.50	12.05	5.17	4.39
Ti	1958	0.81	13.12	12.01	4.68	3.53
V	2175	0.83	13.24	12.08	4.98	4.15
Cr	2130	0.80	13.16	11.58	4.82	3.90
Mn	1517	0.67	12.14	12.05	4.20	4.56
Fe	1809	0.90	12.73	12.11	4.73	4.38
Co	1767	0.97	12.96	12.08	4.58	4.00
Ni	1728	1.09	13.09	11.69	4.59	4.46

Tab.3.5 Valeurs de l'entropie et de la chaleur massique, à volume constant des métaux de transition de la série 3d. Les valeurs expérimentales ainsi que celles de Sel/NK sont tirées d'Itami et Shimoji (1984).

Les valeurs de l'entropie et de la chaleur massique calculées avec le modèle des sphères dures sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pourtant, nous pouvons noter qu'elles sont toutes en excès par rapport aux valeurs expérimentales, à l'exception de la chaleur massique du manganèse. En comparant nos résultats avec ceux d'Itami et Shimoji (1984), nous voyons que globalement les nôtres sont meilleurs. Ces auteurs ont utilisé les valeurs du paramètre de remplissage η déduites du facteur de structure expérimental (Meyer et al 1975). Ceci tend à prouver que les valeurs du paramètre de remplissage déterminées par minimisation de l'énergie libre sont préférables aux valeurs tirées du facteur de structure expérimental. Nos calculs prouvent également que les potentiels de paire des métaux de transition décrits par Wills et Harrison (1983), sont tout à fait convenables et peuvent être recommandés pour le calcul d'autres propriétés physiques.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons procédé à une description des propriétés structurales et thermodynamiques des métaux alcalins et des métaux de transition, liquides. L'étude qui a été entreprise se scinde en trois parties qui correspondent respectivement aux trois chapitres. Le premier contient une analyse du rôle des systèmes de référence sur la détermination, à l'ordre zéro, des propriétés structurales et thermodynamiques de ces éléments. Le second chapitre correspond au calcul du potentiel d'interaction interionique lorsque l'on tient compte du gaz d'électrons libres et de la présence des électrons d dans les métaux de transition. Le troisième chapitre, qui rassemble les résultats des deux précédents, a pour but de calculer l'énergie libre des liquides métalliques au moyen du principe variationnel de Gibbs-Bogoliubov et d'en déduire les diverses grandeurs thermodynamiques.

L'étude des propriétés physiques des métaux liquides passe nécessairement par la relation entre le facteur de structure et le potentiel effectif interionique. Aussi, dans la mesure où la différence entre le potentiel effectif et celui des sphères dures est suffisamment faible, l'expression a(q) du facteur de structure peut être utilisée et le fluide de sphères dures peut être adopté comme système de référence. Dans ce travail nous avons utilisé les expressions des grandeurs thermodynamiques déduites de l'équation d'état de Carnahan et Starling, mais peut-être serait il bon, dans l'avenir, de les déduire de l'équation d'état fournie par Erpenbeck et Wood (1984).

L'étude bibliographique des métaux liquides, que l'on peut faire, par exemple, à travers la série des conférences internationnales sur les liquides amorphes et métalliques, dont la dernière s'est tenue à Garmisch-Partenkirchen (RFA) en 1986, montrait que le modèle de plasma à un composant peut convenir

comme système de référence aux métaux liquides alcalins et peut être aux métaux de transition. Ici, nous avons montré que les résultats de l'entropie, de la chaleur spécifique à volume constant et de la compressibilité isotherme sont comparables à ceux du modèle des sphères dures et sont en bon accord avec l'expérience. Au cours de cette étude nous avons également été amené à analyser la fonction de corrélation directe de l'OCP et à proposer une expression analytique très simple du facteur de structure.

Une meilleure description des propriétés des métaux liquides résulte de la représentation correcte des potentiels interioniques. C'est pourquoi, dans la deuxième partie de ce travail, nous avons rappelé la théorie des pseudopotentiels appliquée aux métaux simples, ainsi qu'aux métaux de transition. Pour le traitement de ces derniers nous avons utilisé le modèle de Wills et Harrison (1983) dans lequel l'hybridation est prise en compte par le remplacement de la valence réelle par une valence effective. Ce modèle est basé sur la théorie du pseudopotentiel résonnant, développée par Moriarty (1977, 1982), dans laquelle il est montré qu'un des effets de l'hybridation est de faire passer une partie des électrons de la bande d dans la bande de conduction. Quoique dans le modèle de Wills et Harrison le traitement de la bande d soit très approximatif, nous avons pu calculer le potentiel interionique des métaux de transition, avec la particularité, par rapport aux métaux normaux, de dépendre de la structure ionique du métal. Ceci a été clairement montré par les calculs d'énergie à trois corps de Moriarty, dont l'effort actuel est de définir des potentiels interioniques transférables et indépendants de la structure.

C'est à l'aide de la méthode variationnelle de minimisation de l'énergie libre, par rapport à un paramètre caractéristique du système de référence, que nous réalisons le lien entre les résultats des deux chapitres précédents. Aprés avoir rappelé le formalisme applicable aux systèmes de référence de sphères

dures et de plasma à un composant, nous avons étudié, en calculant l'énergie libre des alcalins, l'influence des corrections d'échange et corrélation, et l'effet du choix du système de référence. Il se trouve que le modèle de plasma à un composant est préférable au modèle des sphères dures et que la fonction diélectrique d'Ichimaru et Utsumi fournit l'énergie la plus basse.

Pour les métaux de transition nous n'avons pu effectuer les calculs qu'avec le modèle des sphères dures, car nous ne disposons pas, pour l'instant, de la fonction de corrélation de paire de l'OCP sous une forme suffisamment précise qui puisse fournir un minimum d'énergie libre. Quant au calcul dans l'espace réciproque avec le facteur de structure, il est rendu impossible par la forme de l'expression du potentiel interionique qui diverge en R = 0. Néanmois, les résultats obtenus pour l'énergie libre, le paramètre de remplissage et les grandeurs thermodynamiques des métaux de transition liquides sont en bon accord avec les résultats antérieurs et avec les résultats expérimentaux.

Ce travail est une première étape à la détermination des propriétés thermodynamiques des métaux de transition liquides. Il sera possible d'améliorer les résultats lorsque l'on saura décrire correctement les interactions interioniques dans les éléments qui présentent une hybridation entre états s et d. Comme le prouvent les récentes publications et ouvrages (Proceedings de L.A.M.6 1987, Hafner 1987), ces travaux et tous ceux qui touchent aux métaux et alliages liquides et amorphes sont en bonne voie.

BIBLIOGRAPHIE

ABE R., Progr. Theor. Phys. 22, 213 (1959)

ALDER B.J. et WAINWRIGHT T.E., J. Chem. Phys. 33, 1439 (1960)

ARYASETIAWN F.,SILBERT M. et STOTT M.J., J. Phys. F 16, 1419 (1986)

ASHCROFT N.W., Phys. Lett. 23, 48 (1966)

ASHCROFT N.W. et LANGRETH D.C., Phys. Rev. 155, 682 (1967)

ASHCROFT N.W. et LEKNER J., Phys. Rev. 145, 83 (1966)

ASHCROFT N.W. et STROUD D., "Solid State Physics" 33, 1 (1978)

BASKES M.I. et MELIUS C.F., Phys. Rev. B 20,3197 (1979)

BAUS M. et HANSEN J.P., J. Phys. C 12, L55 (1979)

BRETONNET J.L. et REGNAUT C., Phys. Rev. B 24, 5071 (1985)

BRUSH S.G., SAHLIN H.L. et TELLER E., J. Chem. Phys. 45, 2012 (1966)

CARNAHAN N.F. et STARLING K.E., J. Chem. Phys. 51, 635 (1969)

CHATURVEDI D.K., SENATORE G. et TOSI M.P., Lett. Nuovo Cimento 30, 47 (1981)

CHATURVEDI D.K., SENATORE G. et TOSI M.P., Il Nuovo Cimento 62, 375 (1981)

DE WITT H.E., Phys. Rev.A 14,1290 (1976)

DE WITT H.E., " Strongly Coupled Plasma ", Ed. C. Kalman, Plenum Press, New-York (1978)

DE WITT H.E., GRABOSKE H.C. et COOPER M.S., Astrophys. J. 181, 439 (1973)

EDER O.J. et KUNSCH B., Conference on neutron scarttering, Gatlinburg (1976)

ENDERBY J.E., "Physics of Simple Liquids" ed. H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke, North-Holland, Amsterdam (1968)

EVANS R. "Microscopic Structure and Dynamics of Liquids" ed. ASI Series B.33 Ed. Dupuy D. et Dianoux A.J., Plenum Press, New-York (1978)

EVANS R. et SLUCKIN T.J., J; Phys. C: Solid state Phys. 14,3137 (1981)

FEYNMAN R.P., "Statistical Mecanics", ed. Benjamin, New-York (1972)

FROYEN S., Phys. Rev. B 22, 3119 (1980)

GALAM S. et HANSEN J.P., Phys. Rev. A 14, 816 (1976)

GELDART D.J.W. et VOSKO S.H., Can. J. Phys. 44, 2137 (1966)

GREEN M.S., J. Chem. Phys. 33, 1403 (1960)

GREENSIDE H.S et SCHLUTER M. , Phys. Rev (1985)

GREENFIELD A.J., WELLENDORF J. et WISER N., Phys. Rev. 4, 1607 (1971)

HAFNER J., PASTUREL A. et HICTER P. J. Phys. F: Met. Phys. 14,1137 --- 2279 (1984)

HAFNER J. "From Hamiltonians to Phase Diagrams". ed. Springer Verlag (1987)

HANSEN J.P., Phys. Rev. A 8, 3096 (1973)

HARRISON W.A., "Pseudopotentials In The Theory Of Metals". ed. Benjamin, New-York (1966)

HARRISON W.A., PHYS. REV. 181, 1036 (1969)

HARRISON W.A. " Electronic Structure and the properties of solids" ed. Freeman, San Francisco (1980)

HASEGAWA M., Solid State Commun. 11, 531 (1972)

HASEGAWA M. et WATABE M., Jour. Phys. Soc. of Japan 32, 14 (1972)

HEINE V. et ABARENKOV I.V., Phil. Mag. 9 451 (1964)

HIROSHI I., YOKOYAMA I. et WASEDA Y., J. Phys. F 16, L 113 (1986)

HOOVER W.G., GRAY S.G. et JOHNSON K.W., J. Chem. Phys. 55, 1128 (1971)

HUBBARD J., Proc. Roy Soc. A 240, 539 (1957); --- 243,336 (1958)

HUBBARD W.B. et SLATTERY W.L., Astophysical J. 168,131 (1971)

HULTGREN R., DESAI P.D., HAWKINS D.T., GLEISER M., KELLEY K.K. et WAGMAN D., "Selected Values of the Thermodynamic Properties" (Metals Park, Ohio: Am. Soc. of Metals, 1973)

ICHIMARU S., Rev. Mod. Phys. 54, 1017 (1982)

ICHIMARU S. et UTSUMI K., Phys. Rev. B 7385 (1981)

ITAMI T. et SHIMOJI M., J. Phys. F 14, L15 (1984)

JONES H.D., J. Chem. Phys. 55, 2640 (1971)

JONES W. J. Phys.C: Solid State Phys. 6, 2833 (1973)

KHANNA S.N. et CYROT-LACKMANN F., J. Phys. Lett. 40, L45 (1979)

KOHN W., Phys. Rev. Lett. 2, 393 (1959)

KUMARAVADIVEL R. et EVANS R., J. Phys. C, 9, 3877 (1976)

LAM 6, "Conference on Liquid and Amorphous Metals" München : Oldenbourg (1987)

LI D.H., MOORE R.A. et WANG S. Can. J. Phys. 64, 75 et 852 (1986)

LUCAS L.D., Techniques de l'ingénieur. Form. M65 (1984)

MACDONALD A.H. et TAYLOR R., Can. J. Phys. 62, 796 (1984)

MANSOORI G.A. et CANFIELD F.B., J. Chem. Phys. 51, 4958 (1969)

MARCH N.H. "Liquid Metals" Inst. Ser. Monogr. in Natural Philosophy Vol. 15, Ed. Ter Haar D. Pergamon Press (1968)

METROPOLIS N., ROSENBLUTH A.W., ROSENBLUTH M.N., TELLER A.M. et TELLER E. J. Chem. Phy. 21, 1087 (1953)

MEYER A., STOTT M.J. et YOUNG W.H.,Phil. Mag. 33, 381 (1975)

MILLER K.H. et BRISTOWE P.D., Phys. Stat. Sol. B 86, 93 (1978)

MON K.K., GANN R. et STROUD D., Phys. Rev. A 24, 2145 (1981)

MORIARTY J.A., Phys. Rev. B 5, 2066 (1972), B 16, (1977) et B 26, 1754 (1982)

MORIARTY J.A., Phys. rev. Lett. 55, 1502 (1985)

NARTEN A.H., J. Chem. Phys, 56, 1185 (1972)

NELDER J.A. et MEAD R., Computer Journal 7, 308 (1965)

NG K.C., J. Chem. Phys. 61, 2680 (1974)

ONO S. et YOKOYAMA I., J. Phys. F 14, 2909 (1984)

ORNSTEIN L.S. et ZERNIKE F., Proc. Akad. Sci. 17, 793 (1914)

PERCUS J.K. et YEVICK G.J. Phys. Rev. 110, 1 (1958)

PETTIFOR D.G., J. Phys. F. 7, 613 (1977)

PINES D. et NOZIERES P., "Theory of Quantum Liquids" ed. Benjamin, New-York (1966)

POLLOCK E.L. et HANSEN J.P., Phys. Rev. A 8, 3110 (1970)

REGNAUT C., FUSCO E. et BADIALI J.P. Phys. Rev. B 31,771 (1985)

REGNAUT C., FUSCO E. et BADIALI J.P. Phys. Status Solidi B 120, 373 (1983)

ROGERS F.J., YOUNG D.A., DE WITT H.E. et ROSS M., Phys. Rev. A 28, 2990 (1983)

ROSENBLUTH M.N. et ROSENBLUTH A.W., J. Chem. Phys. 22, 881 (1954)

ROSENFELD Y. et ASHCROFT N.W., Phys. Rev. A, 20, 1208 (1979)

RUSHBROOKE G.S., Physica, 26, 259 (1960)

ROTENBERG A., J. Chem. Phys. 42, 1126 (1965)

SHAW R.W., Phys. Rev. 174, 769 (1968)

SHIMOJI M., "Liquid Metals", ed : Acad. Press, London (1977)

SILBERT M., UMAR I.U., WATABE M. et YOUNG W.H.,J. Phys. F5 1262 (1975)

SLATTERY W.L., DOOLEN G.D. et DE WITT H.E. Phys. Rev. A21, 2087 (1980)

SLATTERY W.L., DOOLEN G.D. et DE WITT H.E. Phys. Rev. A26, 2255 (1982)

SPRINGER J.F., POKRANT M.A. et STEVENS F.A.J. Chem. Phys. 58, 4863 (1973)

STELL G., Physica 29, 517 (1963)

STROUD D. et ASHCROFT N.W., Phys. Rev. B 5, 371 (1972)

THIELE E., J. Chem. Phys. 39, 474 (1963)

TRIPATHY D.N. et MANDAL S.S., Phys. rev. B 16, 231 (1977)

UMAR I.H., MEYER A., WATABE M. et YOUNG W.H. J. Phys. F:Metal Phys. 4, 1691 (1974)

VASHISTA P. et SINGWI K.S., Phys. Rev. B 6, 875, (1972)

VERLET L. et WEIS J.J., Phys. Rev. A 5, 939 (1972)

WASEDA Y. "The structure of Non Crystalline Materials", (1980) Liquids and Amorphous Solids. Mc Graw-Hill New-York

WEBBER G.M.B. et STEPHENS R.W.B., "Physical Acoustics" p53 (1968) (W.P. Mason, ed.), Acad. Press, New-York and London

WERTHEIM M.S., Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963)

WILLS J.M. et HARRISON, Phys. Rev. B 28, 4363 (1983)

WILSON J.R., Met. Rev. 10, 381 (1965)

WOOD W.W. et JACOBSON J.D., J. Chem. Phys. 27, 1207 (1957)

YOKOYAMA I., NAITO S. et WASEDA Y., "Conference on Liquid and Amorphous Metals" p 469-473, München : Oldenbourg (1987)

YOUNG W.H., J. Phys. F 12, L19 (1982)