



HAL
open science

Détermination de la structure des métaux liquides : comparaison entre théories analytiques, simulation numérique et expérience pour les alcalins

Jean-François Wax

► **To cite this version:**

Jean-François Wax. Détermination de la structure des métaux liquides : comparaison entre théories analytiques, simulation numérique et expérience pour les alcalins. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ044S . tel-01776794

HAL Id: tel-01776794

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776794v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

THESE DE DOCTORAT

Spécialité :
GÉNIE PHYSIQUE ET MÉCANIQUE

présentée par

Jean-François WAX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

**DETERMINATION DE LA STRUCTURE
DES METAUX LIQUIDES :
COMPARAISON ENTRE
THEORIES ANALYTIQUES,
SIMULATION NUMERIQUE ET EXPERIENCE
POUR LES ALCALINS.**

Soutenue le

mardi 12 juillet 1994

devant le jury composé de

MM.	C.	REGNAUT	Univ. Paris XII	président et rapporteur
	A.	PASTUREL	CNRS Grenoble	rapporteur
	J.	HUGEL	Univ. Metz	
	M.	SILBERT	Univ. Norwich (G-B)	
	J.L.	BRETONNET	Univ. Metz	co-directeur de thèse
	J.G.	GASSER	Univ. Metz	co-directeur de thèse

et

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420492 3

invité
(Autriche) invité

VB 81611

A mes parents, pour tous leurs sacrifices,

à mon frère Pierre,

à ceux qui m'ont donné le goût des études.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv.	1994132 S
Cote	S/M3 94/44
Loc	Magasin.

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Georges Gasser qui m'a accueilli au sein du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz et qui a co-dirigé cette thèse. Son dynamisme, malgré ses multiples obligations, m'a permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions matérielles.

Mes remerciements sincères vont également à Monsieur Jean-Louis Bretonnet, co-directeur de ce travail dont l'aboutissement doit beaucoup à son professionnalisme, à sa disponibilité et à sa très bonne connaissance du domaine.

J'espère leur avoir donné entière satisfaction.

Aux autres membres du jury, Messieurs Hugel, Pasturel et Silbert qui, sous la présidence de Monsieur Regnaut, ont manifesté de l'intérêt pour ce modeste travail, je tiens à exprimer ici mon grand respect. Je n'oublie pas non plus Messieurs Bruson et Terziëff qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer au débat.

Que Noël Jakse trouve dans ces quelques lignes, l'expression de ma gratitude. Ses explications concernant notamment les méthodes intégrales m'ont fait gagner un temps précieux.

A tous mes compagnons de galère, encore thésards ou déjà docteurs, et en particulier à Ben Abdellah, El Bakkali, El Ghemmaz, Saadeddine et Vinckel qui m'ont accompagné durant toute la durée de la thèse, je souhaite d'aboutir dans leurs projets. Je garderai d'eux un souvenir impérissable. Qu'ils soient remerciés pour les discussions nombreuses et variées qui ont jalonné ce parcours et pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer par leur bonne humeur et leur disponibilité, malgré les difficultés de l'épreuve.

Je tiens encore à remercier toutes les personnes que j'ai cotoyées au cours de ces quelques années, membres du laboratoire, techniciens, enseignants, étudiants et j'en oublie sûrement, qui ont fait en sorte de rendre agréable cette étape.

Enfin, à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, qu'ils trouvent dans ce travail une preuve de la reconnaissance que je leur porte, eux à qui je dois tant.

Table des matières

Introduction	1
1 Mise en Œuvre des Modèles de Potentiel	5
1.1 Approximations fondamentales	5
1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	6
1.1.2 L'approximation monoélectronique	7
1.1.3 Modélisation d'un métal simple	8
1.2 Origines des modèles de potentiel	10
1.2.1 La méthode des pseudo-potentiels	10
1.2.2 La méthode des modèles de potentiel	13
1.3 Les paramètres du modèle de Shaw	15
1.3.1 Pour les ions libres	15
1.3.2 Pour les ions dans le métal	18
1.3.3 Le facteur de forme	21
1.4 Introduction des interactions entre électrons de valence	23
1.4.1 L'écrantage autocohérent	23
1.4.2 Densité de charge d'écran	24
1.4.3 Le facteur de forme écranté	26

1.4.4	Introduction des effets d'échange et corrélation	27
1.5	L'énergie du métal	28
1.5.1	Inventaire des différentes contributions	28
1.5.2	Energie de structure de bande	30
1.5.3	Expression du potentiel effectif	31
2	Théorie de la Structure des Liquides	33
2.1	Formalisme général	33
2.1.1	Fonction de distribution de paire	33
2.1.2	Lien avec les grandeurs thermodynamiques	35
2.1.3	Lien entre structure et interaction	36
2.2	Les méthodes approximatives classiques	38
2.2.1	L'équation de Born-Green	38
2.2.2	Les approximations de Percus-Yevick et HNC	39
2.2.3	Premières ébauches d'améliorations	40
2.3	Les schémas perturbatifs	40
2.3.1	Principe de la démarche	41
2.3.2	La RPA	42
2.3.3	L'ORPA	44
2.3.4	La méthode WCA	45
2.3.5	Notre démarche	46
2.4	Les méthodes intégrales	47
2.4.1	L'équation SMSA	47
2.4.2	Au delà de SMSA	48
2.4.3	Difficultés numériques	49

2.5	Les méthodes de simulation	51
2.5.1	Importance de ces méthodes	51
2.5.2	Principe de la dynamique moléculaire	52
2.5.3	Algorithmes disponibles en dynamique moléculaire	53
2.5.4	Conditions aux limites périodiques	54
2.5.5	Contrôle de la température du système	55
2.5.6	Extraction de $g(r)$	56
2.5.7	Les méthodes de Monte-Carlo	57
3	Présentation des Résultats et Discussion	59
3.1	Présentation des potentiels effectifs	60
3.2	Présentation des résultats pour $g(r)$	63
3.2.1	Comparaison dynamique moléculaire - expérience	63
3.2.2	Confrontation des approches théoriques	67
3.3	Présentation des résultats pour $S(q)$	71
3.3.1	Prolongement analytique de $g(r)$	71
3.3.2	Comparaison dynamique moléculaire - expérience	73
3.3.3	Confrontation des approches théoriques	75
3.3.4	Description de $S(0)$ par les méthodes analytiques	78
	Conclusion	81
	Annexe 1	85
	Annexe 2	93
	Bibliographie	105

Introduction

Devant l'abondance des substances liquides - eau à la surface du globe, magma sous la croûte terrestre - et devant les possibilités d'élaboration de certains matériaux - métaux, verres, colloïdes - à partir de l'état liquide, la physique de cet état est pourtant restée longtemps en retard par rapport à celles des gaz et des solides. Ceci tient aux difficultés rencontrées pour établir une théorie unifiée de la matière dense désordonnée. Pendant longtemps, le liquide était étudié soit comme un gaz très dense, soit comme un solide cristallin fortement désordonné. La raison en est simple. Depuis les travaux de Van der Waals, on sait qu'il est possible de passer de l'état liquide à l'état gazeux sans transition de phase, en contournant le point critique. A l'opposé, de nombreuses propriétés physiques des liquides ont des valeurs proches de celles des mêmes substances à l'état solide : la densité, l'arrangement atomique local et même les propriétés de transport électronique pour les matériaux conducteurs. Mais depuis quelques années, la physique de la matière désordonnée constitue un domaine de recherche très attractif et de grands progrès y ont été accomplis en employant des concepts physiques reposant sur la mécanique statistique et des techniques mathématiques très élaborées.

Les liquides métalliques sont le type même de matière dense désordonnée très étudiée ces dernières années, ajoutant le caractère métallique à la spécificité du liquide. A quelques exceptions près, l'étude de leur structure, qui sera notre préoccupation essentielle dans ce travail, repose sur l'hypothèse que l'énergie du système résulte d'une somme d'interactions de paire. Ainsi, cette étude comprend deux aspects principaux : l'un consiste à rendre compte de l'interaction existant entre les paires de particules (sites ioniques), l'autre à déduire de cette interaction la structure du milieu, par un modèle qu'on espère le plus précis possible.

La particularité du caractère métallique est prise en compte dans l'évaluation du potentiel d'interaction entre les particules. Si, pour certains liquides tels les gaz rares liquéfiés, on a souvent recours à des potentiels empiriques tels celui de Lennard-Jones, la structure microscopique particulière des métaux impose un traitement différent. En effet, on assimile le métal à un ensemble de cœurs ioniques immergés dans le gaz d'électrons de valence. Afin de décrire la distribution des ions dans un tel milieu, on extrait de l'énergie totale du métal la part dépendant de la structure. L'évaluation de cette dernière impose une détermination des interactions au sein du fluide. Essentiellement électrostatique, l'interaction directe entre les ions est simple à prendre en compte. Par contre, les inter-

actions existant entre électrons et ions et entre électrons sont plus difficiles à déterminer et nécessitent l'introduction des notions de modèle de potentiel et d'écrantage.

La notion de modèle de potentiel, initiée par Philipps et Kleinmann (1959), permet de remplacer le potentiel réel d'interaction entre un électron et un ion par une pseudo-interaction faible susceptible d'être traitée en perturbation. Après avoir connu un développement formidable dans les années 1960 au cours desquelles la technique fut mise au point grâce notamment aux travaux de Heine, Abarenkov, Animalu, Ashcroft, Harrison, Shaw . . . , l'évolution des modèles de potentiel stagne au cours des années 1970. La décennie suivante vit réapparaître un certain intérêt pour ce domaine tant sur les problèmes très fondamentaux de transférabilité et de dépendance en énergie (Bachelet, Hamann et Schlüter (1982)) que sur les formes plus particularisées pour le lithium (Hoshino et Young (1986)) ou pour les métaux de transition (Bretonnet et Silbert (1991)). Cependant, l'utilisation de tels potentiels est demeurée marginale et le potentiel d'Ashcroft à un paramètre est resté très usité, principalement du fait de sa simplicité et de sa commodité.

La notion d'écrantage traduit le fait que les électrons, très légers, se redistribuent autour des ions de façon à compenser leur répulsion naturelle. Ces effets sont introduits par le biais d'une fonction diélectrique. L'approche est très ancienne mais s'avéra peu satisfaisante sous la forme primitive qu'elle prenait car elle ne tenait compte que des effets électrostatiques. Les années 1970 ont vu se développer, au travers des corrections de champ local, une théorie visant à introduire les effets d'échange et de corrélation. Parmi le grand nombre de formulations proposées, celles de Vashishta-Singwi (1972) et d'Ichimaru-Utsumi (1981) se sont imposées comme étant les plus rigoureuses.

Une fois le potentiel d'interaction entre particules connu, la physique statistique doit en principe permettre d'obtenir la structure du liquide. Celle-ci, accessible expérimentalement par des mesures de diffraction de neutrons ou de rayons X, est décrite en termes de fonctions de distribution de paire. Cependant, les fortes densités des liquides ne permettent pas actuellement de résolution exacte du problème. Les diverses méthodes mises au point sont donc approximatives et s'avèrent plus ou moins bien adaptées selon le type d'interactions auquel on les applique. De nombreuses approximations ont été proposées au cours de ces trente dernières années et on peut les classer grossièrement en deux grands groupes.

Un premier groupe s'appuie sur la méthode des perturbations développée pour les grandeurs purement thermodynamiques par Zwanzig (1954) et adaptée à la description de la structure par Barker et Henderson (1967) et Weeks, Chandler et Andersen au début des années 1970. Le second groupe rassemble les méthodes intégrales. Celles-ci s'appuient sur l'inamovible équation d'Ornstein-Zernicke et sur une relation de fermeture approximative liant structure et potentiel. C'est à propos de cette relation de fermeture que de nombreuses variantes ont été développées et leur raffinement s'est considérablement accru ces dix dernières années (Zerah et Hansen (1986), Rogers et Young (1984) . . .).

Mais la façon dont est appréhendée l'étude de la structure des liquides a été fortement bouleversée par l'essor des méthodes de simulation (dynamique moléculaire, Monte Carlo) qui, bien qu'anciennes, connaissent un développement extraordinaire du fait des puissances informatiques enfin disponibles. Lors d'un calcul de structure, nous pouvons tester indépendamment, grâce à elles, la validité des potentiels mis en œuvre et celle des théories approximatives utilisées.

La démarche suivie dans ce travail s'articule donc autour de deux idées. Tout d'abord, nous testons le potentiel utilisé pour décrire les interactions dans le métal. Pour cela, nous avons choisi le modèle de potentiel de Shaw (1968a et b) car il est de type premier principe. Bien que relativement ancien, ce fut le premier potentiel non-local ayant fait l'objet d'un traitement rigoureux. Le second axe directeur de notre étude est la comparaison de différentes méthodes existant pour décrire la structure. Les méthodes que nous confrontons à la dynamique moléculaire sont ORPA-WCA pour les méthodes de perturbation et SMSA pour les équations intégrales. Notre choix s'est porté sur ces méthodes car elles ne renferment aucun paramètre ajustable. A notre connaissance, elles n'ont jamais fait l'objet d'une comparaison détaillée dans le domaine des liquides métalliques. Afin de faire apparaître d'éventuelles tendances, nous développons notre étude pour la série des métaux alcalins.

Le présent mémoire se compose de trois parties. Dans le premier chapitre, nous présentons le potentiel de Shaw et la démarche développée pour obtenir les potentiels effectifs. Deux fonctions diélectriques, celles de Vashishta-Singwi et d'Ichimaru-Utsumi sont utilisées. Dans le second chapitre, nous rappelons les différentes théories de la structure qui sont à notre disposition, ainsi que l'intérêt stratégique que revêtent les méthodes de simulation. Enfin, dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus et les conclusions que nous en avons extraites, tant pour le potentiel de Shaw qu'au sujet des deux méthodes de détermination de la structure employées. Pour des raisons de clarté, certains résultats sont présentés dans une première annexe, la seconde contenant un travail un peu différent concernant les propriétés de transport électronique dans les métaux liquides.

Chapitre 1

Mise en Œuvre des Modèles de Potentiel

1.1 Approximations fondamentales

L'étude des systèmes métalliques suppose qu'on décrit un échantillon de matière renfermant $N \simeq 10^{23}$ atomes, soit autant de noyaux et Z_{at} fois plus d'électrons, où Z_{at} désigne le numéro atomique de l'élément chimique considéré. La description quantique de ce système passe donc par la résolution d'une équation de Schrödinger contenant $3(Z_{at} + 1) \cdot N$ variables :

$$\hat{\mathcal{H}}_M \Psi_M = E_M \cdot \Psi_M \quad (1.1)$$

où E_M désigne l'énergie du métal et où $\Psi_M = \Psi_M(\vec{R}_1; \dots; \vec{R}_N; \vec{r}_1; \dots; \vec{r}_{Z_{at} \cdot N})$ représente la fonction d'onde du métal qui dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent. L'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_M$, quant à lui, contient toutes les formes d'énergie en dehors des énergies nucléaires :

$$\hat{\mathcal{H}}_M = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

- avec
- \hat{T}_n : énergie cinétique des noyaux,
 - \hat{T}_e : énergie cinétique des électrons,
 - \hat{V}_{nn} : énergie potentielle d'interaction noyau - noyau,
 - \hat{V}_{ne} : énergie potentielle d'interaction noyau - électron,
 - \hat{V}_{ee} : énergie potentielle d'interaction électron - électron.

Si on veut résoudre l'équation (1.1), il est indispensable de recourir à plusieurs approximations dont l'objectif est de ramener l'étude du métal à celle de particules indépendantes.

1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Même dans le cas du lithium, un noyau est au moins dix mille fois plus lourd qu'un électron. Un tel rapport de masses conduit à ce que le mouvement des électrons est considérablement affecté par les interactions électron - noyau alors que celui des noyaux y est presque indifférent. De plus, d'un point de vue purement cinétique, les accélérations auxquelles sont soumises les électrons sont sans commune mesure avec celles subies par les noyaux. Ainsi, à l'échelle des temps d'interaction mettant en jeu les électrons, les noyaux peuvent être considérés comme figés. Inversement, ces derniers ne sont sensibles qu'aux positions moyennes des électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer, encore appelée approximation adiabatique, met à profit cette situation. Afin de découpler les mouvements des électrons de ceux des noyaux, on peut supposer que la fonction d'onde du système s'exprime sous la forme du produit d'une fonction électronique et d'une fonction nucléaire :

$$\Psi_M(\vec{r}_1; \dots; \vec{R}_1; \dots) = \Upsilon(\vec{R}_1; \dots) \cdot \Psi_e(\vec{r}_1; \dots; \vec{R}_1; \dots).$$

où $\Upsilon(\vec{R}_1; \dots)$ est la partie nucléaire de la fonction d'onde, indépendante des positions instantanées des électrons, et où $\Psi_e(\vec{r}_1; \dots; \vec{R}_1; \dots)$ en est la partie électronique qui décrit l'état des électrons du système pour une distribution donnée des noyaux. Les positions des noyaux n'y interviennent qu'en qualité de paramètres qui, vu les dimensions de l'échantillon, peuvent légitimement être assimilées à une configuration moyenne. Par conséquent, la fonction d'onde électronique est très peu dépendante des positions des noyaux.

L'équation de Schrödinger du système peut ainsi se scinder en deux :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_e \Psi_e(\vec{r}_1; \dots; \vec{R}_1; \dots) &= \left[\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \right] \Psi_e(\vec{r}_1; \dots; \vec{R}_1; \dots) \\ &= E_e(\vec{R}_1; \dots) \cdot \Psi_e(\vec{r}_1; \dots; \vec{R}_1; \dots) \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} \text{et} \quad \hat{\mathcal{H}}_n \Upsilon(\vec{R}_1; \dots) &= \left[\hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e(\vec{R}_1; \dots) \right] \Upsilon(\vec{R}_1; \dots) \\ &= E_M \cdot \Upsilon(\vec{R}_1; \dots) \end{aligned} \quad (1.3)$$

De l'équation électronique (1.2), nous allons extraire $E_e(\vec{R}_1; \dots)$, la composante électronique de l'énergie. Puis, au moyen de l'équation nucléaire (1.3), nous rajouterons les parts d'énergie cinétique et d'énergie potentielle ne mettant en jeu que les noyaux, afin d'obtenir l'énergie totale du métal E_M . Disposant de cette donnée, la thermodynamique nous permettra alors de remonter à la structure atomique du liquide métallique.

L'équation de Schrödinger (1.1) a déjà été considérablement simplifiée, mais elle ne peut toujours pas être résolue et il est nécessaire de recourir à une approximation supplémentaire.

1.1.2 L'approximation monoélectronique

La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}_1; \dots)$ est inutilisable en l'état vu le nombre de coordonnées dont elle dépend. La difficulté provient du fait que chaque électron est soumis à un potentiel dépendant explicitement de la position instantanée de chacun des autres électrons. Nous sommes donc à ce stade dans un modèle dit d'électrons dépendants.

Dans un but simplificateur, on utilise l'approximation de Hartree. Elle considère chaque électron comme se déplaçant dans un champ moyen $\hat{v}_e(\vec{r}_i)$ créé par l'ensemble des autres électrons. Ce champ moyen dépend uniquement de la position de l'électron sur lequel il agit et non plus des positions des autres électrons. Ainsi, chaque électron est décrit par une fonction d'onde monoélectronique qui vérifie sa propre équation de Schrödinger et qu'il est plus facile de résoudre :

$$\begin{aligned} \hat{H}_i \psi_i(\vec{r}_i) &= \left[\hat{t}_i + \hat{V}_{nuc}(\vec{r}_i) + \hat{v}_e(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) \\ &= \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (1.4)$$

où $\hat{v}_e(\vec{r}_i)$ correspond au champ électrostatique coulombien créé en \vec{r}_i par la distribution de charge moyenne engendrée par les autres électrons, \hat{t}_i désigne l'opérateur énergie cinétique associé au i ème électron et $\hat{V}_{nuc}(\vec{r}_i)$ est le potentiel créé en \vec{r}_i par tous les noyaux. Nous nous trouvons dès lors dans un modèle d'électrons indépendants.

Formulée de la sorte, une telle représentation recelle quelques imperfections dont la principale est de négliger les corrélations spatiales entre électrons. Succinctement, dans ce modèle, un électron évolue dans un champ créé par la charge issue de la répartition moyenne des autres électrons. Par conséquent, plus rien n'empêche deux électrons d'occuper simultanément la même position alors que ceci est tout à fait inconcevable. L'hypothèse monoélectronique de Hartree n'est donc correcte que si l'on rend compte de ces corrélations par l'adjonction d'un potentiel supplémentaire.

Une partie et une partie seulement de cette incohérence est corrigée par l'emploi des équations de Hartree-Fock. Attendu que la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique afin d'empêcher deux électrons d'occuper simultanément le même état, elle s'exprime au moyen de déterminants de Slater de spinorbitales. Il apparaît de ce fait un terme supplémentaire dans l'équation monoélectronique (1.4). Ce terme est appelé potentiel d'échange du fait de son expression analytique que nous ne donnerons pas ici, ou encore potentiel de corrélation statistique (Herman et Skilman 1963) car issu de l'emploi de considérations propres à la statistique de Fermi-Dirac. Son effet est d'empêcher deux électrons de spins parallèles d'occuper simultanément la même position. Pour ceux-ci, le problème est donc réglé.

Cependant, le problème se pose toujours pour deux électrons de spins opposés. Il est donc nécessaire d'ajouter une contribution supplémentaire appelée potentiel de corrélation afin de tenir compte de ces effets. Les phénomènes de corrélations spatiales entre électrons de mêmes spins sont appelés phénomènes d'échange et ceux entre électrons de spins

opposés phénomènes de corrélation. Leur apparition est une conséquence directe de l'hypothèse monoélectronique.

Par conséquent, l'équation monoélectronique (1.4), pour être correcte, doit inclure deux termes supplémentaires :

$$\begin{aligned} H_i \psi_i(\vec{r}_i) &= \left[\hat{t}_i + \hat{V}_{nuc}(\vec{r}_i) + \hat{v}_{coul}(\vec{r}_i) + \hat{v}_{éch}(\vec{r}_i) + \hat{v}_{cor}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) \\ &= \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (1.5)$$

où \hat{v}_{coul} est l'énergie potentielle d'interaction électrostatique avec les autres électrons, $\hat{v}_{éch}$ désigne celle d'échange et \hat{v}_{cor} , celle de corrélation.

1.1.3 Modélisation d'un métal simple

Notion de cœur ionique

Les atomes constituant les métaux ont des structures électroniques qui font apparaître une ou plusieurs couches internes complètes et une couche externe incomplète. Cette dernière est appelée couche de valence et le nombre d'électrons peuplant cette couche constitue la valence de l'atome que nous noterons Z . Les électrons de valence et ceux des couches internes n'ont pas la même importance vis-à-vis des propriétés des atomes. En effet, l'étude des propriétés chimiques des différents éléments du tableau périodique nous apprend que seuls les électrons de la couche de valence participent aux réactions chimiques, alors que les couches électroniques complètes constituent un édifice très stable¹, difficile à détruire.

Transposant ces propriétés des atomes isolés à ceux du métal, il est légitime d'appréhender ce dernier comme un assemblage de cœurs ioniques, constitués des noyaux et des électrons des couches complètes, baignant dans la mer des électrons de valence. La figure (1.1) en donne une représentation schématique. Comme dans le cas des atomes isolés, chaque composant revêt une importance différente.

Les cœurs ioniques sont très rigides et leur structure interne est peu sensible à l'environnement dans lequel on les plonge. Les électrons de cœur ne participent pas aux phénomènes de conduction, leur énergie d'activation étant bien supérieure à celle des électrons

¹Pour preuve, nous pouvons citer les deux faits expérimentaux suivants :

- les fortes énergies d'ionisation des gaz rares ou des ions dépourvus d'électrons de valence montrent qu'il est difficile d'entamer une couche complète et donc de rompre un tel édifice. Par exemple, l'énergie d'ionisation de l'ion Al^{2+} est de 28,45 eV alors que celle de l'ion Al^{3+} est de 120,00 eV, soit plus de quatre fois la première;
- la faible réactivité chimique des gaz rares est due à ce que leur couche de valence est complète.

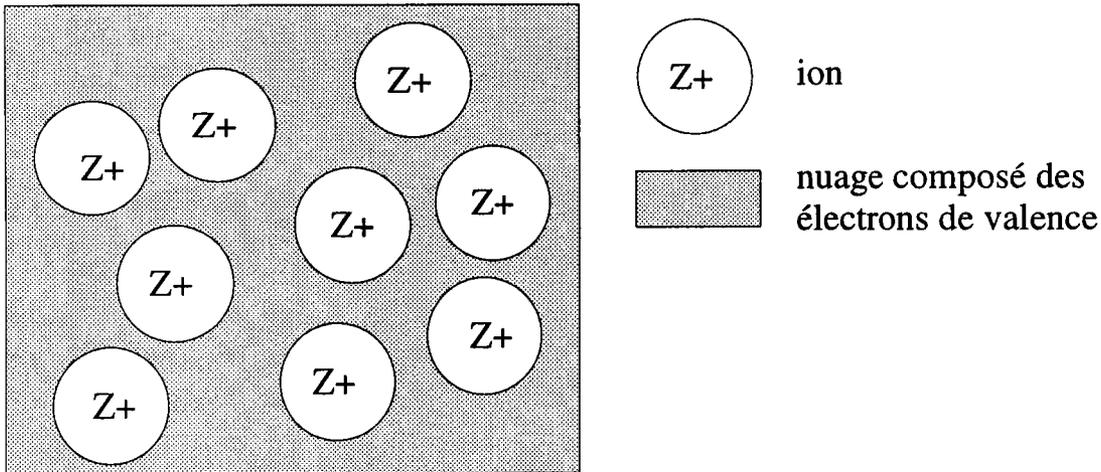


Figure 1.1: Représentation du métal constitué d'ions et d'électrons de valence.

de valence. Ils restent liés au noyau et présentent des caractéristiques essentiellement atomiques.

Responsables des propriétés physiques du matériau, les électrons de valence² jouent un double rôle en participant aux mécanismes de conduction et en assurant la cohésion du métal. Ils contrebalancent en effet les forces répulsives qu'exercent mutuellement entre eux les cœurs ioniques chargés positivement. Totalement désolidarisés de leur atome d'origine, ils se déplacent au sein du métal, dans d'un vaste mouvement désordonné, soumis aux interactions tant avec les cœurs ioniques qu'avec les autres électrons de valence. On ne peut donc pas *a priori* juger de leur répartition autour des cœurs. C'est d'elle que dépendra la nature des liaisons entre atomes.

Cette représentation du métal n'est pas sans rappeler les modèles de Drude ou de Sommerfeld proposés au début du siècle. Notre description finale sera néanmoins plus complète car nous y inclurons toutes les interactions à distance que subissent les électrons de valence, tant de la part des ions que de la part de leurs congénères.

Approximation des petits cœurs

Le modèle que nous venons de décrire repose sur le fait que les électrons de valence peuvent être distingués sans ambiguïté des électrons de cœur. De ce fait sont exclus de son champ d'utilisation les métaux de transition, les terres rares et les actinides qui sont caractérisés par l'existence de couches internes d ou f incomplètes. Pour ces métaux, il apparaît des échanges d'électrons entre états de cœur et états de conduction. Dans de

²Les électrons de valence de l'atome participant aux mécanismes de conduction sont appelés indifféremment électrons de valence ou électrons de conduction. La distinction légitime que l'on fait dans le cas des semi-conducteurs n'a plus lieu d'être dans le cas des métaux puisque ces derniers sont caractérisés par un recouvrement des bandes de conduction et de valence.

telles conditions, les cœurs ioniques portent une charge incertaine et ne peuvent plus être considérés comme des édifices stables. Pour ces raisons, nous restreignons la validité de ce qui va suivre aux métaux simples. Un métal entre dans cette catégorie dès lors qu'il ne présente pas de couche d ou f incomplète. Le cas échéant, les couches d ou f complètes seront intégrées aux cœurs.

L'approximation des petits cœurs est corroborée par le fait que, pour un métal simple, l'extension spatiale des couches complètes n'excède pas les dimensions de la sphère de Wigner-Seitz³ associée à un atome du métal. Elle suppose les dimensions des cœurs ioniques suffisamment faibles pour permettre de supposer que deux cœurs voisins ne s'interpénètrent pas et que le potentiel créé par les autres ions et les électrons de valence est constant dans tout le cœur. Cela évite l'apparition de déformations des ions du fait de leur environnement telles que des effets de polarisation et conforte l'image d'immuabilité des cœurs qui est suggérée. L'approximation des petits cœurs sera mise à profit à plusieurs reprises lors de la construction du modèle de potentiel que nous décrirons.

1.2 Origines des modèles de potentiel

Les idées énoncées précédemment sous-tendent la démarche qui a été adoptée par Heine et Abarenkov (1964 et 1965) puis par Shaw (1968a et b) pour développer des modèles de potentiel permettant de prédire un grand nombre de propriétés macroscopiques des métaux simples. Dans le métal, les états des électrons de cœur ne revêtent qu'une importance secondaire car ils sont peu différents de ceux de l'atome libre et peuvent donc être calculés par des méthodes de type Herman-Skilman pour des atomes isolés. Cela résulte de leur stabilité naturelle confortée par l'approximation des petits cœurs. Les cœurs ioniques sont donc considérés comme des entités indéformables qui interagissent entre eux ainsi qu'avec les électrons de valence. Dans ce qui va suivre, nous nous intéresserons à la fonction d'onde d'un électron de valence soumis à la seule action des cœurs ioniques. Nous laisserons pour l'instant de côté les interactions entre électrons de valence qui seront introduites ultérieurement au moyen de la théorie de l'écrantage.

1.2.1 La méthode des pseudo-potentiels

Pseudo-équation de Schrödinger

Si on considère un électron de valence en interaction avec tous les cœurs ioniques de l'échantillon, sa fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ est solution d'une équation de Schrödinger mono-

³C'est la sphère dont le volume est égal au volume disponible par atome dans le métal : $4/3 \pi R_{WS}^3 = V/N$.

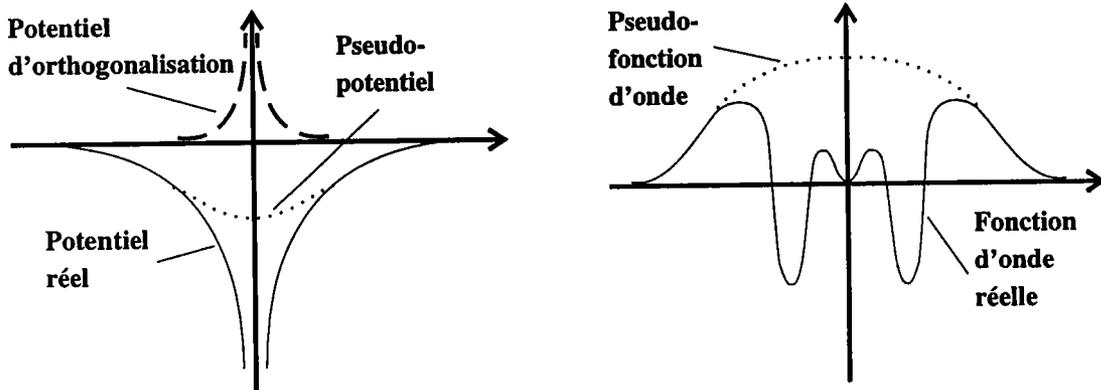


Figure 1.2: Allure générale :

- a) du potentiel réel, du potentiel d'orthogonalisation et du pseudo-potentiel
 b) de la fonction d'onde réelle et de la pseudo-fonction d'onde.

électronique :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = [\hat{T} + \hat{V}_0(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E.\psi(\vec{r}) \quad (1.6)$$

où $\hat{V}_0(\vec{r})$ renferme les interactions de l'électron avec tous les ions du métal.

$\psi(\vec{r})$ doit être orthogonale aux états de cœur. On peut donc la décomposer en ondes planes préalablement orthogonalisées à ces derniers (méthode OPW : Orthogonalized Plane Waves). On pose ainsi

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) (1 - \hat{P}) |\vec{k} + \vec{q}\rangle = (1 - \hat{P}) \chi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

où \hat{P} désigne l'opérateur projection sur les états de cœur de tout le métal. La pseudo-fonction d'onde⁴ $\chi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est identique à la vraie fonction d'onde hors des cœurs ioniques, mais sa caractéristique principale est d'être moins oscillante que la vraie à l'intérieur des cœurs(cf. figure (1.2)).

S'appuyant sur cette décomposition, Philipps et Kleinman (1959) ont proposé une réécriture de l'équation monoélectronique (1.6) :

$$\left[\hat{T} + \underbrace{\hat{V}_0(\vec{r}) + (E_{\vec{k}} - \hat{H})\hat{P}}_{\hat{W}_0(\vec{r})} \right] \chi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}.\chi_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

⁴Notations :

ψ désignera la vraie fonction d'onde alors que χ représentera la pseudo-fonction d'onde.

V désignera le vrai potentiel alors que W représentera le pseudo-potentiel. Les majuscules seront employées lorsqu'il sera question des interactions entre un électron et tous les ions du métal alors que les minuscules seront réservées aux interactions avec un ion unique.

L'indice ₀ sera affecté aux potentiels nus, c'est-à-dire ne faisant pas intervenir les interactions avec les autres électrons de valence.

Nous pouvons constater que cette redistribution purement formelle des termes de l'équation revient à introduire un potentiel d'orthogonalisation $(E_k - \hat{H})\hat{P}$. Ce dernier permet de définir un pseudo-potentiel $\hat{W}_0(\vec{r})$ tel que la pseudo-fonction d'onde $\chi_{\vec{k}}(\vec{r})$ soit solution d'une pseudo-équation de Schrödinger

$$\left[\hat{T} + \hat{W}_0(\vec{r}) \right] \chi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \cdot \chi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

dont la valeur propre reste cependant la vraie énergie.

Méthodes des perturbations

Le potentiel d'orthogonalisation introduit ici s'avère être très répulsif (cf. figure (1.2)) et compense par conséquent la forte attractivité du potentiel réel. Cet effet est à l'origine du théorème d'annulation (Cohen et Heine 1961) et de l'intérêt porté aux pseudo-potentiels qui peuvent ainsi être traités en perturbation. En effet, puisque $\hat{W}_0(\vec{r})$ est faible, il est possible, par un développement de perturbations, d'accéder tant aux énergies réelles⁵ :

$$E_{\vec{k}} = \frac{k^2}{2} + \langle \vec{k} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \langle \vec{k} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{q} \rangle \quad (1.8)$$

qu'aux pseudo-fonctions d'onde :

$$|\chi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = |\vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) |\vec{k} + \vec{q} \rangle . \quad (1.9)$$

Précisons ici que la théorie des perturbations laisse toute latitude pour fixer $a_{\vec{0}}(\vec{k})$. Les autres coefficients ont pour expression

$$a_{\vec{q}}(\vec{k}) = \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{\left(k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2 \right)} \quad \text{si } \vec{q} \neq \vec{0}. \quad (1.10)$$

Les possibilités offertes par les pseudo-potentiels ont vite été très largement exploitées. En effet, Austin *et al.* (1962) démontrèrent un théorème établissant qu'on peut remplacer les vrais éléments de matrice $\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{V}_0 | \psi_{\vec{k}'} \rangle$ par les pseudo-éléments $\langle \chi_{\vec{k}} | \hat{W}_0 | \chi_{\vec{k}'} \rangle$ presque en toutes circonstances. Faisant des pseudo-potentiels la seule méthode permettant à l'époque l'estimation de ces grandeurs, ce théorème ouvrait la voie de l'interprétation des propriétés de transport électronique des métaux *via* les probabilités de transition (Ziman 1961). De plus, les pseudo-potentiels constituaient une méthode supplémentaire de calcul de l'énergie du métal et des propriétés thermodynamiques qui en découlent. Dans ce travail, nous serons plus particulièrement concernés par ce deuxième aspect.

⁵Tout au long de ce travail, nous emploierons le système des unités atomiques de Hartree dans lequel $e = \hbar = m = 1$, l'unité de longueur est le rayon de Bohr a_0 et l'unité d'énergie le double Rydberg.

Mais si les possibilités offertes par les pseudo-potentiels étaient fantastiques, la réalisation s'avéra vite ardue. En effet, bien qu'ils restent faibles pour toutes valeurs de r , ce qui autorise l'emploi de la théorie des perturbations pour résoudre l'équation de Schrödinger, les pseudo-potentiels sont également dépendants de l'énergie et non-locaux. Ce sont des opérateurs plus difficiles à manipuler que des fonctions scalaires. De plus, leur détermination nécessite la connaissance tant des fonctions d'onde des états de cœur pour obtenir \hat{P} que des énergies $E_{\vec{k}}$ des électrons de valence.

Les travaux d'Austin *et al.* (1962) ont singulièrement contribué à l'évolution de la démarche. Ils ont en effet établi que l'expression du pseudo-potentiel introduite par Philipps et Kleinman n'était en fait qu'une forme particulière d'une théorie plus générale. Il est en effet possible de définir plusieurs pseudo-potentiels et pseudo-fonctions d'onde associées auxquels la seule contrainte imposée est celle de conserver les valeurs propres de l'hamiltonien réel. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant d'avoir vu apparaître très tôt des tentatives de modélisation de cet outil prometteur afin d'en faciliter le maniement tout en espérant conserver l'information maximale au travers de la conservation des valeurs propres.

1.2.2 La méthode des modèles de potentiel

Les premières concrétisations du désir d'alléger le formalisme des pseudo-potentiels ne s'encombrèrent pas de la nécessité de conserver les valeurs propres. Ainsi, Cohen (1962) proposa un potentiel simple, local, indépendant de l'énergie et bien sûr faible :

$$\begin{aligned} w^C(r) &= -Z/r & \text{si } r > R_0 \\ &= V_0 & \text{si } r < R_0 . \end{aligned}$$

Ce premier essai s'étant avéré concluant, il ne fut dès lors pas étonnant de voir se développer d'autres tentatives de modélisation des pseudo-potentiels, ce qui leur valut le nom de modèle de potentiel.

Le modèle de Heine-Abarenkov

Dans ce domaine, un premier pas important fut franchi par Heine et Abarenkov (1964 et 1965). Les auteurs proposèrent le premier modèle construit de façon à préserver les valeurs propres réelles. Ses caractéristiques sont plus proches de celles des pseudo-potentiels, mais il conserve sur ces derniers l'avantage d'une relative simplicité de par sa formulation analytique :

$$\begin{aligned} \hat{w}^{HA}(\vec{r}) &= -Z/r & \text{si } r > R_M \\ &= -\sum_l A_l(E) \hat{P}_l & \text{si } r < R_M \end{aligned}$$

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

Ce potentiel est non-local, dépendant de l'énergie et de type premier principe. Il s'exprime en fonction de paramètres $A_l(E)$ déterminés à partir des énergies spectrales⁶ de l'ion libre correspondant. En cela, il se rapproche beaucoup des pseudo-potentiels qui sont supposés conserver les valeurs propres du problème et c'est certainement ce qui le rendit si attrayant. Il connut un franc succès de par la multiplicité des domaines où il fut employé et ce, jusqu'à très récemment encore (Khajil et Tomak 1988), mais son importance réside également dans les progrès qu'il a suscités. Ainsi, les notions d'écrantage autocohérent non-local (Animalu 1965), de *core-shift* (Animalu et Heine 1965) ou de lacune de charge (Shaw et Harrison 1967), furent développées dans le cadre de ce potentiel.

En fait, en raison de l'absence des données nécessaires au calcul des termes d'ordre supérieur à $l = 2$, Abarenkov et Heine approximèrent $A_l = A_2, \forall l > 2$, ce qui permit d'exprimer le potentiel par :

$$\begin{aligned} \hat{w}^{HA}(r) &= -Z/r && \text{si } r > R_M \\ &= -A_2 - (A_1 - A_2)\hat{P}_1 - (A_0 - A_2)\hat{P}_0 && \text{si } r < R_M \end{aligned}$$

Parallèlement à ces développements, la maîtrise des pseudo-potentiels allait *crescendo* notamment au travers des travaux de Harrison (1966). Les progrès dans ce domaine furent transposés aux modèles de potentiels, par Shaw et Harrison (1967) et par Shaw (1968a et b).

Le modèle de potentiel de Shaw

Si le potentiel de Heine-Abarenkov constituait une avancée considérable, sa formulation n'était pas pour autant exempte de tous reproches et les travaux de Shaw eurent pour objectif d'y remédier en partie.

La première amélioration apportée concerne le fait d'approximer $A_l = A_2$, pour tout $l > 2$. Constatant que, si l_0 désigne le moment cinétique orbital le plus élevé présent parmi les électrons de cœur, alors le vrai potentiel est déjà suffisamment faible pour $l > l_0$, Shaw en déduisit qu'il était inutile de remplacer le vrai potentiel par un modèle de potentiel faible pour ces valeurs de l .

⁶La référence à ces énergies n'est pas originale puisque ces grandeurs étaient à l'époque considérées comme révélatrices de la qualité tant des pseudo-potentiels (Cohen et Heine 1961) que des modèles (Cohen 1962, Ashcroft 1966) du fait notamment des travaux d'Austin *et al.* (1962).

La seconde amélioration que Shaw apporta fut de supprimer l'arbitraire du choix de R_M . Pour cela, il le supposa non seulement fonction de E , mais aussi de l , ce qui fit apparaître plusieurs rayons de cœur R_l . Puis, afin de ne pas augmenter par ce biais le nombre de paramètres, il rechercha un critère d'optimisation pour le choix des R_l . Il apparut que la pseudo-fonction d'onde était la plus lisse dans les cœurs pour

$$A_l = \frac{Z}{R_l}.$$

Ainsi, en appliquant ce critère, on supprime tout arbitraire dans le choix des rayons de cœur.

Le modèle de potentiel de Shaw s'exprime alors par

$$\hat{w}^0(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l - r) \left(A_l(E) - \frac{Z}{r} \right) \hat{P}_l \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \theta(R_l - r) &= 0 \quad \text{si } r > R_l \\ &= 1 \quad \text{si } r < R_l. \end{aligned}$$

1.3 Les paramètres du modèle de Shaw

La connaissance du potentiel de Shaw passe donc par celle des paramètres $A_l(E)$. Nous expliquerons dans un premier temps comment on les détermine dans le cas d'ions isolés. Ayant exposé la méthode de calcul, les raisons pour lesquelles il est impossible de les calculer directement pour l'ion dans le métal apparaîtront alors clairement. Nous expliquerons alors dans un second temps comment on déduit des valeurs déterminées pour l'ion libre celles relatives à l'ion dans le métal.

1.3.1 Pour les ions libres

Par sa définition, le potentiel doit conserver les valeurs propres du système. Dans le cas des ions libres, elles sont accessibles expérimentalement par les spectres de raies de chaque ion. Considérons donc la pseudo-équation de Schrödinger qui décrit un électron interagissant avec un ion libre

$$\left[\hat{T} + \hat{w}_0(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) = E \cdot \chi(\vec{r})$$

où $\hat{w}_0(\vec{r})$ est donné par l'équation (1.11).

Mettant à profit la symétrie sphérique du problème, nous posons

$$\chi(\vec{r}) = \sum_l \alpha_l \mathfrak{R}_l(r) \sum_m Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques, solutions d'une équation angulaire. Elles sont indépendantes des A_l et, en ce sens, peu intéressantes pour notre propos. Les fonctions $\mathfrak{R}_l(r)$ sont solutions de l'équation radiale

$$r^2 \frac{d^2 \mathfrak{R}_l}{dr^2} + 2r \frac{d\mathfrak{R}_l}{dr} + [2r^2 (E - w_l(r)) - l(l+1)] \mathfrak{R}_l = 0 \quad (1.12)$$

dans laquelle l'énergie est la valeur expérimentale déduite des spectres de raies. C'est cette équation qui est exploitée pour déterminer les paramètres du potentiel.

- Si $r < R_l$, elle est équivalente à

$$r^2 \frac{d^2 \mathfrak{R}_l^-}{dr^2} + 2r \frac{d\mathfrak{R}_l^-}{dr} + [2r^2 (E + A_l(E)) - l(l+1)] \mathfrak{R}_l^- = 0.$$

dont la solution régulière à l'origine est $\mathfrak{R}_l^-(r) = j_l(r\sqrt{2(A_l + E)})$ où j_l désigne la fonction de Bessel sphérique d'ordre l .

- Si $r > R_l$, l'équation (1.12) est équivalente à

$$r^2 \frac{d^2 \mathfrak{R}_l^+}{dr^2} + 2r \frac{d\mathfrak{R}_l^+}{dr} + \left[2r^2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) - l(l+1) \right] \mathfrak{R}_l^+ = 0$$

qu'on peut ramener à l'équation de Whittaker. S'agissant d'états liés, la solution régulière à l'infini est $\mathfrak{R}_l^+(r) = \exp(ir\sqrt{2E}) \cdot r^l \cdot U\left(l+1 - \frac{iZ}{\sqrt{2E}}, 2l+2, -ir\sqrt{8E}\right)$ où $U(a, b, c)$ désigne la fonction de Kummer (voir Abramowitz (1972) pour de plus amples renseignements sur ces fonctions).

Pour E et A_l donnés, il est donc possible de trouver une solution mathématique à la pseudo-équation de Schrödinger et qui, de par ses propriétés aux limites, corresponde à un état lié. Une telle solution existe quelle que soit la valeur prise par A_l et se présente toujours sous forme de deux fonctions indépendantes de part et d'autre de R_l . Pour être retenue, elle doit de plus vérifier deux critères physiques :

- Sa dérivée logarithmique doit être continue en R_l ,

$$\left(\frac{1}{\mathfrak{R}_l^+} \frac{d\mathfrak{R}_l^+}{dr} \right)_{r=R_l} = \left(\frac{1}{\mathfrak{R}_l^-} \frac{d\mathfrak{R}_l^-}{dr} \right)_{r=R_l}.$$

C'est un critère de raccordement qui assure la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée.

- Comme précisé par Cowley (1976), elle doit respecter le degré d'excitation de l'état auquel elle correspond : à l'énergie du n -ième état excité de l'ion modélisé doit correspondre le n -ième état excité du pseudo-potentiel.

	$l = 0$		$l = 1$		$l = 2$	
	$E (u.a.)$	$A_0(E) (u.a.)$	$E (u.a.)$	$A_1(E) (u.a.)$	$E (u.a.)$	$A_2(E) (u.a.)$
Li	-0.198142	0.329394	-	-	-	-
	-0.074182	0.306725	-	-	-	-
Na	-0.188858	0.306108	-0.111458	0.354200	-	-
	-0.071579	0.279242	-0.050935	0.348324	-	-
K	-0.159516	0.239331	-0.100176	0.245187	-	-
	-0.063711	0.209458	-0.046911	0.236364	-	-
Rb	-0.153507	0.226804	-0.095472	0.216012	0.065319	—*
	-0.061772	0.194831	-0.045218	0.206605	0.036399	—*
Cs	-0.143099	0.205938	-0.090484	0.190348	0.076768	—*
	-0.058645	0.173047	-0.043378	0.180229	0.040059	—*

Tableau 1.1: Valeurs des paramètres du potentiel de Shaw que nous avons calculées pour les ions libres. Il n'est pas nécessaire de les calculer pour $l > l_0$. E désigne les termes spectraux. —* indique que le calcul n'aboutit pas pour ces valeurs du fait de l'absence de solution mathématique (observations en accord avec celles de Cowley (1976)).

Par conséquent, pour chaque estimation expérimentale de l'énergie associée à un état propre de moment l du système, il faut faire varier A_l jusqu'à ce que la solution de l'équation radiale satisfasse à ces deux conditions. La valeur correspondante du paramètre est unique si elle existe. C'est en appliquant cette méthode pour chacun des ions auxquels nous nous intéressons que nous avons calculé les valeurs de A_l correspondant aux énergies expérimentales déduites des raies spectrales tabulées par Moore (1949, 1952 et 1958) (cf. tableau 1.1).

Le calcul des paramètres du potentiel de Shaw a donc été mené pour l'ion libre, mais c'est dans le métal que nous voulons les utiliser. Ce calcul ne peut être mené directement dans le cas du métal car :

- nous ne connaissons ni les énergies expérimentales dans le métal, ni leur dépendance vis-à-vis de l ,
- mais surtout, nous ne connaissons pas le comportement en l'infini de la fonction d'onde puisqu'il ne s'agit plus d'états liés à un atome mais au métal. Les formules utilisées pour l'ion libre ne sont plus valables pour le métal.

Nous allons maintenant expliquer comment on déduit les paramètres du potentiel de l'ion dans le métal de ceux obtenus pour l'ion libre.

1.3.2 Pour les ions dans le métal

La démarche exposée pour le potentiel de Shaw dans ce paragraphe est en grande partie inspirée des travaux d'Animalu et Heine (1965) qui, dans le cadre du potentiel de Heine-Abarenkov, ont proposé une démarche permettant d'obtenir $A_l(E_F)$, où E_F est l'énergie de Fermi du métal⁷. Il est nécessaire de connaître la dépendance en énergie des paramètres du potentiel. Elle sera supposée linéaire, ce qui permet d'écrire

$$A_l(E) = A_l(0) + E \times \frac{d A_l}{dE}$$

où $A_l(0)$ et dA_l/dE peuvent être déduits des valeurs calculées pour l'ion libre. Une telle hypothèse est, comme l'a souligné Shaw (1968b), totalement arbitraire et dictée par l'absence de solution plus satisfaisante. Néanmoins, après examen, elle apparaît raisonnable pour les métaux simples.

Notion de core-shift

Le problème de la dépendance en énergie des paramètres étant réglé, il faut maintenant résoudre celui de la détermination de l'énergie à laquelle calculer ces paramètres. Pour cela, considérons l'équation de Schrödinger décrivant un électron dans le métal à l'énergie de Fermi :

$$\left[\hat{T} + \sum_i \hat{w}_i(\vec{r}) + \hat{V}_e(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) = E_F \cdot \chi(\vec{r}). \quad (1.13)$$

Dans cette équation, les potentiels ioniques ont été remplacés par des pseudo-potentiels nus et $\hat{V}_e(\vec{r})$ désigne le potentiel d'interaction avec les autres électrons de valence. Après avoir séparé l'interaction entre l'électron et l'ion le plus proche des interactions entre l'électron et les autres ions, cette équation s'écrit

$$\begin{aligned} \left[\hat{T} + \hat{w}_j(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) &= \left[E_F - \underbrace{\sum_{i \neq j} \hat{w}_i(\vec{r}) - \hat{V}_e(\vec{r})}_{CS} \right] \chi(\vec{r}) \\ &= \varepsilon_F \cdot \chi(\vec{r}). \end{aligned}$$

⁷On pourra être amené à penser que la démarche décrite ici est sujette à caution de par les hypothèses qu'elle nécessite. Si cette solution est critiquable, elle n'en demeure pas moins la seule existante. Les difficultés rencontrées pour fixer l'énergie de Fermi ne sont pas propres aux pseudo-potentiels. Elles se rencontrent également dans le formalisme de la matrice T dans lequel on est confronté au problème du calcul des déphasages à l'énergie de Fermi dans le métal.

Nous avons ainsi introduit une grandeur $CS = -\sum_{i \neq j} \hat{w}_i(\vec{r}) - \hat{V}_e(\vec{r})$ appelée *core-shift* qui correspond au décalage des échelles d'énergies de l'ion libre et de l'ion du métal. Nous pouvons constater que l'équation du métal ressemble d'autant plus à celle de l'ion libre que CS est assimilable à une constante. L'approximation des petits cœurs permet une telle simplification. Le calcul des paramètres du potentiel pour le métal passe donc par l'évaluation de $A_l(\epsilon_F) = A_l(E_F + CS)$ ce qui impose de connaître tant l'énergie de Fermi que le *core-shift*.

Evaluation de l'énergie de Fermi

Là encore, nous suivons la démarche proposée par Animalu et Heine (1965). Inspirée des travaux de Seitz (1949), elle repose sur une évaluation de l'énergie de cohésion du métal :

$$E_{coh} = N.E_{at} - E_{m\acute{e}tal}$$

où $E_{m\acute{e}tal}$ désigne l'énergie du métal constitué de N atomes et E_{at} celle d'un atome isolé. Selon ces auteurs, l'énergie d'un électron situé au niveau de Fermi se réduit à

$$E_F = -ECE - EIM + \frac{2}{5} \frac{k_F^2}{2m^*} + \frac{0,6Z}{R_{WS}} - \epsilon_x - \epsilon_c + \mu_x + \mu_c$$

avec

- ECE , l'énergie de cohésion par électron (Kittel (1956));
- EIM , la moyenne des Z premières énergies d'ionisation de l'atome libre déduite des données tabulées par Moore (1949);
- m^* , la masse effective d'un électron calculée le cas échéant à partir des formules introduites par Shaw (1969); nous n'utiliserons pas cette correction;
- R_{WS} , le rayon de la sphère de Wigner-Seitz calculé à partir des densités tabulées par Crawley (1974);
- ϵ_x , l'énergie d'échange par électron de valence⁸ $\epsilon_x = -0,458/r_s$;
- ϵ_c , l'énergie de corrélation par électron de valence $\epsilon_c = -0.0575 + 0.0155 \ln r_s$ d'après Nozières et Pines (1958);
- μ_x , la contribution de l'échange au potentiel chimique;
- μ_c , la contribution de la corrélation au potentiel chimique.

⁸ $r_s = R_{WS} \cdot Z^{-1/3}$ désigne le rayon de la sphère disponible par électron.

Evaluation du core-shift

Comme cela a déjà été précisé, le *core-shift* provient de l'énergie d'interaction de l'électron étudié avec les cœurs et avec les autres électrons de valence. Son expression correspond à l'énergie potentielle d'un électron au sein d'une sphère de rayon R_{WS} contenant une charge Z sans omettre d'y retrancher les contributions d'échange et corrélation μ_x et μ_c . Elle est donc

$$CS(r) = \frac{Z}{R_{WS}} \left[\frac{r^2}{2R_{WS}^2} - \frac{3}{2} \right] - \mu_x - \mu_c$$

et dépend de la distance r par rapport au cœur. Nous avons déjà mentionné que $CS(r)$ doit être assimilé à une constante, ce qui va nous contraindre à en prendre une valeur moyenne. Deux démarches existent dans la littérature :

- celle d'Animalu et Heine (1965) qui pondère $CS(r)$ par r^3

$$\overline{CS} = \frac{Z}{2R_{WS}} \left[\frac{3}{4} \frac{R_l^2}{R_{WS}^2} - 3 \right] - \mu_x - \mu_c$$

dans laquelle la pondération utilisée pour calculer la valeur moyenne est arbitraire mais permet d'amplifier les effets électroniques proches de la surface de la sphère de Wigner-Seitz;

- celle de Ballentine et Gupta (1971) pour qui

$$\begin{aligned} \overline{CS} &= \frac{Z}{2R_{WS}} \left[\frac{1}{6} \frac{R_l^2}{R_{WS}^2} - 3 \right] - \mu_x - \mu_c \quad \text{si } l = 0 \\ \overline{CS} &= \frac{Z}{2R_{WS}} \left[\frac{1}{3} \frac{R_l^2}{R_{WS}^2} - 3 \right] - \mu_x - \mu_c \quad \text{si } l > 0. \end{aligned}$$

Nous utiliserons ici les expressions de Ballentine et Gupta car elles sont moins entachées d'arbitraire.

Résultats

Nous sommes maintenant en mesure de calculer $A_l(\varepsilon_F)$ et, par conséquent, d'étudier un électron au sein du métal par le biais de l'équation (1.13). Le tableau (1.2) présente les valeurs des paramètres et de leur dépendance en énergie que nous avons obtenues pour les corps que nous étudierons.

		Eléments				
		Li	Na	K	Rb	Cs
$l = 0$	$A_0(0)$	0.293	0.263	0.189	0.173	0.150
	dA_0/dE	-0.183	-0.229	-0.312	-0.348	-0.389
	$A_0(\varepsilon_F)$	0.342	0.319	0.255	0.243	0.224
$l = 1$	$A_1(0)$	-	0.343	0.228	0.198	0.170
	dA_1/dE	-	-0.097	-0.166	-0.187	-0.215
	$A_1(\varepsilon_F)$	-	0.367	0.262	0.234	0.209
Z^*		1.082	1.081	1.117	1.128	1.151

Tableau 1.2: Valeurs des paramètres du modèle de Shaw que nous avons calculées à l'énergie de Fermi pour les métaux à étudier. Les paramètres A_2 n'y figurent pas, soit parce que $l_0 < 2$ (Li, Na et K), soit parce qu'ils sont incalculables pour l'ion libre (Rb et Cs). Nous présentons également les valeurs de la valence effective qui sera introduite un peu plus tard.

1.3.3 Le facteur de forme

Si on se réfère aux équations (1.8), (1.9) et (1.10) qui donnent l'énergie et la pseudo-fonction d'onde, il apparaît clairement que la grandeur utile est la quantité :

$$\begin{aligned}
 W_0(\vec{k}, \vec{q}) &= \langle \vec{k}' | W_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle \\
 &= \langle \vec{k} + \vec{q} | W_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle \\
 &= \frac{1}{V} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} W_0(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}.
 \end{aligned}$$

Cette expression se rapporte à tous les ions du métal. Nous allons voir que ces éléments de matrice peuvent être exprimés sous la forme du produit de deux quantités aux significations bien distinctes.

En effet, puisque $W_0(\vec{r}) = \sum_i w_0(\vec{r} - \vec{R}_i)$, on peut écrire

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{q} | W_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle &= \frac{1}{V} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \int e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}'} w_0(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \\ &= \mathbf{S}(q) \cdot w_0(\vec{k}, \vec{q}) \end{aligned}$$

où nous avons fait apparaître :

- $\mathbf{S}(q) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}$, le facteur de structure tel que défini en physique du solide⁹ et qui traduit la répartition spatiale des atomes les uns par rapport aux autres.
- $w_0(\vec{k}, \vec{q}) = N \cdot \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{w}^0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$, le facteur de forme¹⁰ d'un ion unique qui décrit l'interaction d'un électron avec un ion unique.

Ce détail réglé, il reste à exprimer $w_0(\vec{k}, \vec{q})$. Le calcul, que nous ne détaillerons pas, nous conduit à :

$$\begin{aligned} w_0(\vec{k}, \vec{q}) &= v(q) + f(\vec{k}, \vec{q}) \quad (1.14) \\ &= \underbrace{N \langle \vec{k} + \vec{q} | \frac{-Z}{r} | \vec{k} \rangle}_{\text{partie locale}} + \underbrace{N \sum_{l=0}^{l_0} \langle \vec{k} + \vec{q} | -\theta(R_l - r) \left(A_l - \frac{Z}{r} \right) \hat{P}_l | \vec{k} \rangle}_{\text{partie non-locale}}. \end{aligned}$$

On peut en donner une expression calculable :

$$v(q) = \frac{-4\pi Z N}{q^2 V} \quad (1.15)$$

$$f(\vec{k}, \vec{q}) = -4\pi \frac{N}{V} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) P_l(\cos \theta) A_l R_l^3 \int_0^1 j_l(k'x R_l) j_l(kx R_l) x(x-1) dx \quad (1.16)$$

La grandeur $w_0(\vec{k}, \vec{q})$ porte le nom de facteur de forme nu, par opposition au facteur de forme écranté qui est obtenu en ajoutant au premier l'influence des autres électrons de valence que nous avons négligée jusqu'alors. Ce passage fait l'objet du paragraphe suivant.

⁹Il est important de préciser que le facteur de structure en physique des liquides correspond à la fonction d'interférence utilisée dans les expériences de diffraction. Elle a pour expression

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = N |\mathbf{S}(q)|^2.$$

¹⁰Son importance est également due au fait qu'il est utilisé dans le cadre de l'approximation de Born pour le calcul des probabilités de transition nécessaires au calcul des propriétés de transport électronique.

1.4 Introduction des interactions entre électrons de valence

Notre objectif est d'introduire les effets des interactions électron - électron. Cela est réalisé au travers de la notion de potentiel d'écran. Du fait de la représentation monoélectronique utilisée, ces interactions sont de deux ordres: électrostatique et échange-corrélation. Traitons tout d'abord les premiers.

1.4.1 L'écrantage autocohérent

Afin de mettre en œuvre l'écrantage, nous considérerons un gaz d'électrons libres perturbés par les potentiels ioniques. Ce gaz d'électrons libres est caractérisé par une densité de charge constante n_0 . L'introduction au sein de ce gaz des potentiels ioniques agit comme une perturbation. La théorie de l'écrantage se propose d'inclure, dans l'équation de Schrödinger, la réaction du gaz d'électrons à cette perturbation et d'exprimer les variations de l'énergie et des fonctions dont elle s'accompagne.

En réaction aux potentiels ioniques, le gaz se déforme de sorte qu'il y ait apparition d'une densité de charge appelée charge d'écran qui module la densité moyenne. Après perturbation, la densité de charge est alors

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_{k \leq k_F} \psi_k^*(\vec{r}) \cdot \psi_k(\vec{r}) \\ &= n_0 + n_{ecr}(\vec{r}) \end{aligned}$$

où la densité de charge d'écran $n_{ecr}(\vec{r})$ est fonction du potentiel perturbateur W_0 . Grâce à l'équation de Poisson, nous pouvons la relier au potentiel électrostatique $V_e^H(\vec{r})$ qu'elle engendre :

$$\Delta V_e^H(\vec{r}) = -4\pi n_{ecr}(\vec{r}).$$

La nouvelle perturbation est $W^H(\vec{r}) = W_0(\vec{r}) + V_e^H(\vec{r})$. En recommençant la démarche, on peut ainsi, de façon itérative, rechercher la solution autocohérente, c'est-à-dire $n_{ecr}(\vec{r})$ à l'équilibre. Cette possibilité a valu à la démarche l'appellation d'écrantage autocohérent.

Le procédé décrit précédemment appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, nous n'incluons pas dans toute cette démarche l'interaction des électrons avec la densité de charge uniforme. Même si on peut avancer qu'en moyenne, elle est compensée par les charges ioniques, il ne faudra pas omettre de comptabiliser ses contributions dans l'expression de l'énergie totale. La seconde remarque que nous ferons est d'ordre pratique. Si l'équation de Poisson est utilisée dans l'espace réel, l'existence du laplacien complique sérieusement la démarche. Par contre, si elle est utilisée dans l'espace réciproque où elle a pour expression

$$V_e^H(\vec{q}) = \frac{4\pi}{q^2} n_{ecr}(\vec{q}),$$

la démarche s'avère être grandement facilitée.

Il apparaît clairement que la grandeur clé de notre approche est la densité de charge liée aux électrons de valence. Celle-ci s'obtient à partir de leur fonction d'onde *via* la densité de probabilité de présence.

1.4.2 Densité de charge d'écran

Nous rencontrons là une difficulté supplémentaire car nous ne connaissons pas la fonction d'onde réelle mais la pseudo-fonction. Or, la seule contrainte que nous avons imposée à cette dernière est d'être égale à la vraie fonction d'onde en dehors des cœurs. Si celle-ci est normée, rien n'impose en revanche à la première de l'être également et cela se traduit effectivement par l'apparition d'une lacune de charge (*depletion hole*) qu'il va falloir évaluer.

La lacune de charge

Comme nous venons de l'écrire, la lacune de charge est due au défaut de normalisation de la pseudo-fonction d'onde. La différence entre la vraie densité de charge et celle qui est calculée à partir des pseudo-fonctions d'onde est

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} [\psi_k^*(\vec{r}) \cdot \psi_k(\vec{r}) - \chi_k^*(\vec{r}) \cdot \chi_k(\vec{r})].$$

Nous pouvons d'ores et déjà affirmer que la densité de charge manquante est localisée sur les cœurs puisque la pseudo-fonction d'onde ne diffère de la vraie qu'à ces endroits.

Se pose alors le problème de son estimation. Historiquement déjà présente dans le potentiel de Heine-Abarenkov, elle fit initialement l'objet d'un traitement approximatif jusqu'à ce que Shaw et Harrison (1967), utilisant les progrès de la théorie des pseudo-potentiels, n'en donnent une expression rigoureuse :

$$\begin{aligned} \rho &= \int_{\text{cœur}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= - \sum_{k \leq k_F} \int_{\text{cœur}} \chi_k^*(\vec{r}) \frac{dW}{dE} \chi_k(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

soit une expression calculable au premier ordre :

$$\rho = \frac{4}{\pi} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) \frac{dA_l}{dE} \int_0^1 x^2 \int_0^1 y^2 k_F^3 R_l^3(x) j_l^2 [k_F R_l(x) xy] dy dx.$$

Nous connaissons donc la valeur totale de la lacune de charge mais nous n'en connaissons pas la répartition spatiale et il serait utopique d'y prétendre. En effet, si tel était le cas, cela reviendrait à connaître $\psi(\vec{r})$ exactement, y compris sur les cœurs, ce qui reviendrait à savoir résoudre exactement l'équation de Schrödinger du métal. Néanmoins, Shaw (1968a) a analysé l'incidence de plusieurs distributions hypothétiques $\rho(\vec{r})$ de la lacune de charge. Il apparaît que l'influence de cette répartition spatiale est négligeable. Dans l'espace réciproque, la densité de charge associée à la lacune de charge s'exprime par :

$$\begin{aligned}\rho(\vec{q}) &= \int_{\text{cœur}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &= \rho \frac{N}{V} M(\vec{q})\end{aligned}$$

où $M(\vec{q})$ est une fonction de modulation. Pour notre part, nous supposons qu'elle est distribuée de façon uniforme sur le cœur. Ainsi,

$$M(q) = j_0(qR_c) + j_2(qR_c)$$

avec $R_c = (R_0 + 3R_1 + 5R_2)/9$ et j_l désignant la fonction de Bessel sphérique d'ordre l . Nous justifions notre choix par le fait qu'aucune indication tierce ne nous permet de préjuger de la nature de la répartition. Il faut cependant exclure le cas d'une distribution ponctuelle qui se traduit par un potentiel interionique non physique.

Densité de charge

Afin d'entreprendre la détermination de la densité de charge, nous aurons recours à l'équation (1.9). Nous avons précisé à son sujet que le coefficient a_0 ne pouvait être déterminé par la théorie des perturbations. Il ne peut être nul sinon χ serait normée et ψ ne le serait plus. Par conséquent, supposant cette dernière normée, a_0 n'est plus nul et sa valeur est liée à la lacune de charge. On peut montrer alors que :

$$a_0(\vec{k}) = \frac{N}{2V} \int_{\text{cœur}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{dW}{dE} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}.$$

Nous pouvons maintenant déterminer la densité de charge totale et en extraire la charge d'écran. Après perturbation, la densité de charge est :

$$\begin{aligned}n(\vec{r}) &= \sum_{k \leq k_F} \psi_k^*(\vec{r}) \cdot \psi_k(\vec{r}) \\ &= \sum_{k \leq k_F} \chi_k^*(\vec{r}) \cdot \chi_k(\vec{r}) + \sum_i \rho(\vec{r} - \vec{R}_i)\end{aligned}$$

Utilisant la décomposition en perturbation de χ_k et négligeant les termes d'ordre supérieur, on peut écrire :

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \leq k_F} \frac{1}{V} + \sum_{k \leq k_F} \frac{N}{V} \langle \vec{k} | \frac{d}{dE_k} W(E_k) | \vec{k} \rangle_{\text{cœur}} + \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \sum_q a_q(\vec{k}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \sum_i \rho(\vec{r} - \vec{R}_i).$$

Nous en extrayons aisément la densité de charge d'écran qui correspond aux deux derniers termes de l'équation précédente. Dans l'espace réciproque, elle a pour expression :

$$n_{\text{ecr}}(\vec{q}) = \underbrace{\frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} a_{\vec{q}}(\vec{k})}_{n_{\text{sc}}(\vec{q})} + \underbrace{\rho \frac{N}{V} \mathbf{S}(q) M(q)}_{n_{\text{iac}}(\vec{q})}$$

où $a_{\vec{q}}(\vec{k})$ fait intervenir le potentiel perturbateur.

1.4.3 Le facteur de forme écranté

Si la méthode de l'écrantage autocohérent s'est vite imposée, c'est paradoxalement parce qu'on peut s'affranchir du calcul itératif et trouver directement la densité de charge d'écran à l'équilibre. En effet, si $W^H(\vec{k}, \vec{q}) = W_0(\vec{k}, \vec{q}) + V_e^H(\vec{q})$ désigne la perturbation à l'équilibre, la densité de charge d'écran devient

$$n_{\text{ecr}}(\vec{q}) = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}^H(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{(k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2)} + \rho \frac{N}{V} \mathbf{S}(q) M(q). \quad (1.17)$$

Le potentiel qui lui est associé est donné par l'équation de Poisson

$$\begin{aligned} V_e^H(q) &= \frac{4\pi n_{\text{ecr}}(q)}{q^2} \\ &= \frac{4\pi}{q^2} \left\{ \frac{4}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}^H(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} + \rho \frac{N}{V} \mathbf{S}(q) M(q) \right\}. \end{aligned}$$

En substituant $\frac{2V}{8\pi^3} \int_{k \leq k_F} d\vec{k}$ à $\sum_{k \leq k_F}$ et sachant que

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

avec $\varepsilon_H(q)$, la fonction diélectrique de Lindhardt-Hartree qui a pour expression

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{1}{2\pi k_F \eta^2} \left\{ \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right\}$$

où $\eta = q/2k_F$, nous pouvons écrire que

$$V_e^H(q) \varepsilon_H(q) = \frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{W}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k} + \rho \frac{4\pi N}{q^2 V} \mathbf{S}(q) M(q).$$

Après avoir factorisé les éléments de matrice comme ce fut fait au paragraphe (1.3.3) et compte tenu de l'expression du facteur de forme nu défini au même endroit, on peut

écrire le facteur de forme écranté d'un ion unique sous sa forme finale après quelques manipulations

$$\begin{aligned} w^H(\vec{k}, \vec{q}) &= N \langle \vec{k} + \vec{q} | \hat{w}_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + v_e^H(q) \\ &= \frac{v(q) + v_d(q)}{\varepsilon_H(q)} + f(\vec{k}, \vec{q}) + g(q) \end{aligned} \quad (1.18)$$

où $v(q)$ et $f(\vec{k}, \vec{q})$ sont donnés par les relations (1.15) et (1.16). Les autres quantités introduites ont pour expressions :

$$v_d(q) = \rho \frac{4\pi N}{q^2} M(q)$$

et

$$g(q) = \frac{4}{\varepsilon_H(q)\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{f(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k}.$$

On constate que la complexité de ces relations résulte de la non-localité du potentiel.

1.4.4 Introduction des effets d'échange et corrélation

Afin d'introduire les effets d'échange et de corrélation au travers de l'écrantage, nous allons procéder de façon analogue à celle que nous venons de décrire pour prendre en compte les interactions électrostatiques seules.

Pour ce faire, il est nécessaire d'introduire un potentiel d'échange et corrélation qui, en vertu du théorème de la densité locale (Hohenberg et Kohn (1964), Kohn et Sham (1965)), peut s'exprimer en fonction de la densité électronique. Rappelons que le potentiel électrostatique associé à $n_{ecr}(q)$ est

$$V_e^H(q) = \frac{4\pi n_{ecr}(q)}{q^2}.$$

Ainsi que Shaw (1970) l'a rappelé, le potentiel d'échange et corrélation peut s'exprimer de façon tout à fait analogue par :

$$V_e^{XC}(q) = -\frac{4\pi n_{ecr}(q)}{q^2} G(q)$$

où $G(q)$ est une fonction à déterminer. De nombreux travaux ont porté sur l'étude de ces phénomènes. Parmi les fonctions $G(q)$ les plus utilisées, citons celle de Vashishta et Singwi (1972) et celle d'Ichimaru et Utsumi (1981). Nous les utiliserons toutes deux dans cette étude. Notons que celle d'Ichimaru-Utsumi passe pour être plus rigoureuse que celle de Vashishta-Singwi car elle respecte les corrélations électroniques aux petites distances.

De plus, la formule donnée pour la calculer est valable également pour $q \geq 2k_F$ ce qui n'est pas le cas pour celle de Vashishta-Singwi. Ainsi, le potentiel d'écran total est

$$\begin{aligned} V_e(q) &= V_e^H(q) + V_e^{XC}(q) \\ &= \frac{4\pi n_{ecr}(\vec{q})}{q^2} [1 - G(q)]. \end{aligned}$$

La charge d'écran diffère de celle que nous avons en ne prenant en compte que les effets électrostatiques.

Toute la démarche que nous avons entreprise pour les effets électrostatiques seuls peut être reprise sans difficulté avec ce nouveau potentiel d'écran. Il est ainsi possible d'établir que :

$$n_{ecr}(q) = \frac{4}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | W^{XC}(\vec{r}) | \vec{k} \rangle}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} + \rho \frac{N}{V} \mathbf{S}(q) M(q)$$

qui est simplement l'équation (1.17) dans laquelle le potentiel écranté de Hartree $W^H(\vec{k}, \vec{q}) = W_0(\vec{k}, \vec{q}) + V_e^H(q)$ a été remplacé par $W^{XC}(\vec{k}, \vec{q}) = W_0(\vec{k}, \vec{q}) + V_e^{XC}(q)$, le potentiel écranté total. Le potentiel d'écran est ainsi

$$V_e^{XC}(q) = \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} [1 - G(q)] V_e^H(q)$$

où

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

qui serait, dans le cas d'un potentiel local, la nouvelle fonction diélectrique.

On peut finalement exprimer le facteur de forme écranté d'un ion du métal :

$$\begin{aligned} w^{XC}(\vec{k}, \vec{q}) &= N \langle \vec{k} + \vec{q} | w_0(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + v_e^{XC}(q) \\ &= w^H(\vec{k}, \vec{q}) - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} v_e^H(q) \\ &= w^H(\vec{k}, \vec{q}) - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} [w^H(\vec{k}, \vec{q}) - v(q) - f(\vec{k}, \vec{q})]. \end{aligned}$$

1.5 L'énergie du métal

1.5.1 Inventaire des différentes contributions

Lorsque nous avons fait l'approximation de Born-Oppenheimer et introduit la notion de cœur ionique, nous avons laissé en suspens les contributions énergétiques purement ioniques. Les états de cœur étant supposés immuables, ils ne participent pas à la variation d'énergie et sont purement et simplement ignorés comme l'est également l'énergie

nucléaire. En revanche, il est tenu compte de l'énergie cinétique des ions ($3/2 Nk_B T$) et de l'énergie d'interaction directe entre les ions :

$$\begin{aligned} N.E_d &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z^{*2}}{R_{\alpha\beta}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} \frac{4\pi Z^{*2}}{Vq^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

où $\vec{R}_{\alpha\beta} = \vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}$ désigne l'écart entre deux ions. Les contributions de la lacune de charge sont introduites ici au travers de la valence effective $Z^* = Z - \rho$ (tableau 1.2). L'énergie E_d a été écrite dans l'espace des moments afin d'indiquer qu'elle dépend explicitement de l'expression du facteur de structure $S(q)$. Ce passage de l'espace réel à l'espace réciproque est réalisé par transformation de Fourier, au moyen des relations classiques

$$\frac{Z^{*2}}{R_{\alpha\beta}} = \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} u_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\alpha\beta}}$$

et

$$u_{\vec{q}} = \frac{1}{V} \int \frac{Z^{*2}}{R_{\alpha\beta}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\alpha\beta}} d\vec{R}_{\alpha\beta} = \frac{4\pi Z^{*2}}{Vq^2}$$

Parmi les contributions énergétiques, n'oublions pas de considérer l'énergie électronique estimée par un développement en perturbation au deuxième ordre (équation 1.8),

$$N.E_{el} = \sum_{k < k_F} \left\{ \frac{k^2}{2} + \langle \vec{k} | \hat{W}(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \langle \vec{k} | \hat{W}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{q} \rangle \right\}. \quad (1.19)$$

L'interaction entre électrons étant incluse dans la perturbation, elle a donc été comptée deux fois et doit être retranchée une fois. Cette énergie s'obtient en intégrant le produit de la distribution spatiale de la charge d'écran $n_{sc}(\vec{r})$ par le potentiel d'écran $V_e^H(\vec{r})$,

$$\begin{aligned} N.E_{ee} &= \frac{1}{2} \int n_{sc}(\vec{r}) V_e^H(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{V}{2} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} n_{sc}(\vec{q}) V_e^H(\vec{q}). \end{aligned}$$

E_{ee} a été écrite dans l'espace des moments pour des raisons pratiques, identiques à celles qui ont été avancées pour E_d .

Dans les trois contributions E_d , E_{el} et E_{ee} , on constate qu'il manque les composantes qui correspondent à $q = 0$. Il se trouve que les trois contributions manquantes divergent lorsqu'elles sont prises individuellement alors que leur somme converge.

Plusieurs combinaisons des termes énergétiques peuvent être envisagées (Harrison 1966, Stroud et Ashcroft 1972, Heine et Weaire 1970) mais la plus pratique ici est celle qui fait apparaître explicitement l'énergie dépendant de la structure $U(R)$, car c'est à partir d'elle que l'on introduit le potentiel effectif interionique $u(R_{\alpha\beta})$ nécessaire au calcul de la structure des liquides. Cette énergie dépendant de la structure regroupe le terme d'interaction directe ion - ion E_d et un terme d'interaction indirecte qui est obtenu à partir d'une grandeur appelée énergie de structure de bande E_{bs} . Toutes les contributions restantes sont rassemblées dans un terme ne dépendant que du volume $U(V)$ dont nous ne donnerons pas l'expression exacte car il n'intervient pas dans le calcul du facteur de structure des liquides métalliques. Formellement, l'énergie du métal, par ion, se présente sous la forme

$$E = N \frac{3}{2} k_B T + U(V) + U(R).$$

1.5.2 Energie de structure de bande

Elle résulte de l'interaction mutuelle des ions par l'intermédiaire des électrons de valence. Son expression découle des termes d'ordre 2 du développement de l'énergie E_{el} dont la forme a déjà été explicitée (équation (1.19))

$$\sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} |\mathbf{S}(q)|^2 \frac{2V}{N(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} \frac{2|w(\vec{k}, \vec{q})|^2}{k^2 - \|\vec{k} + \vec{q}\|^2} d\vec{k},$$

auxquels doivent être retranchées les contributions qui ont été comptées deux fois. En utilisant l'équation de Poisson et en factorisant les éléments de matrice, on peut établir que

$$E_{ee} = \frac{V}{8\pi N} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} q^2 |\mathbf{S}(q)|^2 |v_{sc}(q)|^2.$$

Ces deux termes combinés constituent l'énergie de structure de bande. Ramenée à un ion unique, elle a pour expression :

$$E_{bs} = \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} |\mathbf{S}(q)|^2 |F(q)| \quad (1.20)$$

où $F(q)$ est la fonction énergie - vecteur d'onde introduite par Harrison (1966) et dont l'expression, dans le cas du potentiel de Shaw, est

$$F(q) = \frac{q^2}{8\pi N} \left\{ \left[\frac{1 - \varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} \right] [v(q) + v_d(q)]^2 + 2g(q) \cdot [v(q) + v_d(q)] + \varepsilon_H(q) \cdot g^2(q) + h(q) \right\}$$

avec

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

Plutôt que de manipuler $F(q)$, on lui préférera la fonction normalisée $F_N(q)$ telle que $F_N(q=0) = 1$ et définie par

$$F_N(q) = -\frac{q^2}{2\pi Z^{*2}} \frac{V}{N} F(q).$$

L'énergie d'interaction indirecte est extraite de l'énergie de structure de bande. En effet, en introduisant l'expression du facteur de structure dans l'équation (1.20), il apparaît que

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{2}{N} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} F(q) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\alpha\beta}} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} F(q). \quad (1.21)$$

Le second terme de E_{bs} dans l'équation (1.21) ne dépend que du volume et peut être incorporé à $U(V)$. Quant au premier terme qui dépend explicitement de la structure, il constitue le terme d'interaction indirecte et va permettre de définir le potentiel effectif interionique.

1.5.3 Expression du potentiel effectif

Regroupant le terme d'interaction directe E_d avec le terme de E_{bs} qui dépend de la structure et après avoir fait apparaître la fonction énergie - vecteur d'onde normalisée, on peut maintenant exprimer l'énergie dépendant de la structure, ramenée à un ion

$$\begin{aligned} \frac{U(R)}{N} &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\alpha\beta}} \frac{4\pi Z^{*2}}{Vq^2} [1 - F_N(q)] \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} u(R_{\alpha\beta}) \end{aligned}$$

Ainsi défini, le potentiel effectif $u(R)$ peut encore être transformé si l'on remplace la somme discrète par une intégrale sur \vec{q}

$$\begin{aligned} u(R) &= \frac{Z^{*2}}{2\pi^2} \int [1 - F_N(q)] \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{q^2} d\vec{q} \\ &= \frac{Z^{*2}}{R} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} F_N(q) \frac{\sin qR}{q} dq \right\}. \end{aligned}$$

Il est maintenant clair que si l'on connaît la fonction énergie - vecteur d'onde normalisée qui est issue du formalisme des modèles de potentiel, on dispose d'un moyen puissant de calcul du potentiel interionique qui permettra ultérieurement de déterminer le facteur de structure des liquides métalliques à partir des propriétés microscopiques de la matière.

Nous devons tenir compte des effets d'échange et corrélation, en modifiant la fonction $F_N(q)$ conformément à la démarche de Shaw (1970). Les calculs qui ne seront pas

développés ici sont identiques à ceux qui ont permis de modifier le facteur de forme dans le paragraphe (1.4.4). En définitive, la fonction $F_N(q)$ doit être remplacée par

$$F_N^{XC}(q) = F_N(q) + \Delta F_N(q)$$

où

$$\Delta F_N(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi Z^* N} V \right)^2 \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} G(q) \left[w(\vec{k}, \vec{q}) - w_0(\vec{k}, \vec{q}) \right]^2.$$

Toutes les quantités qui se trouvent dans l'expression précédente ont déjà été définies dans le paragraphe (1.4.4).

Chapitre 2

Théorie de la Structure des Liquides

2.1 Formalisme général

Par structure, nous entendons description statistique de l'arrangement relatif des atomes (cœurs ioniques). Il s'agit d'une description statistique pour deux raisons : tout d'abord du fait du grand nombre de particules constitutives du système et ensuite parce qu'à l'échelle des temps d'observation, les positions des particules ne peuvent pas être mesurées à tout instant. Par conséquent, il n'est pas surprenant que la théorie de la structure soit fortement empreinte de physique statistique. Nous nous intéresserons uniquement à l'arrangement des ions, sans référence à leur distribution de vitesses.

2.1.1 Fonction de distribution de paire

Une des approches possibles pour décrire la structure reposerait sur l'utilisation de la densité de probabilité dans l'espace des phases

$$f_{(N)}(\vec{q}_N, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z_N} \exp \left[-\beta \hat{\mathcal{H}}(\vec{r}_N, \vec{p}_N) \right] \quad (2.1)$$

où

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \underbrace{\int \dots \int}_{6N} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}(\vec{r}_N, \vec{p}_N)} d\vec{r}_N \dots d\vec{p}_N$$

représente la fonction de partition dans le cas de l'ensemble canonique. Dans ces deux formules, N désigne le nombre total de particules, \vec{r} leurs positions, \vec{p} leurs impulsions, \mathcal{H} l'hamiltonien total du système et $\beta = 1/k_B T$.

De plus, les théories usuelles de la structure des fluides reposent sur l'hypothèse que

l'énergie potentielle du système résulte de la superposition d'interactions de paire à caractère sphérique

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}). \quad (2.2)$$

Cette hypothèse, dans le cadre de la physique statistique, permet de ramener l'évaluation de la fonction de partition à celle d'une somme d'intégrales de *clusters* à 2, 3, ... N particules.

La spécificité des liquides tient au fait que, par leur densité importante, une telle série ne converge pas assez rapidement pour être utilisable en pratique. Cette situation est propre aux liquides dont le comportement est intermédiaire entre celui des solides cristallins où l'arrangement des ions est régi par une périodicité quasi parfaite et celui des gaz pour lesquels les positions relatives des particules sont très peu affectées par celles des voisines compte-tenu de leur faible densité. De ce fait, les physiciens ont été amenés à revoir l'approche du problème de la structure des liquides.

Plutôt que de rechercher les probabilités d'apparition de chaque configuration de l'ensemble des particules

$$\begin{aligned} \rho_N(\vec{r}_N) &= \rho^N g^{(N)}(\vec{r}_N) \\ &= \underbrace{\int \dots \int}_{3N} f^{(N)}(\vec{r}_N, \vec{p}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \end{aligned} \quad (2.3)$$

où ρ désigne la densité de particules N/V , on préfère s'intéresser à des probabilités d'ordre moins élevé, c'est-à-dire des probabilités de voir apparaître certains groupements de 2, 3, ... particules.

Cette nouvelle approche se fait au moyen des fonctions de distribution à n particules qui sont obtenues à partir de la fonction de distribution à N particules par

$$g^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \frac{\rho^{N-n}}{(N-n)!} \int \dots \int g^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \quad (2.4)$$

et dont une des propriétés intéressantes est la relation de récurrence :

$$g^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \frac{\rho}{N-n} \int g^{(n+1)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{n+1}) d\vec{r}_{n+1}. \quad (2.5)$$

Mais la raison essentielle à l'emploi des fonctions de distribution est que la fonction de distribution radiale $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r)$, encore appelée fonction de distribution de paire, est accessible expérimentalement. En effet, si nous introduisons la fonction de corrélation totale

$$h(r) = g(r) - 1,$$

on peut la relier au facteur de structure $S(q)$ par¹

$$\begin{aligned} S(q) &= 1 + \frac{4\pi}{q} \rho \int_0^\infty r h(r) \sin(qr) dr \\ &= 1 + \rho h(q). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Cette grandeur $S(q)$ présente le très grand intérêt d'être extractible de la fonction d'interférence mesurée au cours d'expériences de diffraction de neutrons ou de rayons X. $g(r)$ constitue donc un lien très précieux entre la théorie et l'expérience. Son importance stratégique mérite qu'on s'y attarde quelque peu afin d'en rappeler la signification concrète. Si $\Delta N(r)$ désigne le nombre de particules situées à une distance comprise entre r et $r + \Delta r$ d'une particule prise pour origine, on a alors

$$g(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{1}{\rho} \frac{\Delta N(r)}{4\pi r^2 \Delta r} = \frac{\rho(r)}{\rho}.$$

Elle décrit les fluctuations de densité autour de la densité moyenne. Par conséquent, $g(r) = 1$ si les particules sont tout à fait indépendantes (leurs positions ne sont pas corrélées).

2.1.2 Lien avec les grandeurs thermodynamiques

Le recours à $g(r)$ pour décrire la structure ne nous prive en rien de la possibilité d'accéder à d'autres grandeurs thermodynamiques. Nous n'avons fait aucune approximation supplémentaire par rapport à la description qui utilise les densités de probabilité, ce qui nous permet d'affirmer que les fonctions de distribution constituent une méthode équivalente. C'est pourquoi il est possible, à partir de celles-ci, d'obtenir d'autres grandeurs thermodynamiques. En effet, en s'appuyant sur la relation

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

où F désigne l'énergie libre de Helmholtz, on peut établir que l'énergie interne U s'exprime par :

$$\begin{aligned} U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{3}{2} N k T + \frac{4\pi \rho^2 V}{2} \int_0^\infty g(r) u(r) r^2 dr \end{aligned}$$

¹Afin de lever toute ambiguïté, nous définissons les transformées de Fourier comme suit :

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \text{TF} [f(\vec{r})] = \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ f(\vec{r}) &= \text{TF}^{-1} [f(\vec{q})] = \frac{1}{8\pi^3} \int f(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}. \end{aligned}$$

et la pression par

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_T = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V \\ &= \rho k T + \frac{4\pi\rho^2}{6} \int_0^\infty g(r) \frac{du(r)}{dr} r^2 dr \end{aligned} \quad (2.7)$$

où $u(r)$ désigne le potentiel de paire. Cette équation est appelée équation de pression. Nous pouvons donc, par le truchement de la thermodynamique classique, obtenir toutes les autres grandeurs macroscopiques à partir de celles-ci. Mais, plus intéressant encore pour juger de la qualité de la description qui va être donnée du liquide, on peut obtenir une équation d'état autre que l'équation de pression et ce, par une voie indépendante. Il s'agit de l'équation de compressibilité :

$$\chi_T \rho k T = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr = S(0). \quad (2.8)$$

Ainsi, ces deux équations d'état étant indépendantes, la concordance des résultats obtenus grâce à elles constituera un gage de qualité pour les approximations que nous serons amenés à faire.

2.1.3 Lien entre structure et interaction

Le calcul de la structure ionique passe par la connaissance des interactions interioniques au sein du matériau. Ainsi que l'indiquent les relations (2.1), (2.3) et (2.4), $g(r)$ est liée de façon complexe à l'hamiltonien total et donc à l'énergie potentielle d'interaction. Il est donc intéressant de rechercher un lien entre les positions relatives des particules représentées par $g(r)$ et le potentiel d'interaction de paire $u(r)$. Si deux particules interagissaient de façon indépendante des autres, la probabilité de trouver l'une d'entre elles à une distance r de l'autre serait maximale pour $u(r)$ minimal. C'est le cas limite d'un fluide très dilué et on a alors, d'après la formule de Boltzmann,

$$g(r) = \exp \left(\frac{-u(r)}{kT} \right).$$

En fait, aux densités qui nous intéressent, les paires de particules sont influencées par la présence des voisines du fait de leur rapprochement et on a alors

$$g(r) = \exp \left(\frac{-u^*(r)}{kT} \right)$$

où a été introduit $u^*(r)$, appelé potentiel de force moyenne, tel que

$$u^*(r) = \underbrace{u(r)}_{\substack{\text{potentiel} \\ \text{d'interaction} \\ \text{directe}}} + \underbrace{w(r)}_{\substack{\text{potentiel} \\ \text{d'interaction} \\ \text{indirecte}}}.$$

La deuxième contribution correspond à l'effet moyen des autres particules. Un exemple frappant de cet effet est le cas du fluide de sphères dures pour lequel le potentiel d'interaction de paire est

$$u_{\sigma}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > \sigma \\ \infty & \text{si } r < \sigma. \end{cases}$$

Puisque hors du cœur de rayon σ , $u_{\sigma}(r) = 0$, nous serions en droit d'attendre $g(r) = 1$ si $u^*(r)$ s'identifiait à $u_{\sigma}(r)$. Ce n'est cependant pas le cas et, par conséquent, les positions relatives de deux particules ne sont pas indépendantes des autres particules.

Cette situation est bien décrite par l'équation d'Ornstein-Zernicke (1914). Introduisant une fonction dite de corrélation directe $c(r)$, on peut écrire :

$$\underbrace{h(r)}_{\text{corrélation totale}} = \underbrace{c(r)}_{\text{corrélation directe}} + \underbrace{\rho \int_V c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(\vec{r}') d\vec{r}'}_{\text{somme des corrélations indirectes}} \quad (2.9)$$

La relation d'Ornstein-Zernicke se simplifie si on en exprime la transformée de Fourier :

$$h(q) = c(q) + \rho c(q)h(q). \quad (2.10)$$

Combinant (2.6) et (2.10), on aboutit à

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

qui nous indique sans ambiguïté que connaître $c(r)$ ou $g(r)$ sont deux choses équivalentes et que ces deux fonctions véhiculent la même information.

Tout ce que nous avons rappelé jusqu'à présent ne souffre d'aucune approximation si ce n'est l'hypothèse que l'énergie potentielle du système résulte de la superposition d'interactions de paire. Néanmoins, nous avons introduit un potentiel de force moyenne dont nous avons donné une signification mais qu'il est impossible de calculer exactement. Cette situation a donné lieu à de nombreuses démarches approximatives dont le raffinement est allé grandissant.

2.2 Les méthodes approximatives classiques

Nous allons présenter dans ce paragraphe les premières tentatives de description de la structure des liquides.

2.2.1 L'équation de Born-Green

Cette relation est le fruit de plusieurs démarches indépendantes dues à Born et Green (1947), mais aussi Yvon (1935) et Bogoliubov (1946). Elle s'appuie sur la relation (2.5) d'après laquelle on peut accéder à $g(r)$ à condition de connaître une fonction de distribution d'ordre supérieur, par exemple $g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$. Cela signifie donc que, si on connaît une description fine ($g^{(3)}$) du système, on peut en donner une description plus grossière ($g^{(2)}$), mais non l'inverse.

Il est possible d'exprimer la force moyenne en fonction de $u(r)$ et de $g^{(3)}(r)$. Celle-ci s'écrit en effet

$$-\vec{\nabla}_1 u^*(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\vec{\nabla}_1 u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) - \rho \int_V \frac{g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \vec{\nabla}_1 u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) d\vec{r}_3$$

car $\rho g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)/g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_3$ est la probabilité d'avoir les trois positions \vec{r}_1 , \vec{r}_2 et \vec{r}_3 occupées simultanément sachant que les deux premières le sont à coup sûr. Utilisant le fait que $g(r) = e^{-u^*(r)/k_B T}$, on obtient l'équation de force qui est une équation exacte :

$$-kT \vec{\nabla}_1 \ln g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \vec{\nabla}_1 u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + \rho \int_V \frac{g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \vec{\nabla}_1 u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) d\vec{r}_3.$$

A ce niveau, le recours à l'approximation de superposition² (Kirkwood (1935)) selon laquelle

$$g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \times g^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

permet d'obtenir l'équation de Born-Green :

$$-kT \vec{\nabla}_1 \ln g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \vec{\nabla}_1 u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + \rho \int_V g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) g^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \vec{\nabla}_1 u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) d\vec{r}_3$$

qui, si $u(r)$ est connu, peut être résolue de façon autocohérente. Comme on pouvait le prévoir, elle manque de précision, principalement dans le cas des fluides denses.

²Cette approximation est plus issue d'une volonté simplificatrice que d'une argumentation physique convaincante puisqu'elle n'est vraie que dans le cas de trois particules infiniment séparées les unes des autres.

2.2.2 Les approximations de Percus-Yevick et HNC

Ces deux approximations, contrairement à celle de Born-Green, mettent à contribution l'équation d'Ornstein-Zernicke. Partant de cette dernière et en lui appliquant un raisonnement récurrent, on peut établir que

$$\begin{aligned} h(\vec{r}_{12}) &= c(\vec{r}_{12}) + \rho \int c(\vec{r}_{13}) c(\vec{r}_{32}) d\vec{r}_3 \\ &+ \rho^2 \int c(\vec{r}_{13}) c(\vec{r}_{34}) c(\vec{r}_{42}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \\ &+ \dots \end{aligned}$$

Moyennant une analyse diagrammatique, on peut montrer que :

$$c(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \frac{u(r)}{k_B T} + E(r)$$

dans laquelle toute la difficulté provient du dernier terme.

L'approximation HNC (*HyperNetted Chain*) consiste à poser $E(r) = 0$ et on obtient

$$c_{HNC}(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \frac{u(r)}{k_B T}$$

L'approximation de Percus-Yevick (PY) repose sur un regroupement des diagrammes en série de la densité ρ . En ne prenant que les premiers termes, il apparaît que

$$c_{PY}(r) = g(r) \left\{ 1 - e^{u(r)/k_B T} \right\}. \quad (2.11)$$

Paradoxalement, cette approximation conduit à de meilleurs résultats que l'approximation HNC dans le cas des métaux. Mais l'importance de l'approximation de Percus-Yevick résulte surtout du fait que, pour un fluide de sphères dures, elle autorise une expression analytique de $c(r)$ et donc de $S(q)$. Thiele (1963) et Wertheim (1963) ont en effet montré que, pour un tel fluide,

$$\begin{aligned} c_{PY}(r) &= a + b \left(\frac{r}{\sigma}\right) + c \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 \quad \text{si } r < \sigma \\ &= 0 \quad \text{si } r > \sigma \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} a &= -(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \\ b &= 6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4 \\ c &= -\eta(1 + 2\eta)^2 / 2(1 - \eta)^4 \\ \eta &= \pi \rho \sigma^3 / 6 \\ &= \text{compacité} \end{aligned}$$

Il est important de rappeler que, bien qu'elle fournisse une solution analytique pour $c(r)$ dans le cas des sphères dures, l'approximation de Percus-Yevick n'en demeure pas moins qu'une approximation et que, par conséquent, il peut être souhaitable de parfaire

la description des liquides. Preuve s'il en est besoin de son imperfection, l'équation d'état issue de l'équation de compressibilité

$$\frac{P^{(c)}}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$$

diffère de celle obtenue à partir de l'équation de pression

$$\frac{P^{(p)}}{\rho kT} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

pour les sphères dures dans l'approximation de Percus-Yevick.

2.2.3 Premières ébauches d'améliorations

Dans l'optique de parfaire la description de la structure des métaux liquides et puisqu'il s'est avéré que dans le cas de sphères dures, les approximations de PY et de HNC encadrent les résultats de simulation numérique, Rowlinson (1965) proposa de mélanger les deux approximations :

$$c(r) = c_{PY}(r) + \alpha (c_{HNC}(r) - c_{PY}(r))$$

de sorte que $c(r) = c_{PY}(r)$ pour $\alpha = 0$ et $c(r) = c_{HNC}(r)$ pour $\alpha = 1$. Le paramètre α est ajusté de façon à résorber l'incohérence thermodynamique. Si, généralement, elle donnait quantitativement de bonnes équations d'état, son apport sur le plan de la compréhension était mince. Comme on pourra le voir au paragraphe (2.4.2), d'autres démarches s'inspirant de cette idée ont été proposées depuis.

2.3 Les schémas perturbatifs

Les potentiels de paire, et particulièrement ceux rencontrés dans le cas des composés métalliques, comportent deux parties aux caractéristiques et aux rôles très différents. On trouve tout d'abord (cf. figure 2.1a) une partie à courte portée très répulsive dont la simplification extrême serait de la ramener à un cœur de sphères dures, puis une portion de faible intensité mais à longue portée constituée par les oscillations de Friedel. Par opposition à la première, nous l'appellerons partie attractive. C'est elle qui est responsable de la cohésion du liquide alors que la partie répulsive en assure l'ordre à courte distance. On peut en effet citer de nombreuses références (Ashcroft et Lekner (1966) pour les métaux, Verlet (1968) pour le fluide de Lennard Jones) qui appuient l'hypothèse selon laquelle la structure d'un fluide de sphères dures possède les grands traits de celle d'un fluide plus complexe. Cette séparation de l'interaction en deux composantes est une idée très ancienne puisque déjà présente dans la célèbre équation d'état de Van der Waals (1873)³ au travers des deux paramètres qui y figurent.

³Voir à ce sujet Lebowitz J.L. et Waisman E.M. dans «*The liquid state of matter : fluids simple and complex*» édité par Montroll et Lebowitz chez North Holland Publishing Company, Amsterdam (1982).

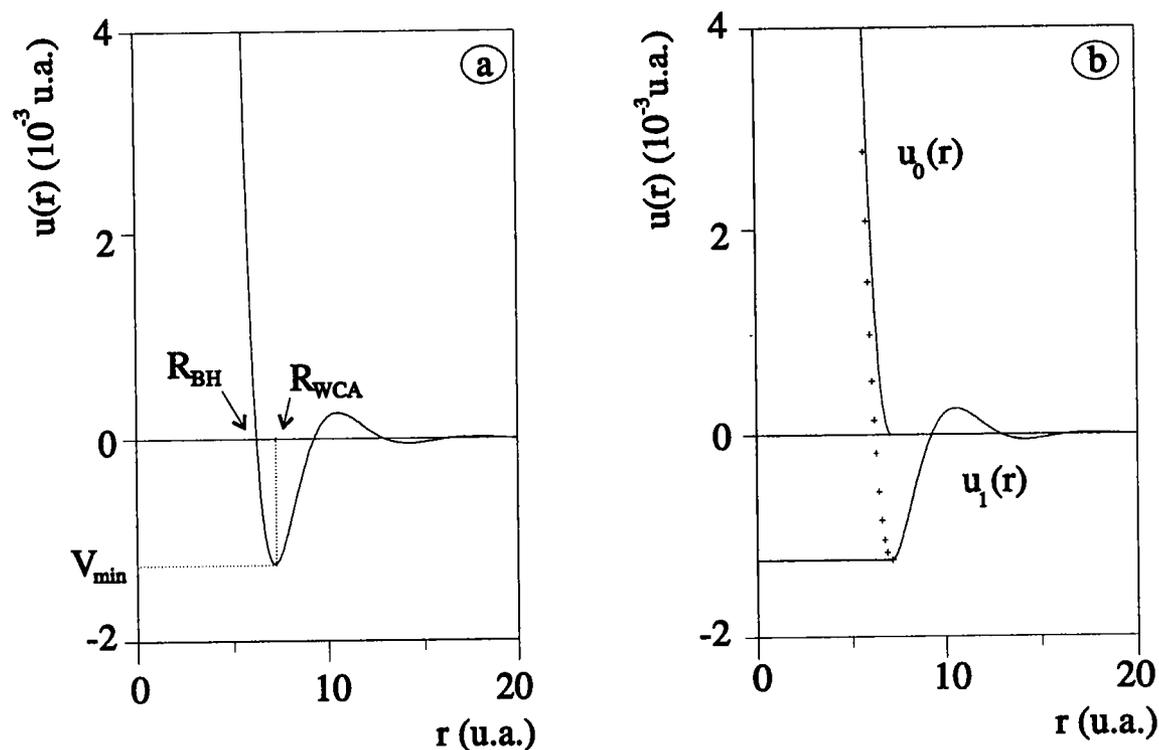


Figure 2.1: Décomposition du potentiel en une partie répulsive et une partie attractive.

a) positions de la coupure préconisées par Barker et Henderson (BH) ainsi que par Weeks, Chandler et Andersen (WCA).

b) découpe WCA que nous utilisons.

2.3.1 Principe de la démarche

Par analogie à la méthode des perturbations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on suppose que le potentiel d'interaction de paire du fluide à étudier peut se décomposer comme suit :

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r)$$

où $u_0(r)$ est caractéristique du fluide de référence et où $u_1(r)$ est la perturbation faible.

Se pose alors le problème de définir le potentiel de référence et le potentiel perturbatif. Si l'accord est général sur le fait que le potentiel de référence $u_0(r)$ doit être répulsif, deux tendances se sont affrontées quant à la position de la coupure. Barker et Henderson (1967) préconisaient de couper au nœud du potentiel alors que Weeks, Chandler et Andersen (WCA) (voir Chandler et Weeks (1970) et Weeks, Chandler et Andersen (1971)) conseillaient pour leur part de couper au premier minimum (cf. figure 2.1a). La seconde tendance s'est imposée pour deux raisons : tout d'abord très pragmatiquement car lors des étapes ultérieures, cette découpe conduit à une convergence plus rapide des solutions, puis physiquement, car ce qui définit la répulsion entre deux particules, ce n'est pas le signe de l'énergie potentielle mais celui de sa dérivée, c'est-à-dire la force. Nous considérerons donc

la méthode prônée par WCA, décrite figure (2.1b) et résumée analytiquement par :

$$\begin{aligned}
 u_0(r) &= u(r) + V_{min} & \text{si } r < r_{WCA} \\
 &= 0 & \text{si } r > r_{WCA}
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 u_1(r) &= V_{min} & \text{si } r < r_{WCA} \\
 &= u(r) & \text{si } r > r_{WCA}.
 \end{aligned}$$

Bien évidemment, il est implicitement supposé, dans l'esprit même de la théorie des perturbations que la description du système de référence ne pose pas de problème. Ce serait par excellence le cas d'un fluide de sphères dures qu'on sait décrire analytiquement, que se soit dans le cadre de l'approximation de Percus-Yevick, ou au travers des formules empiriques de Verlet et Weis (1972) ou de Henderson et Grundke (1975) sur la base de calculs de dynamique moléculaire. Malheureusement, les potentiels métalliques ne comportent pas de cœurs de type sphères dures ($u_\sigma(r) = \infty$ si $r < \sigma$) mais plutôt des cœurs de type sphères molles ($u_0(r) > 0$ si $r < r_0$). Dans de telles conditions, on introduit un fluide intermédiaire qui préserve $u_1(r)$ hors du cœur, mais pour lequel $u_0(r)$ est remplacé par un cœur de sphère dure (cf. figure 2.2) :

$$u_T(r) = u_\sigma(r) + u_1(r).$$

Notons que $u_1(r)$ est alors indéterminé pour $r < \sigma$ bien qu'il doive demeurer fini. Le potentiel $u_T(r)$ consiste donc en un potentiel de sphères dures perturbé par $u_1(r)$.

Dans une première étape, le fluide intermédiaire sera traité au moyen de la RPA dont les défauts seront ensuite corrigés par l'emploi de l'ORPA. La troisième étape fixera le paramètre σ au moyen de la méthode WCA de façon à ce que $u_T(r)$ décrive correctement $u(r)$.

2.3.2 La RPA

A ce stade du schéma perturbatif, l'objectif est de décrire un fluide de particules interagissant au travers d'un potentiel $u_T(r) = u_\sigma(r) + u_1(r)$. La structure de ce fluide est décrite par la fonction de corrélation totale

$$h_T(r) = h_\sigma(r) + h_1(r) \quad (2.12)$$

et par la fonction de corrélation directe

$$c_T(r) = c_\sigma(r) + c_1(r) \quad (2.13)$$

La relation d'Ornstein-Zernicke est vérifiée tant pour ce fluide perturbé que pour le fluide de sphères dures. Par transformée de Fourier des équations (2.12) et (2.13) et

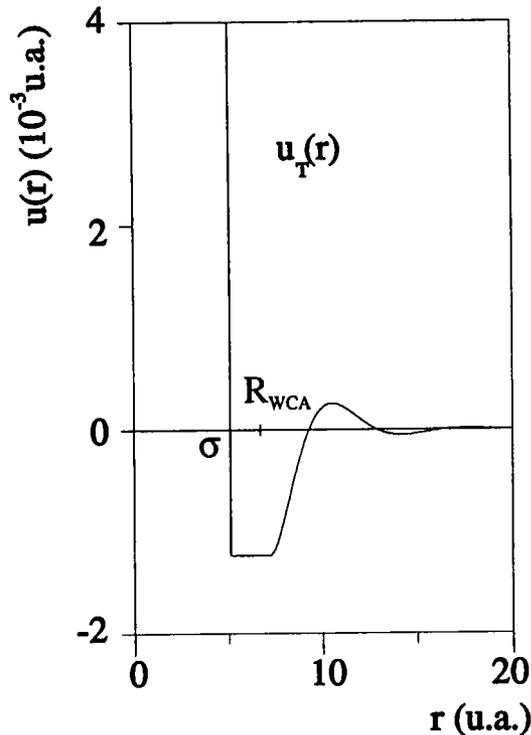


Figure 2.2: Potentiel intermédiaire traité par l'ORPA.

des équations d'Ornstein-Zernicke relatives à ces deux fluides, on établit sans difficulté, avec l'aide de l'équation (2.6), que

$$S(q) = \frac{S_\sigma(q)}{1 + \rho S_\sigma(q) c_1(q)}. \quad (2.14)$$

La RPA (*Random Phase Approximation*) découle de la théorie de la réponse linéaire. Elle relie linéairement la réponse d'un système à la sollicitation qui lui est appliquée, soit

$$c_1(r) = -\beta u_1(r).$$

L'introduction de la transformée de Fourier de cette relation dans l'équation (2.14) nous conduit à

$$S_T^{RPA}(q) = \frac{S_\sigma(q)}{1 - \rho S_\sigma(q) \beta u_1(q)}.$$

La fonction de distribution radiale, quant à elle, est donnée par

$$g_T^{RPA}(r) = g_\sigma(r) - \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{S_\sigma^2(q) \beta u_1(q)}{1 - \rho S_\sigma(q) \beta u_1(q)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}. \quad (2.15)$$

Cette dernière fonction présente une anomalie. En effet, puisque $u_T(r) = \infty$ si $r < \sigma$, on doit avoir $g_T(r) = 0$ pour $r < \sigma$. La RPA telle que nous venons de la présenter ne

garantit pas cette situation. La raison en est la suivante : nous avons supposé $u_1(r) = V_{min}$ lorsque $r < \sigma$, alors qu'en réalité il est indéterminé tout en restant fini dans cette portion de l'espace. Il est donc possible de jouer sur cette indétermination de façon à corriger ce défaut. Notons ici que modifier $u_1(r)$ conduit à modifier $u_0(r)$ et que cela devra être pris en compte au moment opportun.

2.3.3 L'ORPA

Dans son principe, l'ORPA (*Optimized Random Phase Approximation*) (Andersen et Chandler (1971)) repose sur la remarque que nous venons de mentionner. On introduit pour cela un potentiel optimisé

$$\begin{aligned} u_1^*(r) &= u_1(r) && \text{si } r > \sigma \\ &= u_1(\sigma) + V_{opt}(r) && \text{si } r < \sigma \end{aligned}$$

avec

$$V_{opt}(r) = -\frac{1}{\beta} \times \left\{ k_1 + k_2 \left(\frac{r}{\sigma} - 1 \right) + \left(\frac{r}{\sigma} - 1 \right)^2 \sum_{n=0}^l k_{n+3} P_n \left(\frac{2r}{\sigma} - 1 \right) \right\}$$

où les k_i désignent $l + 2$ paramètres et où $P_n(x)$ est le polynôme de Legendre d'ordre n . Les paramètres sont déterminés de telle sorte que $g(r) = 0$ pour $r < \sigma$. Cela revient à annuler le second terme de l'équation (2.15) lorsque $r < \sigma$, ce qui équivaut à imposer

$$\frac{\delta a_T}{\delta u_1^*(r)} = 0 \quad \text{pour } r < \sigma$$

avec

$$a_T = \int \{ \rho S_\sigma(q) \beta u_1^*(q) - \ln [1 + \rho S_\sigma(q) \beta u_1^*(q)] \} d\vec{q}.$$

Pour de plus amples détails concernant la réalisation pratique de cette optimisation variationnelle, nous renvoyons à Regnaut (1981)

Le potentiel ainsi obtenu est substitué à $u_1(r)$ afin d'exprimer

$$S_T^{ORPA}(q) = \frac{S_\sigma(q)}{1 - \rho S_\sigma(q) \beta u_1^*(q)}$$

et

$$g_T^{ORPA}(r) = g_\sigma(r) - \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{S_\sigma^2(q) \beta u_1^*(q)}{1 - \rho S_\sigma(q) \beta u_1^*(q)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}.$$

A ce stade, nous avons décrit le fluide de particules interagissant par $u_T(r)$. Ce potentiel dépend du choix du diamètre de sphères dures σ . Dans l'optique de fixer judicieusement ce paramètre, nous utiliserons la méthode WCA due à Weeks, Chandler et Andersen (1971) encore appelée *High Temperature Approximation*.

2.3.4 La méthode WCA

Le problème qui se pose est donc de choisir σ de telle sorte qu'un fluide de sphères dures décrive de façon satisfaisante un fluide de sphères molles caractérisé par le potentiel $u_0(r)$. Pour ce faire, Weeks, Chandler et Andersen (1971), considérant la fonction

$$y(r) = g(r) \exp \left\{ \frac{u(r)}{k_B T} \right\},$$

proposèrent la démarche suivante. Puisque cette fonction est d'autant moins sensible aux variations de $u(r)$ que celui-ci est répulsif, on peut recourir à l'approximation :

$$\begin{aligned} g_0(r) &= y_0(r) \exp \left\{ \frac{-u_0(r)}{k_B T} \right\} \\ &\simeq y_\sigma(r) \exp \left\{ \frac{-u_0(r)}{k_B T} \right\}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Puis, afin de fixer σ , ils égalèrent les compressibilités isothermes des deux fluides au travers de la relation (2.8). Cela conduit à l'égalité :

$$1 + \rho \int [g_\sigma(r) - 1] d\vec{r} = 1 + \rho \int [g_0(r) - 1] d\vec{r}$$

qui, grâce à l'approximation précédemment introduite, peut encore s'écrire :

$$\int y_\sigma(r) \left[\exp \left\{ \frac{-u_0(r)}{k_B T} \right\} - \exp \left\{ \frac{-u_\sigma(r)}{k_B T} \right\} \right] d\vec{r} = \int B_\sigma(r) d\vec{r} = 0 \quad (2.17)$$

où $B_\sigma(r) = y_\sigma(r) [f(r) - f_\sigma(r)]$ désigne la fonction *blip*
 et $f(r) = \exp(-u(r)/k_B T)$ la fonction de Mayer associée à $u(r)$.

L'équation (2.16), complétée par le critère (2.17) pour le choix de σ , nous permet donc de calculer $g_0(r)$ et $S_0(q)$ qui a pour expression :

$$\begin{aligned} S_0^{WCA}(q) &= S_\sigma(q) + \rho \int y_\sigma(r) \left[\exp \left\{ \frac{-u_0(r)}{k_B T} \right\} - \exp \left\{ \frac{-u_\sigma(r)}{k_B T} \right\} \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &= S_\sigma(q) + \rho B_\sigma(q) \end{aligned} \quad (2.18)$$

où $B(q)$ désigne la transformée de Fourier de la fonction *blip*.

Au travers de cette relation, nous disposons d'un moyen pour caractériser le fluide de sphères molles. Signalons néanmoins que cette relation conduit à une fonction $S_0(q)$ dont le comportement aux petites valeurs de q ($\simeq \pi/\sigma$) n'est pas physique (cf. figure 2.3a). Afin de corriger ce défaut, Jacobs et Andersen (1975) proposèrent une relation qu'ils présentèrent comme plus générale que celle de WCA

$$S_0^{JA}(q) = \frac{S_\sigma(q)}{1 - \rho B_\sigma(q) S_\sigma(q)}. \quad (2.19)$$

Cette relation corrige effectivement le défaut de la relation précédente (2.18), mais fait apparaître sur $g(r)$ un comportement non physique aux petites valeurs de r (cf. figure 2.3b) comme l'ont signalé Kahl et Hafner (1984).

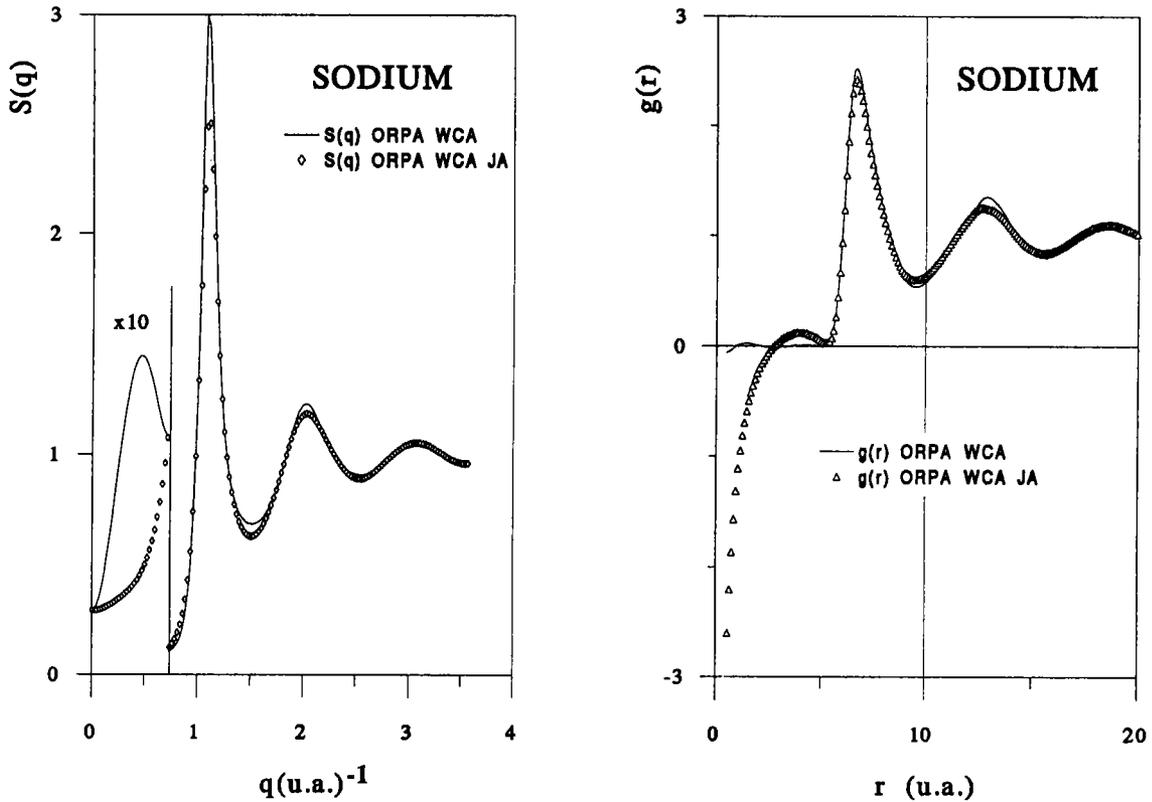


Figure 2.3: Illustration des défauts consécutifs à l'emploi des méthodes WCA et Jacobs-Andersen respectivement sur $S(q)$ et $g(r)$.

2.3.5 Notre démarche

Il nous reste à résumer toutes les étapes décrites précédemment en une seule et même démarche autocohérente. Nous commençons par découper le potentiel $u(r)$ en $u_0(r)$ et $u_1(r)$. Par un choix de σ qui peut être arbitraire, on remplace $u(r)$ par $u_T(r)$ auquel on applique l'ORPA. Ceci se traduit par l'introduction d'une fonction $u_1^*(r)$ et d'une fonction $u_0^*(r)$. Cette dernière est utilisée au moyen du formalisme de la fonction *blip* pour déterminer une nouvelle valeur de σ et un nouveau potentiel $u_T(r)$. Le cycle recommence alors jusqu'à obtention de la stabilité du paramètre σ .

Afin d'améliorer la précision de nos résultats, nous calculons les facteurs de structure des fluides de sphères dures utilisés à chaque itération avec les formules empiriques de Verlet et Weis (1972) qui corrigent l'approximation de Percus-Yevick (relation 2.11).

La solution autocohérente étant obtenue, il ne reste plus qu'à extraire le facteur de structure

$$S_{WCA}^{ORPA}(q) = S_T^{ORPA}(q) + \rho B_\sigma(q)$$

ou encore

$$S_{JA}^{ORPA}(q) = \frac{S_T^{ORPA}(q)}{1 - \rho B_\sigma(q) S_T^{ORPA}(q)}.$$

Ce type de démarche a été utilisé par Andersen *et al.* (1972), mais également par Regnaut (1982), Kahl et Hafner (1984), Bretonnet et Regnaut (1985).

2.4 Les méthodes intégrales

La structure dépend des interactions : $c(r)$ dépend de $u(r)$. Toute relation liant ces grandeurs, lorsqu'elle est alliée à l'équation d'Ornstein-Zernicke, permet de passer du potentiel à la structure. Mais comme nous l'avons déjà indiqué, la relation exacte qui relie $c(r)$ à $u(r)$ n'est pas connue. Sa détermination relève d'une analyse diagrammatique en terme de fonctions de Mayer dont la solution n'est accessible qu'approximativement. Parmi ces approximations, nous avons déjà signalé celles de Percus-Yevick et de HNC au paragraphe (2.2.2). Combinées à l'équation (2.9), elles constituent chacune une méthode intégrale de détermination de la structure. L'approximation HNC devrait être en principe plus exacte que celle de PY puisqu'elle néglige moins de termes dans le développement en diagrammes. Pour les métaux liquides, l'approximation de PY est pourtant meilleure que celle de HNC. De plus, c'est la seule qui fournisse une expression analytique du facteur de structure pour un potentiel de sphères dures.

La conception de ces méthodes est donc ancienne, mais leur extension aux liquides métalliques fut tardive, principalement du fait de l'inexistence d'algorithmes informatiques adaptés. De ce fait, les méthodes perturbatives décrites au paragraphe (2.3) les éclipsèrent pendant les années 70. Néanmoins, elles ne furent pas totalement abandonnées et un pas important fut franchi, théoriquement tout du moins, dès 1973 par Chihara avec la méthode SMSA (*Soft core Mean Spherical Approximation*).

2.4.1 L'équation SMSA

L'équation SMSA, très semblable à l'ORPA comme nous allons le voir, est l'adaptation à des potentiels «mous» de la MSA (*Mean Spherical Approximation*) qui fut adaptée aux liquides par Lebowitz et Percus (1966) et qui s'exprime par :

$$\begin{aligned} g(r) &= 0 && \text{si } r < \sigma \\ c(r) &= -\beta u(r) && \text{si } r > \sigma. \end{aligned}$$

Il se trouve que l'approximation MSA correspond exactement à l'ORPA pour un potentiel à cœur dur (cf. figure 2.2). Au même titre que l'approximation de Percus-Yevick, c'est la possibilité de réaliser des calculs analytiques qui l'a rendue célèbre. Mais le potentiel

de sphères dures n'est qu'un modèle, c'est pourquoi Chihara (1973) (voir aussi Madden et Rice (1980)) adapta cette approximation aux potentiels réels en adoptant la découpe WCA. L'analogie avec les méthodes perturbatives s'arrête là. En effet, Chihara proposa de traiter la partie répulsive u_0 par l'approximation de Percus-Yevick (équation (2.11)) :

$$c_0(r) = \{1 - \exp[\beta u_0(r)]\} g_0(r)$$

et la partie oscillante comme le préconisait la MSA :

$$c_1(r) = -\beta u_1(r).$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} c_{SMSA}(r) &= c_0(r) + c_1(r) \\ &= \{1 - \exp[\beta u_0(r)]\} g_0(r) - \beta u_1(r) \end{aligned}$$

qui, introduite dans l'équation d'Ornstein-Zernicke, peut être résolue de façon auto-cohérente.

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser l'approximation SMSA. Ce choix est justifié d'une part car elle a été conçue pour des fluides denses aux basses températures. D'autre part, comme le signalent Barker et Henderson (1976), elle s'est avérée de bonne qualité pour divers potentiels (sphères dures, Lennard-Jones, puits carré, ...) et il peut être intéressant d'étudier si ces qualités sont transférables aux potentiels métalliques.

2.4.2 Au delà de SMSA

Selon Madden et Rice (1980), l'équation SMSA devrait être bien adaptée au cas des liquides métalliques mais elle n'en demeure pas moins une approximation. D'autres auteurs ont essayé d'améliorer la relation liant $c(r)$ et $u(r)$ en considérant la relation exacte suivante :

$$g(r) = \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r) + E(r)]$$

où la fonction *bridge* $E(r)$ regroupe tous les termes inconnus du développement en diagrammes. Deux voies se sont dégagées.

Les équations intégrales de mélange

L'esprit de ces méthodes peut être expliqué schématiquement de la façon suivante. Soient $c_1(r)$ et $c_2(r)$, deux approximations distinctes de la solution exacte $c(r)$ telles que

$$\begin{aligned} c(r) &= c_1(r) + \varepsilon_1(r) \\ &= c_2(r) + \varepsilon_2(r) \end{aligned}$$

où $\varepsilon_1(r)$ et $\varepsilon_2(r)$ désignent les erreurs consécutives à ces deux approximations. Alors, en combinant ces deux équations par le biais d'une fonction de mélange $f(r)$ adroitement choisie,

$$c'(r) = c_1(r) + f(r) [c_2(r) - c_1(r)],$$

on peut espérer parvenir à annuler

$$\varepsilon'(r) = \varepsilon_1(r) + f(r) [\varepsilon_2(r) - \varepsilon_1(r)]$$

de telle sorte que $c'(r)$ s'identifie à la solution exacte. S'agissant de fixer la fonction de mélange, le critère de cohérence thermodynamique (concordance des compressibilités obtenues par les équations (2.7) et (2.8)) peut être utilisé.

Ces méthodes reposent donc sur une compensation d'erreurs. Présentes au travers des travaux de Rowlinson (1965), elles ont été principalement développées par Lado (1967), Hutchinson et Conkie (1971), Rogers et Young (1984), Zerah et Hansen (1986).

Les équations intégrales étendues

Alors que les équations intégrales de mélange tentent de résoudre le problème par une compensation d'erreur, les équations intégrales étendues s'attaquent à l'estimation de l'erreur. Initiées par Lado (1973), ces dernières doivent leur essor aux travaux de Rosenfeld et Ashcroft (1979) qui ont suggéré que la fonction *bridge* $E(r)$ possède un caractère universel. Elle peut ainsi être déduite de modèles idéalisés tels que le fluide de sphères dures dont la structure est accessible par simulation numérique.

Disposant ainsi d'une estimation de $E(r) \simeq E_\sigma(r)$, il ne manque plus qu'un critère afin de fixer σ . Pour ce faire, on peut recourir une fois de plus à la thermodynamique. Ainsi, la méthode VMHNC (*Variational Modified HyperNetted Chain*) développe un critère variationnel énergétique afin de déterminer σ .

2.4.3 Difficultés numériques

De par leur principe, les méthodes intégrales sont donc très simples. On peut les résumer à un système de deux équations

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

qu'il faut résoudre pour $u(r)$ donné. $\gamma(r)$ désigne le terme de corrélation indirecte de l'équation d'Ornstein-Zernicke. Néanmoins, la résolution de ce problème simple en apparence n'est pas de réalisation aisée. Comme pour la majorité des problèmes qui ne se résolvent pas analytiquement, on a recours à une démarche numérique autocohérente.

Pour un potentiel $u(r)$ donné, la méthode la plus naturelle pour ce genre de problèmes, due à Picard, consiste à fixer une fonction $\gamma^{(0)}$ de départ, à l'introduire dans la relation de fermeture afin d'obtenir une fonction $c^{(0)}$ qui doit être portée dans l'équation d'Ornstein-Zernicke afin d'obtenir $\gamma^{(1)}$. La démarche est répétée jusqu'à convergence de l'ensemble. Une variante de cette démarche fut proposée par Lado (1967) afin de mettre à profit la simplicité de l'équation d'Ornstein-Zernicke dans l'espace réciproque, en travaillant alternativement dans celui-ci et dans l'espace réel. Si elles sont simples à concevoir, ces deux méthodes présentent l'inconvénient majeur d'être lentes à converger, lorsqu'elles convergent (Hansen et Mac Donald (1975) eurent besoin de 4000 itérations pour une application sur des sels fondus).

Il existe une autre méthode très puissante qui garantit l'obtention d'une solution pour la majorité des systèmes. Par discrétisation des fonctions, les deux équations intégral-différentielles de départ se transforment en un système de N équations non-linéaires dont les inconnues sont $c_i = c(r_i)$ et $\gamma_i = \gamma(r_i)$ et où N désigne le nombre de valeurs r_i de r . Les systèmes d'équations sont résolus à l'aide de l'algorithme de Newton-Raphson⁴ qui est une extension de la méthode de Newton à un problème à plusieurs variables. Afin de résoudre le système de façon autocohérente, il est alors nécessaire d'inverser une matrice $N \times N$ à chaque itération (typiquement, N est de l'ordre de 10^2 voire 10^3). On comprend alors que ces travaux, nécessitant des puissances de calcul considérables, n'ont pu être entrepris que dans de grands centres de calcul. On peut citer Zerah (1985) qui utilisa un CRAY afin de réaliser ses calculs. Longtemps donc, il n'y eut d'autre alternative que ces deux méthodes : une méthode simple mais présentant de gros problèmes de convergence et une méthode très efficace mais uniquement à la portée de quelques privilégiés.

En 1979, Gillan proposa un algorithme qui était à la fois efficace et adaptable à des moyens de calcul courants, relançant l'intérêt pour les méthodes intégrales. Dans son principe, il décompose la fonction γ en deux parties :

$$\gamma_i = \sum_{\alpha} a_{\alpha} P_{\alpha}^i + \Delta\gamma_i.$$

La première partie est très instable en cours d'autocohérence et, par conséquent, est traitée par la méthode de Newton-Raphson. La seconde, plus stable, est traitée directement par la méthode de Picard. Une variante, mise au point par Labik *et al.* (1985) et utilisée par Jakse (1993) est similaire. La différence réside dans la décomposition de γ en deux parties. Alors que chez Gillan, $\Delta\gamma(r)$ s'étend sur tout l'intervalle $r \in [0, +\infty[$, pour Labik $\Delta\gamma$ n'est non nul qu'au delà d'une limite M qui correspond à la taille des matrices à inverser.

$$\begin{aligned} \gamma &= \sum_{\alpha} a_{\alpha} Q_{\alpha} & \text{si } \alpha \leq M \\ &= \Delta\gamma & \text{si } \alpha > M \end{aligned}$$

⁴Un exposé complet de cette méthode peut être trouvé dans :

- «*Iterative solution of nonlinear equations in several variables*» par Ortega J.M. et Rheinboldt W.C., éd. Academic Press (1970),
- «*Solution of equations and systems of equations*» par Ostrowski A.M., éd. Academic Press (1966).

Pour notre part, nous utilisons la méthode de Labik. Pour de plus amples détails, le lecteur intéressé peut se référer à l'article original ou aux travaux de Jakse (1993).

2.5 Les méthodes de simulation

Cette dénomination englobe essentiellement deux types de méthodes :

- les méthodes de dynamique moléculaire
- les méthodes de Monte-Carlo

dont nous allons présenter les spécificités ultérieurement. On peut les définir comme des méthodes dont l'objectif est de simuler le comportement microscopique d'un système quelconque afin d'en extraire des informations macroscopiques.

2.5.1 Importance de ces méthodes

Les deux méthodes que nous avons citées, bien que diamétralement opposées dans leur principe, convergent largement dans leurs objectifs et dans le rôle stratégique qui leur est conféré en recherche sur les milieux désordonnés. Leur avènement ayant été une conséquence de l'apparition des ordinateurs dans les années 1950, elles entrent maintenant, après une période de maturation de quelques 40 ans, dans une phase d'utilisation intensive et ce, pour deux raisons : du fait tout d'abord de la démocratisation des puissances de calcul nécessaires à leur mise en œuvre, du fait ensuite de la large diffusion des sources informatiques qui ne sont plus l'apanage de quelques privilégiés mais sont véritablement devenues du domaine public au travers d'ouvrages tels ceux de Heermann (1990) ou de Allen et Tildesley (1987).

Les raisons du succès de ces méthodes résident dans le fait qu'elles constituent un outil à nul autre pareil. Elles offrent la possibilité de simuler des fluides réels à condition de connaître la loi de force entre les particules. Sans ces méthodes, il ne serait possible de comparer une théorie approximative appliquée à un fluide dont l'interaction est hypothétique qu'aux résultats expérimentaux. Grâce à elles, il nous est maintenant possible de découpler les incertitudes issues des théories utilisées pour décrire la structure de celles issues du potentiel mis en œuvre pour décrire les interactions au sein du fluide. En effet, on peut maintenant tester indépendamment le potentiel, par comparaison des résultats de simulation aux résultats expérimentaux, ou bien les théories approximatives de la structure, par comparaison des résultats de ces théories à ceux des méthodes de simulation. Pour ces raisons, les méthodes de simulation sont gratifiées de la dénomination «*expériences par le calcul*».

Il est néanmoins nécessaire de nuancer quelque peu ce tableau flatteur. Si elles constituent un puissant moyen d'investigation, les méthodes de simulation présentent tout de même des limitations. Leur puissance est tempérée par le fait que même actuellement, elles ne décrivent que des systèmes insignifiants par leur taille à l'échelle des systèmes macroscopiques. Dans le cas de particules sphériques, ces méthodes sont appliquées à des ensembles renfermant de l'ordre de 10^3 particules. Cela constitue leur principale faiblesse car, dans le cas par exemple où $g(r)$ est recherché, l'extension spatiale du résultat est réduite à quelques voisins.

Néanmoins, le bilan de ces méthodes demeure de loin positif et nous allons nous appliquer maintenant à en décrire les spécificités.

2.5.2 Principe de la dynamique moléculaire

Les premiers travaux de dynamique moléculaire ont été entrepris par Alder et Wainwright (1957) pour un potentiel de sphères dures, et par Rahman (1964) pour un potentiel continu, mais c'est principalement au travers des travaux de Verlet et de Levesque (entre 1967 et 1973) que ces méthodes ont connu un véritable essor.

Elles constituent la branche déterministe des méthodes de simulation. Le système physique, une fois généré, évolue selon les lois de la mécanique classique. Cependant, dans les calculs de dynamique moléculaire, les moyennes d'ensembles doivent être remplacées par des moyennes temporelles. Dans la plupart des cas, le nombre N de particules et le volume V du système physique sont fixes. Si l'on suppose que l'énergie E du système se conserve et que les états dynamiques séjournent dans tous les volumes d'égale énergie pendant des temps égaux, les grandeurs macroscopiques sont déterminées en calculant leurs moyennes sur le temps, le long de la trajectoire suivie par le système dans l'espace des phases, soit

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

Ainsi, la moyenne temporelle \bar{A}_t est égale à la moyenne sur l'ensemble microcanonique $\langle A \rangle_{N,V,E}$. Il convient donc de générer un système de N particules avec une distribution de vitesses telle que $\sum_i \vec{v}_i = \vec{0}$. L'évolution du système est alors décrite en intégrant numériquement les équations newtoniennes du mouvement de chaque particule

$$\begin{aligned} \vec{F}_i &= \sum_{j \neq i} -\overrightarrow{\text{grad}} u_j(\vec{r}_i) \\ &= m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} . \end{aligned}$$

La mise en œuvre d'un calcul de simulation soulève plusieurs problèmes pratiques. Nous allons exposer ici ceux qui nous semblent les plus importants ainsi que les méthodes utilisées pour les résoudre.

2.5.3 Algorithmes disponibles en dynamique moléculaire

Les équations du mouvement peuvent être écrites dans le formalisme de Hamilton :

$$\begin{aligned}\vec{r}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \vec{p}_i &= m_i \vec{\dot{r}}_i.\end{aligned}$$

Les forces sont données par $\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} -\overrightarrow{\text{grad}} u_j(\vec{r}_i) = m_i \vec{\ddot{r}}_i$ où \vec{r}_i et \vec{p}_i désignent les coordonnées généralisées des centres de masse des particules et $u_j(\vec{r}_i)$, le potentiel de paire entre les particules i et j .

Pour résoudre ce système de $6N$ équations différentielles du premier ordre, on emploie généralement la méthode des différences finies à l'ordre le plus élevé possible, afin d'obtenir des relations récursives sur les positions et les vitesses. Les équations sont résolues pas à pas avec un intervalle de temps δt qui dépend de la précision souhaitée et de l'algorithme utilisé. Actuellement, il en existe deux classes que nous allons présenter brièvement : les algorithmes predictor-corrector et les algorithmes dérivés de ceux de Verlet.

Dans les premiers, l'idée générale est d'estimer les positions, les vitesses et les accélérations au temps $(t + \delta t)$ par un développement en série de Taylor, puis de les corriger en leur ajoutant une quantité calculable. Pour une trajectoire continue, les positions, vitesses et accélérations à l'instant $(t + \delta t)$ sont prédites par :

$$\begin{aligned}\vec{r}_i^p(t + \delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i(t) \delta t^2 + \frac{1}{6} \vec{b}_i(t) \delta t^3 + \dots \\ \vec{v}_i^p(t + \delta t) &= \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \vec{b}_i(t) \delta t^2 + \dots \\ \vec{a}_i^p(t + \delta t) &= \vec{a}_i(t) + \vec{b}_i(t) \delta t + \dots \\ \vec{b}_i^p(t + \delta t) &= \vec{b}_i(t) + \dots\end{aligned}$$

Le développement en série est tronqué après le terme $\vec{b}_i(t)$ qui est la dérivée troisième de \vec{r} par rapport au temps. Il est clair qu'au moyen des nouvelles positions $\vec{r}_i^p(t + \delta t)$ on peut calculer les forces à l'instant $(t + \delta t)$, dont découlent les accélérations corrigées $\vec{a}_i^c(t + \delta t)$ qui peuvent être alors comparées aux accélérations prédites $\vec{a}_i^p(t + \delta t)$ pour en exprimer l'écart

$$\Delta \vec{a}_i(t + \delta t) = \vec{a}_i^c(t + \delta t) - \vec{a}_i^p(t + \delta t).$$

Il se trouve que toutes les grandeurs (\vec{r} , \vec{v} , \vec{a}) peuvent être évaluées avec une meilleure précision en les corrigeant d'une quantité proportionnelle à $\Delta \vec{a}(t + \delta t)$. Nous trouverons une discussion approfondie de cette méthode et du choix des coefficients à employer pour évaluer les corrections, dans Allen et Tildesley (1993) et dans Gear (1967 et 1971).

Actuellement, les méthodes les plus employées reposent sur l'algorithme de Verlet. Il suppose la connaissance des positions $\vec{r}(t)$ et $\vec{r}(t - \delta t)$ ainsi que des accélérations $\vec{a}(t)$. En

combinant les expressions de $\vec{r}(t - \delta t)$ et de $\vec{r}(t + \delta t)$ issues du développement en série de Taylor, on aboutit à l'expression suivante des positions

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t).$$

Celle-ci ne requiert pas la connaissance des vitesses qui pourraient néanmoins être calculées par la relation

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}$$

s'il s'avérait nécessaire, par exemple, d'évaluer l'énergie cinétique. La discrétisation de ces équations, sous-jacente au calcul numérique, est réalisée en effectuant les changements de variables $r_i^n = \vec{r}_i(n\delta t)$, $v_i^n = \vec{v}_i(n\delta t)$, etc ...

Il n'est pas d'algorithme idéal et le choix d'une méthode est guidé par l'objectif de la simulation à accomplir et par la recherche de la précision maximale dans un temps minimal. Or, sous cette forme, l'algorithme de Verlet n'est pas approprié pour calculer la vitesse. Pour l'évaluation de $g(r)$ à température constante, nous devons suivre l'évolution de l'énergie cinétique du système à tout moment, c'est pourquoi nous avons adopté un algorithme de Verlet modifié qui permet de calculer plus rapidement et avec une meilleure stabilité numérique les positions et les vitesses. Suivant les prescriptions de Heermann (1990) (voir aussi Do Phuong (1993)), nous utilisons l'algorithme suivant, donné avec les variables définies précédemment :

1. initialisation des vitesses, des positions et des forces,
2. incrémentation des positions $\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + \delta t \vec{v}_i^n + \frac{1}{2m_i} \delta t^2 \vec{F}_i^n$,
3. détermination des forces \vec{F}_i^{n+1} ,
4. incrémentation des vitesses $\vec{v}_i^{n+1} = \vec{v}_i^n + \delta t (\vec{F}_i^{n+1} + \vec{F}_i^n) / 2m_i$,
5. renormalisation des vitesses tous les $50\delta t$,
6. retour à l'étape 2.

Cet algorithme permet de déterminer les positions avec une précision d'ordre δt^3 . De plus, à l'inverse des premiers algorithmes de Verlet, les vitesses et les positions sont déterminées au cours de la même itération à l'instant $(t + \delta t)$, ce qui permet de renormaliser les vitesses et donc de conserver constante la température du système (cf. paragraphe 2.5.5).

2.5.4 Conditions aux limites périodiques

Il serait utopique d'imaginer pouvoir décrire un système réel d'au moins 10^{23} particules avec un échantillon n'en contenant que quelques centaines sans prendre de précautions particulières.

En premier lieu, afin d'éviter les effets de bord, l'échantillon de N particules est rendu quasi-infini en appliquant des conditions aux limites périodiques à partir d'une cellule de base. Cette cellule, qui contient N particules, est généralement cubique (d'arête L) dans le cas des liquides. Elle est entourée fictivement de 26 cellules identiques placées côte à côte et contenant chacune N particules images, animées de mouvements identiques à ceux des particules de la cellule originelle. Ainsi, lorsqu'une particule sort par une face de la cellule de base, une autre, dans un même état dynamique, entre par la face opposée. Cet artifice permet de supprimer les effets de bord et de réaliser des calculs de simulation atteignant une précision acceptable avec un nombre très réduit de particules. Cependant, du fait de la périodicité factice introduite par les conditions aux limites périodiques, il est impossible d'étudier des phénomènes en rapport avec les fluctuations de densité à grande échelle (fluide proche du point critique par exemple).

Par ailleurs, l'utilisation de ces conditions limites a des conséquences pour le calcul de l'énergie potentielle. En effet, si l'interaction entre les particules se fait sentir à longue distance, on peut être amené à calculer l'énergie potentielle entre une particule et ses propres images dans les cellules voisines. Dans ces conditions, les propriétés de l'échantillon sont différentes de celles du système macroscopique qu'il représente. Pour contourner cette difficulté, on applique la convention d'image minimale en ne considérant que les interactions entre une particule P_i et les $N - 1$ particules les plus proches, qu'elles soient dans la cellule de base ou dans les cellules voisines. Par conséquent, si on se limite aux interactions de paire, l'énergie potentielle contient $N(N - 1)/2$ termes, dont les contributions proviennent des interactions avec les particules contenues dans un cube d'arête L centré sur la particule P_i . Pour conserver la symétrie de l'interaction, on est amené à ne prendre en compte que celles mettant en jeu les particules contenues dans une sphère de rayon $R_c < L/2$. L'emploi de la convention d'image minimale se traduit ainsi par une troncature du potentiel. Dans le cas de potentiels à longue portée, le rayon de coupure (donc le nombre de particules) ne doit donc pas être trop faible, mais cela ne doit pas se faire au prix d'un accroissement inconsidéré du temps de calcul.

2.5.5 Contrôle de la température du système

Derrière les aspects techniques de la résolution numérique des équations du mouvement se pose le problème important du contrôle de la température du système. Les équations de la mécanique classique conservent son énergie totale et elles décrivent un système microcanonique où N , V et E , l'énergie totale, sont constants. Cependant, d'un point de vue pratique, on est enclin à caractériser un système par sa température plutôt que par son énergie, c'est-à-dire à travailler dans l'ensemble canonique où N , V et T sont constants. Cela impose de figer la température du système simulé. Celle-ci, d'après la relation de Boltzmann, est liée à l'énergie cinétique totale par

$$\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Connaissant l'énergie cinétique du système, on a donc également accès à sa température et il est possible de la corriger à tout instant en renormalisant les vitesses de façon à atteindre la température voulue. Ce procédé est utilisé tout au long de la simulation.

La méthode employée pour fixer les positions et les vitesses initiales des particules⁵ ne permet pas de garantir que le système va se stabiliser spontanément autour de la bonne température. En effet, à l'équilibre, l'énergie cinétique (donc la température) et l'énergie potentielle se stabilisent autour de valeurs moyennes dont le rapport dépend des forces d'interaction entre particules. Ces valeurs d'équilibre sont généralement différentes de celles de la configuration initiale ; la température du système évolue alors vers une valeur stable, différente de celle désirée. On doit ainsi ajouter ou retrancher de l'énergie cinétique, pour amener progressivement le système à la température souhaitée. Cette opération constitue la phase de thermalisation et dure de l'ordre de 25 000 pas de temps.

Le système étant stabilisé autour de la température désirée, les équations du mouvement vont le faire évoluer, non pas à température constante, mais toujours à énergie constante. Cela se traduit par des fluctuations microscopiques de la température autour de la valeur moyenne qui doivent être éliminées ou tout au moins considérablement atténuées en renormalisant régulièrement les vitesses. Ces renormalisations interviennent ainsi tout au long de la phase de production et permettent de faire évoluer le système à température constante.

2.5.6 Extraction de $g(r)$

Lorsque la simulation a pour objet l'évaluation de grandeurs telles le coefficient d'auto-diffusion, il est nécessaire de disposer de tous les états du système avant de réaliser les calculs ; on est donc tenu d'enregistrer sa trajectoire dans l'espace des phases. Dans le cas présent, pour évaluer $g(r)$, il n'est pas nécessaire de s'encombrer d'un tel stockage, le traitement pouvant s'opérer au cours de la phase de production.

En effet, soit une particule au sein d'une configuration donnée. On comptabilise le nombre de particules voisines localisées à une distance $r \in [i\delta r, (i+1)\delta r[$. Si n_i désigne le nombre total de particules ainsi recensées en prenant en compte C configurations, de N particules chacune, on a ainsi accès à la densité de particules $\rho_i = n_i/NC$, dans l'intervalle $[i\delta r, (i+1)\delta r[$. La fonction de distribution radiale s'obtient alors aisément :

$$g_i = \frac{\rho_i}{\frac{4}{3}\pi((r + \delta r)^3 - r^3)}.$$

Dans cette étude, nous avons utilisé 300 configurations espacées chacune de $100\delta t$ ($\simeq 10^{-14}$ s.), garantissant ainsi la représentativité de l'échantillon vis-à-vis du système réel.

⁵On peut distribuer les particules aléatoirement dans la boîte ou les placer aux nœuds d'un réseau périodique. Leurs vitesses initiales peuvent obéir à une distribution de Maxwell-Boltzmann ou tout simplement être nulles.

Notons que, outre la description de systèmes à l'équilibre, les méthodes de dynamique moléculaire sont également applicables à l'étude de phénomènes mettant en jeu des mécanismes de transport (viscosité, diffusion, etc...), ou de systèmes soumis à une perturbation qu'on a toute liberté d'introduire. Pour toutes ces applications, on est toutefois limité à l'étude de phénomènes dont les temps de relaxation sont inférieurs à la durée de la phase de production, soit 10^{-11} seconde environ.

2.5.7 Les méthodes de Monte-Carlo

Les méthodes de Monte-Carlo ne sont pas utilisées dans cette étude, mais, faisant partie des méthodes de simulation, nous les présentons ici succinctement. Dans leurs principes, elles s'opposent radicalement aux méthodes de dynamique moléculaire puisque stochastiques par essence. Elles sont issues de la statistique de Gibbs, les grandeurs macroscopiques sont obtenues en réalisant une moyenne sur les configurations possibles du système

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} A(x) f[\mathcal{H}(x)] dx$$

où Z est la fonction de partition du système dont l'hamiltonien est \mathcal{H} , f est la densité de probabilité de présence sur l'espace des phases Ω et x une configuration du système.

Afin de mettre en œuvre ces méthodes, il est donc nécessaire de produire des configurations du système et de calculer, sur cet échantillon, les valeurs moyennes des grandeurs qui nous intéressent. Les méthodes de Monte-Carlo ont pour objet de générer un échantillon représentatif de l'espace des phases. Cela signifie que les configurations sont sélectionnées de sorte que les régions de l'espace des phases qui contribuent le plus aux moyennes soient les plus représentées au sein de l'échantillon. Une fois l'échantillon constitué, la moyenne se calcule alors sans pondération. On doit à Métropolis *et al.* (1953) d'avoir fourni le premier algorithme permettant un tel échantillonnage. Nous allons le rappeler brièvement.

Après avoir généré une première configuration aléatoire pour le système à étudier, on produit une chaîne de Markov⁶ de configurations en imposant un déplacement aléatoire à une particule choisie au hasard parmi l'ensemble. Chaque nouvelle configuration ainsi obtenue est conservée ou rejetée selon un critère qui doit assurer en moyenne une bonne représentativité de l'échantillon. Ce critère est le suivant. Soient $U(n)$ l'énergie de la $n^{\text{ième}}$ configuration et $U(n+1)$ celle de la nouvelle configuration générée. Chacune est pondérée thermodynamiquement par une probabilité proportionnelle à $\exp(-U/k_B T)$. Posant $\Delta U = U(n+1) - U(n)$,

* si $\Delta U < 0$, la configuration est acceptée,

⁶Une chaîne de Markov est une succession d'événements qui n'ont de liens qu'avec celui qui les précède immédiatement et non avec l'historique de la chaîne.

* si $\Delta U > 0$, elle n'est acceptée que si $\exp(-\beta\Delta U) \geq s$, sinon elle est rejetée.

s est un nombre compris entre 0 et 1 généré aléatoirement à chaque itération. L'échantillon ainsi fabriqué est représentatif des configurations possibles pour le système dès lors que sa taille est suffisante.

Il est donc évident, si on prend en compte leur principe, que les méthodes de Monte-Carlo ne peuvent pas s'appliquer aux propriétés de transport (coefficient d'autodiffusion, fonction d'autocorrélation des vitesses ...), ce qui constitue un handicap certain par rapport aux méthodes de dynamique moléculaire. Elles possèdent néanmoins le très gros avantage sur ces dernières de pouvoir être appliquées à des systèmes quantiques.

Chapitre 3

Présentation des Résultats et Discussion

Conformément aux indications données au chapitre 1, nous avons calculé les potentiels effectifs pour les métaux alcalins à partir du potentiel de Shaw. Rappelons que les calculs ont été menés avec les deux fonctions diélectriques de Vashishta-Singwi (VS) et d'Ichimaru-Utsumi (IU). Ce potentiel a déjà fourni la preuve de ses prédispositions à décrire correctement les propriétés physiques des métaux solides (Shaw 1969, Pynn 1972) ainsi que la structure et les propriétés de transport électronique des liquides métalliques. En effet, avec le potentiel de Shaw, l'épaule sur le premier pic du facteur de structure de Sn, Ga, Ge et Bi a pu être reproduit par les méthodes perturbatives, de même la structure et la résistivité de certains métaux liquides surfondus ont été obtenues avec une bonne précision (Bretonnet et Regnaut 1984 et 1985, Regnaut et Bretonnet 1985 et 1988). Toujours avec le potentiel de Shaw, le facteur de structure de Rb a été calculé par dynamique moléculaire (DM) le long de la courbe de coexistence liquide-gaz (Tanaka 1980). Plus récemment, nous avons effectué le calcul de masses effectives de certains métaux polyvalents liquides (Wax et Gasser 1994). Ce dernier aspect, un peu en marge de la présente étude, fait l'objet d'une présentation plus particulière en annexe de la thèse. On peut noter en passant l'excellente concordance de nos valeurs des paramètres du potentiel de Shaw avec celles obtenues par Tanaka qui signalait à l'époque que ce potentiel semblait de meilleure qualité que celui d'Ashcroft pour cette description. Jakse et Bretonnet (1993) ont cependant montré que l'on peut obtenir de bons résultats pour le rubidium expansé avec le potentiel d'Ashcroft à condition de bien choisir le paramètre R_c .

Le présent chapitre se décompose de la façon suivante. Dans la première section, nous présenterons les potentiels effectifs obtenus avec le potentiel de Shaw. Dans la suivante, nous donnerons les résultats des fonctions de distribution radiale des métaux alcalins déduites des potentiels effectifs grâce à la DM et à deux méthodes analytiques différentes. La troisième section est consacrée aux facteurs de structure de ces métaux calculés au moyen des mêmes méthodes que celles qui ont permis de déterminer les fonctions de

Elément	T(K)	Ω (u.a.) ³	R_{WS} (u.a.)	k_F (u.a.) ⁻¹
Li	463	152.068	3.311	0.5796
Na	378	277.623	4.047	0.4742
K	343	530.432	5.022	0.3822
Rb	313	661.388	5.405	0.3551
Cs	303	810.227	5.783	0.3318

Tableau 3.1: Grandeurs caractéristiques des métaux alcalins liquides étudiés. Ω désigne le volume atomique, R_{WS} le rayon de la sphère de Wigner-Seitz et k_F le vecteur de Fermi.

distribution radiale. Tout au long des deux dernières sections, nous prendrons soin de distinguer les particularités de nos résultats qui sont inhérentes aux méthodes employées de celles qui proviennent du choix du modèle de potentiel.

3.1 Présentation des potentiels effectifs

Le tableau (3.1) contient les températures et quelques grandeurs dérivées de la densité caractéristiques des métaux alcalins que nous avons étudiés dans ce travail. Les potentiels effectifs sont présentés figure (3.1). Ces courbes amènent immédiatement quelques remarques générales. Tout d'abord, les potentiels effectifs ont une allure similaire pour tous les éléments de la série. Ils ne présentent pas de point d'inflexion dans la partie répulsive comme cela se rencontre pour certains polyvalents avec la fonction diélectrique de IU. En revanche, l'écrantage se traduit, comme pour tous les composés métalliques, par des oscillations de Friedel plus ou moins prononcées. Le premier minimum V_{min} est toujours plus profond avec la fonction diélectrique de VS qu'avec celle de IU.

Le comportement du potentiel effectif au travers de la série des métaux alcalins peut être comparé sur plusieurs points. Afin de permettre une discussion plus détaillée des potentiels effectifs, certaines de leurs caractéristiques ont été regroupées dans le tableau (3.2).

1. La position du premier minimum est liée aux variations de la densité. Il apparaît même qu'à l'exception du lithium, le rapport R_{min}/R_{WS} est à peu près constant.
2. La valeur du premier minimum V_{min} décroît en valeur absolue lorsqu'on se déplace des métaux alcalins les plus légers vers les plus lourds. Cette tendance n'est pas exclusive au potentiel de Shaw. Gonzalez *et al.* (1993a) ont observé le même

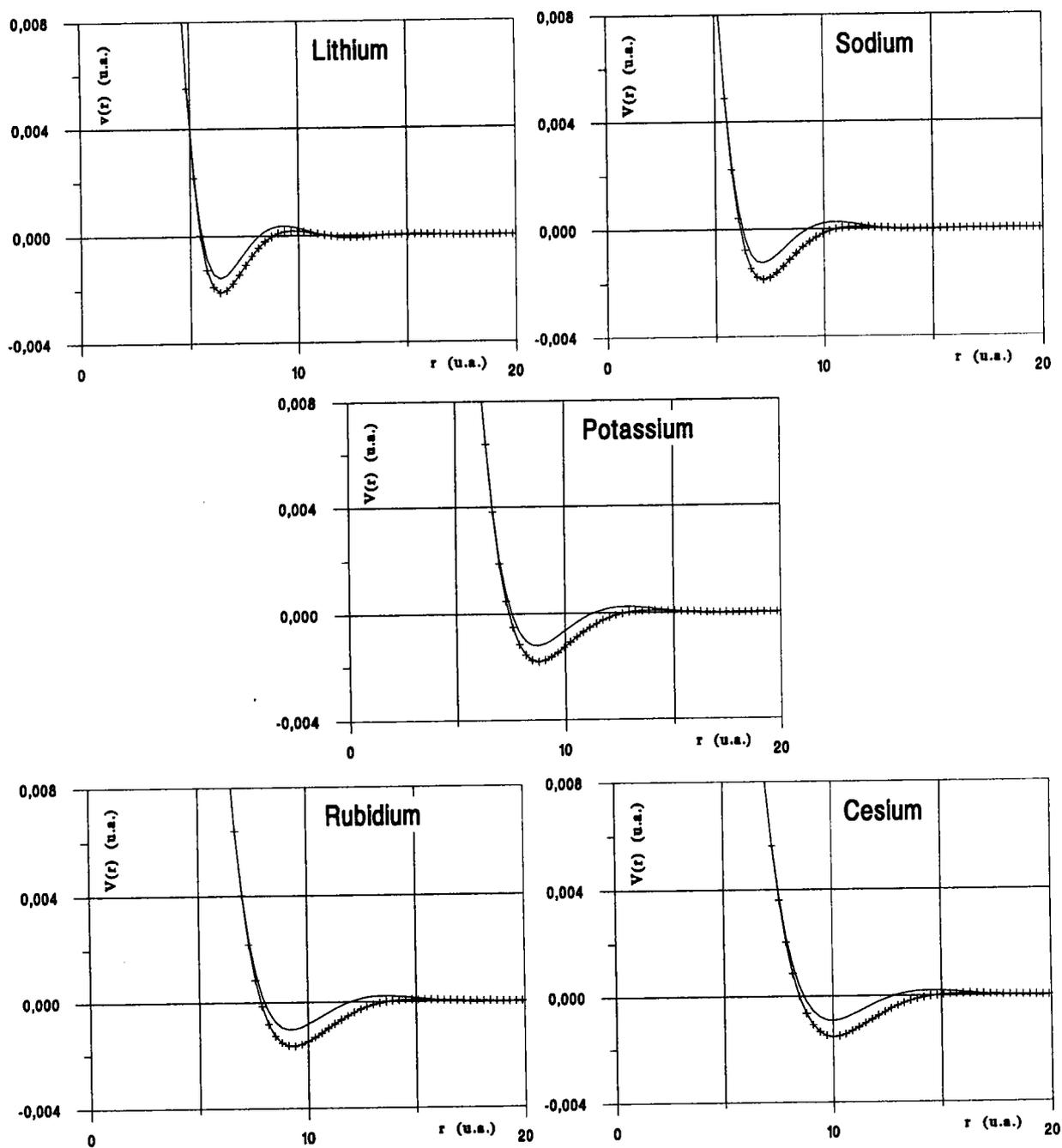


Figure 3.1: Potentiels effectifs pour les cinq métaux alcalins. Les croix représentent le potentiel obtenu avec la fonction diélectrique de VS, l'autre courbe correspond à celle d'IU.

		V_{min} (10^{-3} u.a.)	R_{min} (u.a.)	$R_{min}/2R_{WS}$	R_p (u.a.)	$R_p/2R_{WS}$
IU	Li	1.559	6.35	0.960	5.67	0.893
	Na	1.232	7.15	0.885	7.00	0.979
	K	1.219	8.65	0.861	8.69	1.004
	Rb	1.040	9.20	0.852	9.07	0.986
	Cs	0.933	9.95	0.860	9.64	0.969
VS	Li	2.093	6.40	0.967	5.67	0.886
	Na	1.861	7.25	0.897	7.00	0.965
	K	1.826	8.75	0.871	8.69	0.993
	Rb	1.676	9.30	0.861	9.07	0.975
	Cs	1.540	10.00	0.865	9.64	0.964

Tableau 3.2: Quelques valeurs caractéristiques des potentiels effectifs. V_{min} et R_{min} désignent respectivement la profondeur et la position des premiers minimum, R_p représente la position du premier pic de $g(r)$ d'après les données de Waseda (1980).

phénomène pour un potentiel construit à partir de la méthode OPW alors que leurs potentiels obtenus par la méthode des pseudo-atomes neutres présentent la tendance inverse. De même, Hoshino *et al.* (1987) retrouvent la même variation pour des potentiels effectifs déduits des valeurs expérimentales de $g(r)$, alors qu'ils obtiennent une tendance inverse pour des potentiels obtenus à partir de celui d'Ashcroft.

3. Comme paramètre caractéristique de la dureté du potentiel, nous avons utilisé, à l'instar de Tanaka (1980), l'expression suivante :

$$\frac{d}{R_{min}} = \frac{1}{R_{min}} \int_0^{R_{min}} \left[1 - \exp\left(-\frac{u_0(r)}{k_B T}\right) \right] dr$$

où $u_0(r)$ désigne la partie répulsive du potentiel. Il est frappant de constater que cette quantité reste sensiblement constante pour tous les alcalins une fois la fonction diélectrique choisie (cf. tableau 3.3).

4. Un agrandissement non représenté ici des courbes aux grandes valeurs de r fait apparaître que l'amplitude des oscillations de Friedel diminue lorsqu'on descend dans le tableau périodique.

Les quelques éléments d'observation que nous venons d'évoquer peuvent suggérer l'idée que les potentiels des métaux alcalins ont un caractère universel et sont les répliques à échelles différentes d'un même métal. Cette idée a été émise entre autres par Singh et Holz (1983), Gonzalez *et al.* (1993a) et Ranganathan et Pathak (1994). On peut, afin de

	IU		VS	
	d (u.a.)	d/R_{min}	d (u.a.)	d/R_{min}
Li	5.643	0.888	5.681	0.888
Na	6.366	0.890	6.432	0.887
K	7.700	0.890	7.776	0.889
Rb	8.184	0.889	8.270	0.889
Cs	8.837	0.888	8.918	0.892

Tableau 3.3: Estimation de la dureté des potentiels effectifs. Le paramètre de dureté d est défini dans le texte par une expression extraite de Tanaka (1980).

tester cette assertion, représenter sur un même graphique les potentiels effectifs de tous les éléments en unités réduites ($V(r)/V_{min}$ en fonction de r/R_{min}) (cf. figure 3.2). Il est évident qu'à l'exception de Li, les potentiels sont indiscernables dans ce système d'unités réduites pour un écrantage donné, ce qui conforte l'hypothèse énoncée précédemment.

3.2 Présentation des résultats pour $g(r)$

Afin de clairement dissocier la discussion concernant le potentiel de celle qui est relative aux méthodes, nous confronterons tout d'abord les résultats de dynamique moléculaire aux mesures expérimentales. Cette comparaison nous permettra d'estimer la qualité du potentiel de Shaw. Dans un second temps, nous nous focaliserons sur deux méthodes analytiques en comparant leurs résultats à ceux de la simulation afin de déterminer laquelle est la plus précise.

3.2.1 Comparaison dynamique moléculaire - expérience

A partir des potentiels effectifs présentés au paragraphe précédent, nous avons déduit la force d'interaction entre deux particules et, par dynamique moléculaire, nous avons simulé le comportement des métaux alcalins pour chacun des états présentés dans le tableau (3.1). La simulation a porté sur un ensemble de 686 particules enfermées dans une boîte cubique dont les dimensions sont accordées sur les densités des fluides (l'arête du cube a une longueur de l'ordre de $8R_{min}$). La fonction de distribution radiale $g(r)$ est directement extractible de ces expériences de simulation alors que le facteur de structure, plus délicat à obtenir, fera l'objet d'un paragraphe particulier. Nous présentons figure (3.3) nos résultats pour $g(r)$ comparés à ceux qui proviennent des mesures expérimentales

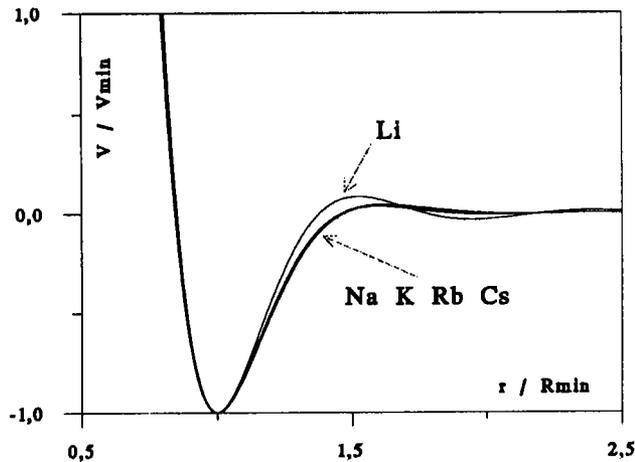


Figure 3.2: Représentation en unités réduites des potentiels des métaux alcalins obtenus avec la fonction diélectrique de VS. La courbe correspondant à Li se démarque nettement de celles des autres alcalins qui sont quasiment indiscernables. Avec la fonction diélectrique de IU, les écarts entre les courbes sont encore moins marqués.

de Waseda (1980).

Avant de débattre de la qualité de nos résultats, il nous paraît important de préciser la fiabilité des résultats expérimentaux. Une mesure de structure, après quelques corrections d'ordre expérimental, fournit le facteur de structure du fluide étudié. On peut extraire $g(r)$ de celui-ci par transformée de Fourier avec toutes les difficultés que cela sous-entend. Singh et Holz (1983) signalent des écarts sur la hauteur du premier pic de $S(q)$ pouvant aller jusqu'à 40% entre diverses expériences, écarts dont les conséquences sur $g(r)$ ne sont certainement pas négligeables. Pour notre étude, nous avons choisi les données de Waseda essentiellement pour des raisons de commodité. En effet, c'est le seul auteur qui ait effectué une étude expérimentale systématique du facteur de structure des métaux liquides dans des conditions identiques. De toute façon, à l'exception de ce paragraphe, nous nous attacherons surtout à comparer les deux méthodes analytiques (équations intégrales et méthodes de perturbation) à la DM que nous considérerons en tant qu'expérience par le calcul.

Les potentiels effectifs décrivent les structures expérimentales avec des fortunes diverses. Concernant le rôle joué par l'écrantage sur $g(r)$, il apparaît dans les cinq cas examinés que la fonction diélectrique employée n'a aucune incidence sur les résultats de simulation bien que les potentiels effectifs soient très différents. Les courbes de $g(r)$ obtenues avec ces deux fonctions diélectriques sont en effet indiscernables à moins d'agrandir les échelles. Ce phénomène a déjà été noté par Gonzalez Miranda et Torra (1983) pour le sodium avec le potentiel d'Ashcroft et cinq fonctions diélectriques différentes. Afin de cerner l'origine de cette situation *a priori* étonnante et en écho à une remarque faite au chapitre 2, nous avons tracé le gradient du potentiel effectif afin de faire apparaître d'éventuelles similitudes entre les forces interioniques dans les métaux alcalins. Les courbes présentées figure (3.4) représentent le gradient de $u(r)$ au signe près pour Li et Cs avec les deux écrantages.

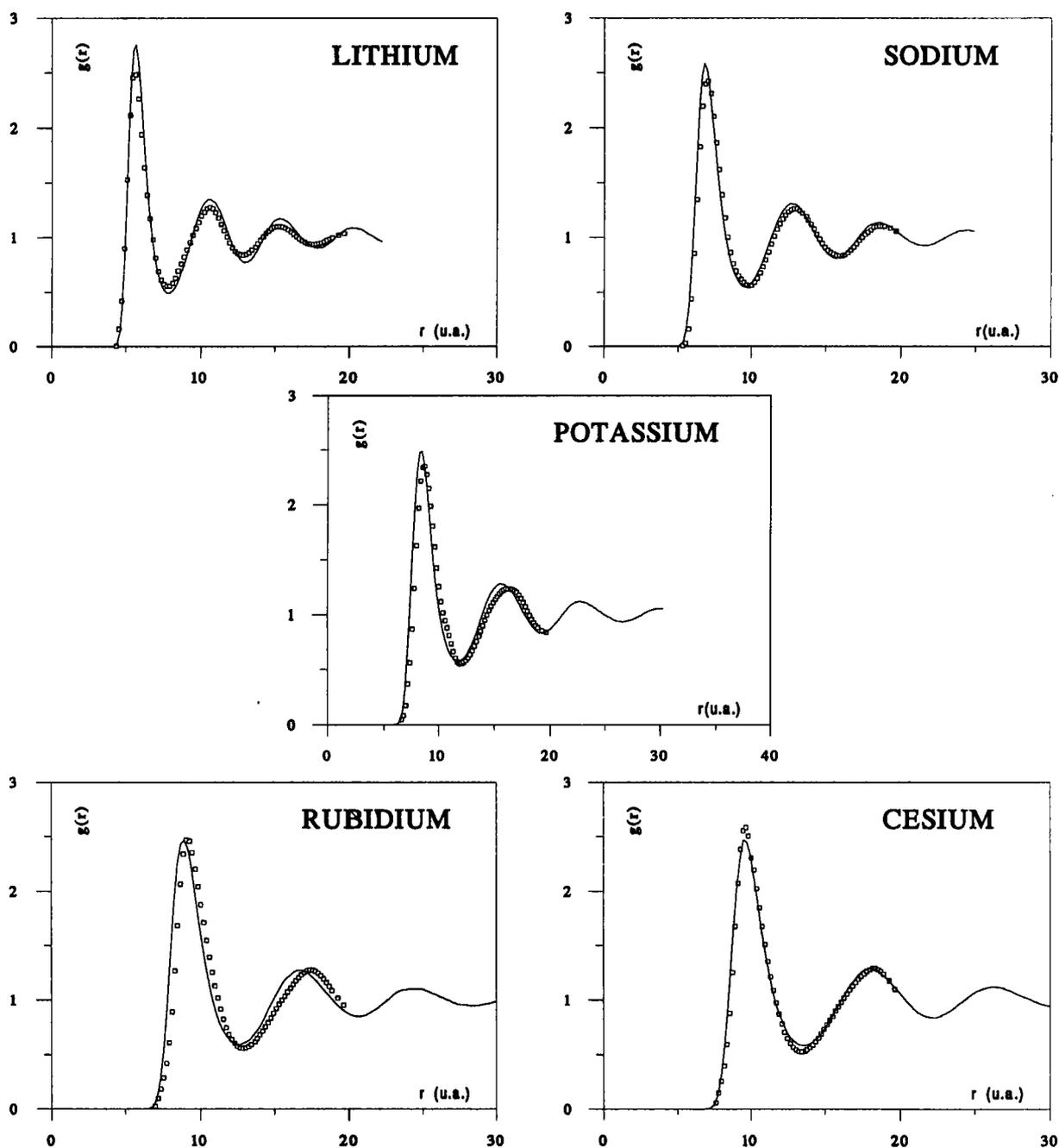


Figure 3.3: Fonctions de distribution de paire pour les métaux alcalins : les carrés représentent les données expérimentales d'après Waseda, les courbes pleines les résultats de dynamique moléculaire.

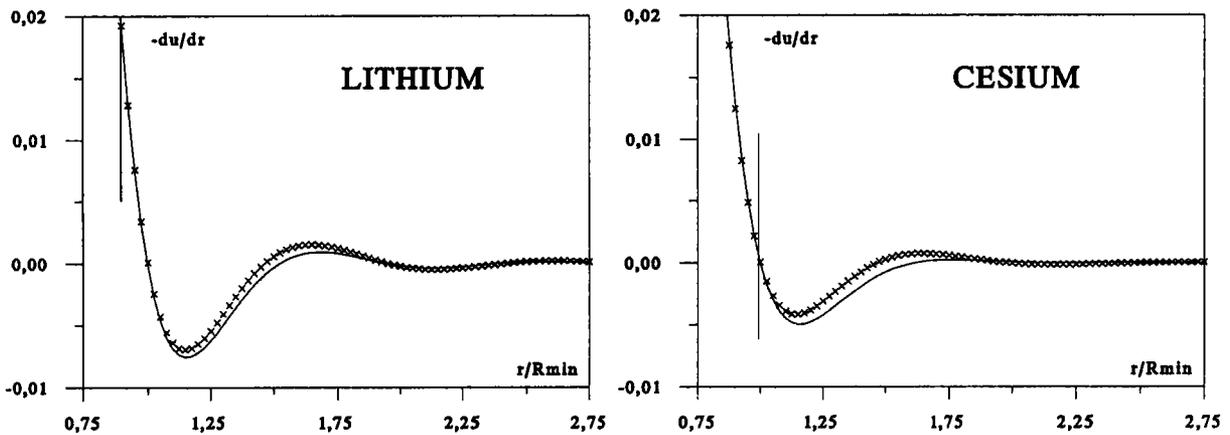


Figure 3.4: Représentation du gradient du potentiel effectif pour Li et Cs. Les croix représentent le potentiel obtenu avec le potentiel de IU, la courbe correspond à VS. Le trait vertical symbolise la position du premier pic de $g(r)$.

Nous y avons fait figurer les positions des premiers pics de $g(r)$. Le choix de ces deux composés nous a été dicté par le fait que les positions des premiers voisins, pour les autres alcalins, sont intermédiaires entre ces deux extrêmes. Nous déduisons de ces courbes que l'interaction entre particules au sein du liquide n'est sensible à l'écrantage qu'au voisinage des deuxièmes et troisièmes voisins et pas du tout au niveau des premiers. Au delà des troisièmes voisins, la différence entre les deux courbes s'estompe fortement. La concordance des résultats de simulation entre VS et IU semble donc indiquer que la structure des liquides est surtout sensible aux interactions entre voisins immédiats et très peu aux interactions à plus longue distance. Ceci appuie l'idée de la prédominance des effets des forces répulsives sur la structure par rapport aux forces attractives.

Ces précautions étant prises, nous pouvons détailler maintenant les aptitudes de ces potentiels effectifs à décrire la structure. Puisque les courbes obtenues avec IU et VS sont indiscernables, nous ne fonderons la discussion que sur IU (figure 3.3). Il n'y a pas véritablement de tendance qui se dégage en passant des éléments légers aux éléments lourds puisque le potentiel de Shaw décrit de façon tout à fait acceptable les fonctions $g(r)$ du sodium et du césium. Pour les autres éléments, deux imperfections distinctes se dégagent. Dans le cas du lithium tout d'abord, les oscillations de $g(r)$ obtenu par DM sont plus importantes que celles des courbes expérimentales et cela se retrouve également sur la hauteur du premier pic. Par contre, les positions des premiers et deuxièmes pics coïncident parfaitement, comme pour Na et Cs d'ailleurs. Dans les cas du potassium et du rubidium, on observe un déphasage des oscillations de la DM vers les petites distances, mais les amplitudes sont tout à fait comparables. Sans critiquer les expériences de Waseda, nous pouvons aussi noter ici un très léger épaulement à la base du premier pic qui peut paraître suspect.

Rappelons que le potentiel de Shaw entre dans la catégorie des potentiels de type *ab initio* qu'il faut distinguer de celle des potentiels paramétrés. Avec ces derniers, certains auteurs ont obtenu d'excellents accords entre simulation et expérience. Par exemple,

Gonzalez Miranda et Torra (1983) obtiennent de très bons résultats pour le sodium par simulation avec le potentiel d'Ashcroft (un paramètre ajustable). D'autres auteurs, par contre, bien que disposant d'une liberté de choix pour les valeurs de leurs paramètres, n'obtiennent pas de meilleurs résultats que les nôtres. C'est par exemple le cas de Matsuda *et al.* (1991) avec le potentiel de Hasegawa pour Na, K et Rb ou de Gonzalez *et al.* (1991) avec le potentiel d'Ashcroft pour toute la série des alcalins. De plus, le potentiel de Shaw décrit honorablement la structure du lithium qui possède des propriétés très particulières par rapport aux autres alcalins (cf. Gonzalez *et al.* 1993b) et auquel on réserve très souvent un traitement distinct des autres éléments de la série afin de tenir compte de ses spécificités.

Dans le but de parfaire notre appréciation de la qualité du potentiel, nous confronterons au paragraphe (3.3.2) les facteurs de structure déduits des résultats de simulation aux valeurs expérimentales. Comme nous l'avions déjà annoncé, afin de discuter des aptitudes des diverses théories de la structure, nous ne ferons référence, dans ce qui va suivre, qu'aux résultats de dynamique moléculaire et non à l'expérience réelle.

3.2.2 Confrontation des approches théoriques

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les courbes de la fonction de distribution radiale des cinq métaux alcalins obtenues par les méthodes de simulation, les méthodes intégrales et les méthodes perturbatives. Le caractère particulier du lithium, déjà mentionné plusieurs fois se confirme ici et justifie qu'on le présente de façon séparée. Les quatre autres éléments métalliques ont des comportements comparables face à ces méthodes. Puisque les observations que nous allons faire sont valables pour chacun de ces quatre métaux (Na, K, Rb et Cs), nous ne discuterons ici que les courbes relatives à l'un d'entre eux, le rubidium (cf. figure 3.5). On pourra trouver les courbes relatives à Na, K et Cs en annexe.

Na - K - Rb - Cs

Une des caractéristiques marquantes de ces résultats est la très bonne concordance obtenue entre les méthodes perturbatives et les résultats de l'équation SMSA alors que ces deux méthodes traitent différemment la partie à courte portée du potentiel considérée très souvent comme déterminante pour la structure des liquides. Au vu de la figure (3.5c), il n'existe qu'un très léger décalage entre les positions des premiers pics prévus par SMSA et ORPA-WCA, leur hauteur pouvant être considérées comme égales. On note également une légère surestimation de la hauteur du deuxième pic de $g(r)$ obtenu par ORPA-WCA par rapport à SMSA. Les comparaisons des deux méthodes (SMSA et ORPA-WCA) avec la dynamique moléculaire pourront donc être conduites conjointement.

Il apparaît une sous-estimation systématique de la hauteur du premier pic de $g(r)$ par

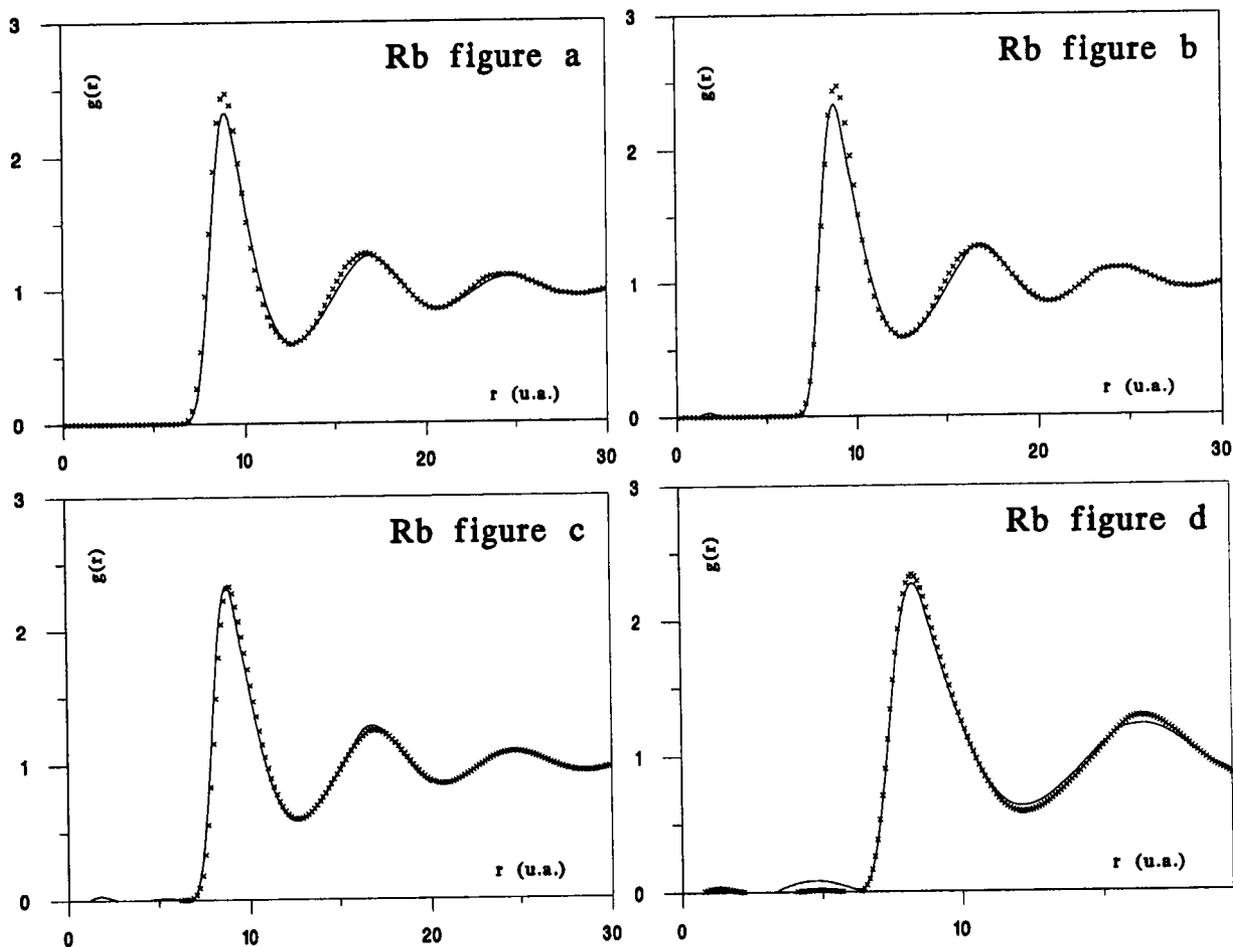


Figure 3.5: Comparaison des fonctions de distribution de paire obtenues par les méthodes analytiques pour le rubidium.

- a- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : SMSA.
- b- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : ORPA-WCA.
- c- croix : SMSA; courbe pleine : ORPA-WCA.
- d- croix : ORPA-WCA; courbe pleine : ORPA-JA.

ces deux méthodes comparées à la dynamique moléculaire. Nous pouvons noter également avec les méthodes analytiques un léger tassement du flan gauche des seconds et troisièmes pics de $g(r)$, dissymétrie obtenue expérimentalement par Waseda. Ce sont là les seules différences que nous ayons relevées sur $g(r)$.

Nous avons également effectué le calcul selon les prescriptions de Jacobs et Andersen et avons déjà signalé à ce propos que $g^{JA}(r)$ présente un comportement non physique pour r tendant vers 0. Il est frappant de voir qu'il y a moins d'écart entre ORPA-WCA et SMSA qu'entre ORPA-WCA et ORPA-JA (cf. figure 3.5d). Alors que les oscillations à longue distance de $g(r)$ obtenu par ORPA-JA sont plus amorties que celles de ORPA-WCA, on voit nettement la protubérance non physique dans la région du cœur. L'approximation ORPA-JA tend donc à accroître donc le désaccord entre les méthodes de perturbations et la dynamique moléculaire.

Cas particulier du lithium

Le lithium, bien qu'appartenant à la même famille que les éléments étudiés précédemment, se démarque totalement des autres alcalins (cf. figure 3.6) tant et si bien que nous pouvons inverser presque toutes les conclusions précédentes. En effet, bien que les résultats de SMSA et de ORPA-WCA soient toujours très voisins, excepté le léger décalage du premier pic et la surestimation de la hauteur du deuxième pic, la concordance de leurs prévisions avec la DM est nettement moins bonne que pour les autres alcalins. En particulier, elles surévaluent notablement la hauteur du premier pic par rapport à la DM. Si toutes deux présentent des oscillations trop amples (la valeur du premier minimum de $g(r)$ grâce à elles est de l'ordre de 0.3), le deuxième pic de $g(r)$ obtenu par ORPA-WCA possède de plus une allure triangulaire asymétrique inédite pour les autres corps et les autres méthodes. Toutes deux semblent donc incapables de reproduire les résultats de simulation. Le fait que le potentiel effectif du lithium soit le plus profond de toute la série n'est peut-être pas étranger à cette situation. On peut avancer l'hypothèse que la perturbation ainsi constituée est trop importante pour la RPA, tant au travers du schéma perturbatif que dans SMSA. Cette possibilité est confortée par le fait qu'avec VS pour lequel le potentiel effectif est plus profond qu'avec IU, la convergence des méthodes perturbatives est encore plus difficile à obtenir.

Paradoxalement, c'est ici ORPA-JA qui produit le meilleur accord avec la dynamique moléculaire. Cette concordance n'est cependant pas parfaite. Les oscillations, en phase jusqu'au deuxième maximum, décrochent au-delà. Il apparaît également sur le deuxième pic une bosse non physique qui est peut être liée elle aussi à un problème de convergence. La hauteur du premier pic est surestimée et on peut être amené à croire que l'accord entre les deux courbes sur un intervalle de valeurs de r , en définitive restreint, n'est que fortuit.

Afin de mûrir notre réflexion, il peut être intéressant de poursuivre nos investigations sur le facteur de structure $S(q)$. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

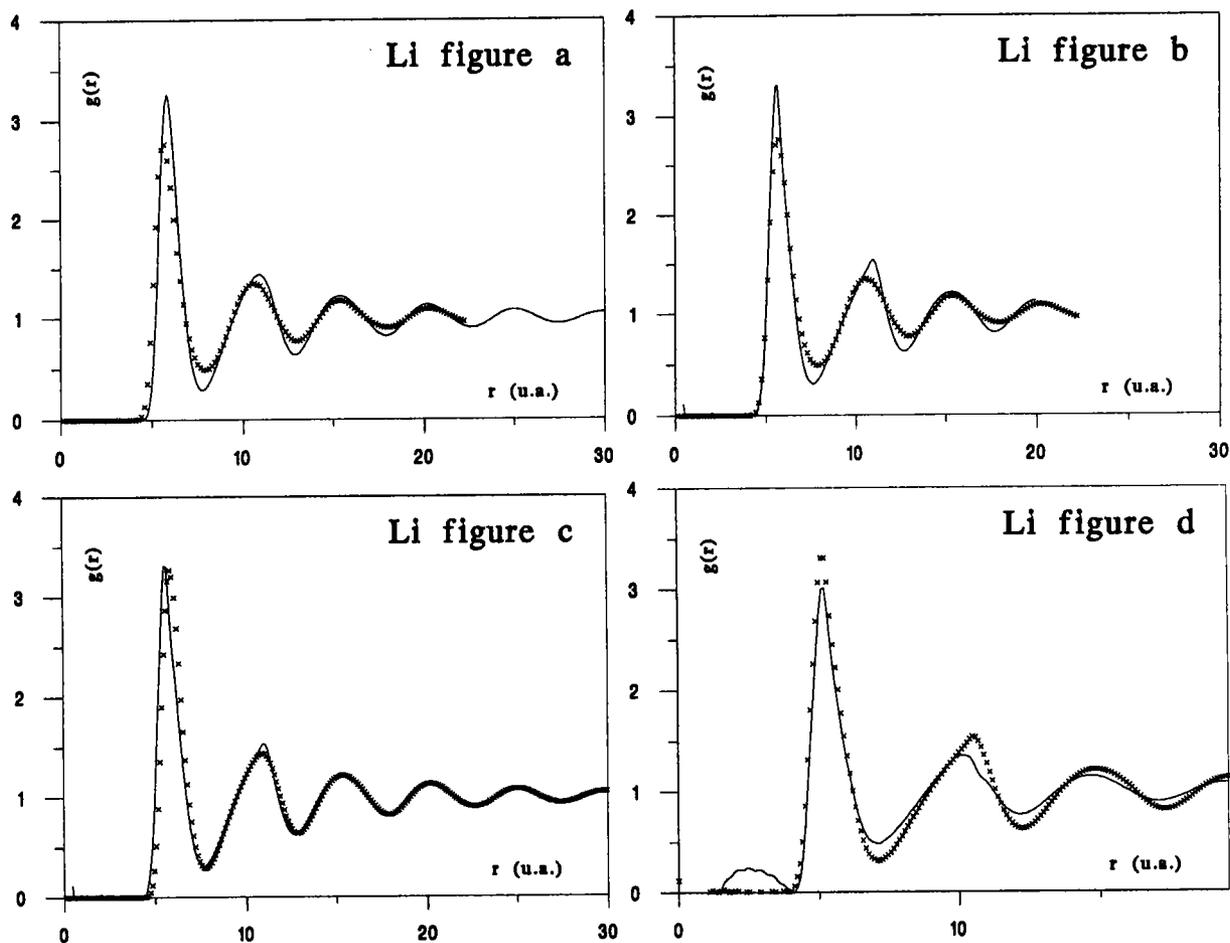


Figure 3.6: Comparaison des fonctions de distribution de paire obtenues par les méthodes analytiques pour le lithium. Même légende que pour Rb.

3.3 Présentation des résultats pour $S(q)$

Nous allons employer ici la même démarche à l'égard de la discussion du facteur de structure $S(q)$ que celle suivie au paragraphe précédent pour la fonction de distribution radiale $g(r)$. L'obtention du facteur de structure à partir des résultats de DM pour $g(r)$ étant un problème particulièrement ardu, nous allons y consacrer le paragraphe suivant.

3.3.1 Prolongement analytique de $g(r)$

La dynamique moléculaire fournit $g(r)$ sur un intervalle de valeurs de r allant de 0 à $L/2$ dans le meilleur des cas, où L désigne la dimension de la boîte simulée par l'expérience de calcul (de l'ordre de $8R_{min}$ pour nos calculs). En réalité, afin de réduire le temps de calcul, le potentiel est généralement tronqué en une valeur R_c de r inférieure à $L/2$. Ainsi, $g(r)$ obtenu par DM n'est valable que pour $r < R_c$. Du fait des dimensions courantes des boîtes de particules simulées, R_c est trop petit pour qu'une transformée de Fourier de $g(r)$ donne directement un facteur de structure $S(q)$ (relation 2.6) sans défaut majeur. On peut remédier, partiellement tout du moins, à cette situation en prolongeant analytiquement $g(r)$ avant de procéder à la transformée de Fourier. Dans ces conditions, les défauts inhérents à l'insuffisance d'informations sur $g(r)$ sont concentrés aux petites valeurs de q sans incidence sur le premier pic et les pics successifs de $S(q)$.

Dans cette étude, nous avons utilisé un algorithme dû à Jolly *et al.* (1976) s'inspirant en grande partie des travaux de Baxter (1968 et 1970). Sans nous apesantir sur les justifications, les qualités et les défauts de cette méthode, nous allons en rappeler les grandes lignes. Verlet (1968) a établi que, dans une expérience de simulation, $g(r)$ n'est pas affecté de façon significative lorsqu'on fait croître R_c . La fonction de corrélation directe $c(r)$ tend rapidement vers 0 lorsque r augmente. Si r_0 désigne la valeur à partir de laquelle on estime que $c(r) \simeq 0$, r_0 étant de l'ordre de $4 R_{min}$, Baxter a établi que l'équation d'Ornstein-Zernicke conduit à

$$r c(r) = Q'(r) + 2\pi\rho \int_r^{r_0} Q'(t) Q(t-r) dt \quad (3.1)$$

et

$$r h(r) = -Q'(r) + 2\pi\rho \int_0^{r_0} (r-t) h(|r-t|) Q(t) dt \quad (3.2)$$

où $Q(r)$ est une fonction telle que

$$\begin{aligned} \text{si } r > r_0 & \quad Q(r) = 0 \\ \text{et si } r < r_0 & \quad Q(r) = - \int_r^{r_0} Q'(t) dt. \end{aligned} \quad (3.3)$$

La relation(3.2) est valable pour tout r positif.

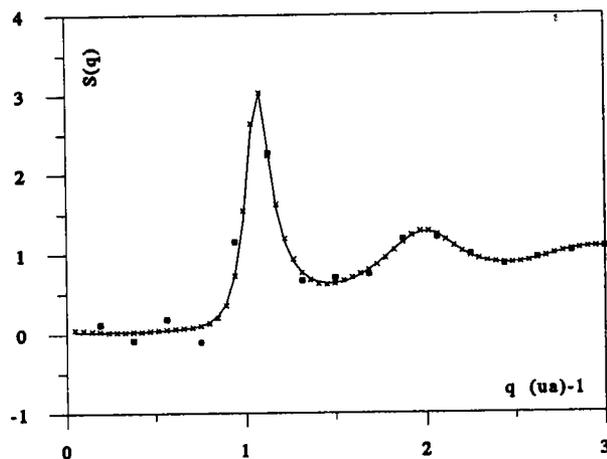


Figure 3.7: Intérêt du prolongement analytique. La courbe pleine représente la fonction optimale, les croix et les carrés respectivement les valeurs obtenues avec et sans prolongement de $g(r)$.

Par autocohérence, et en adjoignant à ces équations la relation de fermeture de Percus-Yevick (2.11), Jolly *et al.* (1976) mirent au point un algorithme qui permet de prolonger analytiquement et sans paramètre ajustable la fonction $g(r)$ et que nous rappelons ci-dessous.

1. On initialise $h(r)$ avec les résultats de dynamique moléculaire pour $r < R_c$ et on pose $h(r) = 0$ au delà de R_c . Il est important de noter que $h(r)$ ne sera jamais modifiée pour $r < R_c$.
2. $Q(r)$ et $Q'(r)$ sont initialisées à zéro.
3. $Q'(r)$ est calculée à l'aide de l'équation (3.2) pour $r < R_c$ et à l'aide de l'équation (3.1) au-delà de R_c .
4. $Q(r)$ est calculée à l'aide de l'équation (3.3).
5. $h(r)$ est déduite de l'équation (3.2) pour $r > R_c$.
6. $c(r)$ est obtenu pour $r > R_c$ à partir de l'équation de Percus-Yevick (2.11) dans laquelle le potentiel non tronqué a été introduit.
7. On reprend le cheminement à l'étape 3 jusqu'à convergence de l'ensemble.

Afin de bien illustrer la nécessité d'un prolongement analytique pour compenser, partiellement au moins, les défauts d'une transformée de Fourier des résultats bruts de DM, nous avons présenté figure (3.7) trois courbes de facteurs de structure obtenus par des méthodes différentes. Connaissant une fonction $g(r)$ sur une plage de valeur de r suffisamment étendue ainsi que le facteur de structure $S(q)$ associé que nous qualifions d'optimal, nous tronquons $g(r)$ et calculons le facteur de structure correspondant soit par transformée

de Fourier de la fonction tronquée, soit en la prolongeant préalablement par l'algorithme que nous venons de décrire. S'il peut s'avérer dans certains cas que le prolongement analytique n'est pas toujours satisfaisant, il surclasse néanmoins grandement la transformée de Fourier de la fonction tronquée et justifie par là même son utilisation. Nous pouvons donc obtenir le facteur de structure $S(q)$ correspondant aux résultats de simulation mais son comportement en q tendant vers 0 n'est pas physique et doit être exclu de toute comparaison avec d'autres résultats. Il n'existe pas à notre connaissance d'algorithme permettant de telles discussions.

Nous pouvons maintenant porter l'analyse sur le facteur de structure.

3.3.2 Comparaison dynamique moléculaire - expérience

Comme pour la fonction de distribution radiale $g(r)$ qui a servi à calculer le facteur de structure $S(q)$, les courbes obtenues par DM (figure 3.8) ne sont pas en excellent accord avec les expériences de Waseda. Et, comme pour $g(r)$, nous allons confronter objectivement ces résultats de DM aux résultats expérimentaux sans porter de jugement de valeur sur ces derniers.

Tout d'abord, à l'exception du comportement non physique de $S^{DM}(q)$ quand q tend vers 0 et que nous n'arrivons pas à évacuer même lorsque la procédure de prolongement analytique est employée, il n'y a pas de différence significative entre les facteurs de structure obtenus avec les deux fonctions diélectriques de VS et IU. C'est pourquoi nous ne présenterons que les résultats obtenus avec la fonction d'écran de IU.

Entre nos résultats de DM et le facteur de structure expérimental, on observe les écarts les plus importants sur le potassium et le rubidium. Pour ces deux éléments, les courbes de $S(q)$ obtenus par DM sont déphasées vers les grandes valeurs de q . Pour Na, le déphasage est moins prononcé et pour Cs, il n'apparaît qu'au niveau du troisième pic de $S(q)$. Pour les quatre éléments les plus lourds, les amplitudes des oscillations des courbes calculées sont sensiblement identiques à celles des courbes expérimentales et les écarts sur les hauteurs du pic principal n'excèdent pas 8%, ce qui est loin de la dispersion de 40% sur l'ensemble des résultats expérimentaux signalée par Singh et Holz (1983).

Le lithium se distingue une fois de plus par l'amplitude du pic principal, par le déphasage du second pic dans le sens opposé de celui qui a été observé pour les autres alcalins et enfin par la mauvaise qualité de l'inversion de $g(r)$ en $S(q)$. Pour le moment, nous attribuons la présence des ondulations au théorème d'échantillonnage. Ayant effectué une étude systématique pour tous les alcalins, il est vraisemblable que la procédure du prolongement analytique de $g(r)$ pour Li devrait être poussée sur un domaine de valeurs de r plus important que pour les autres alcalins. Ce problème sera étudié de manière détaillée un peu plus tard.

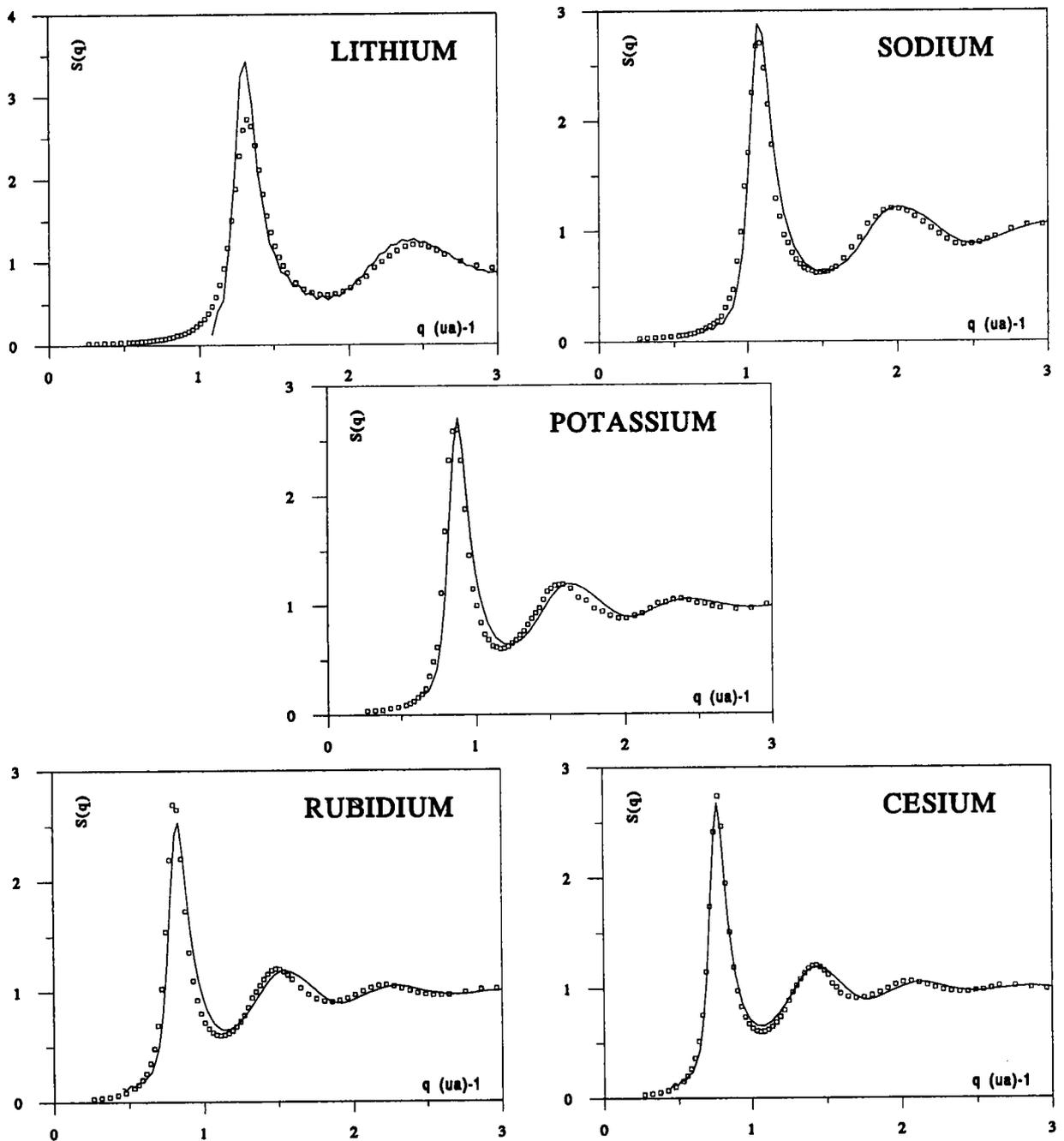


Figure 3.8: Facteurs de structure pour les métaux alcalins : les carrés représentent les données expérimentales d'après Waseda, les courbes pleines les résultats de dynamique moléculaire.

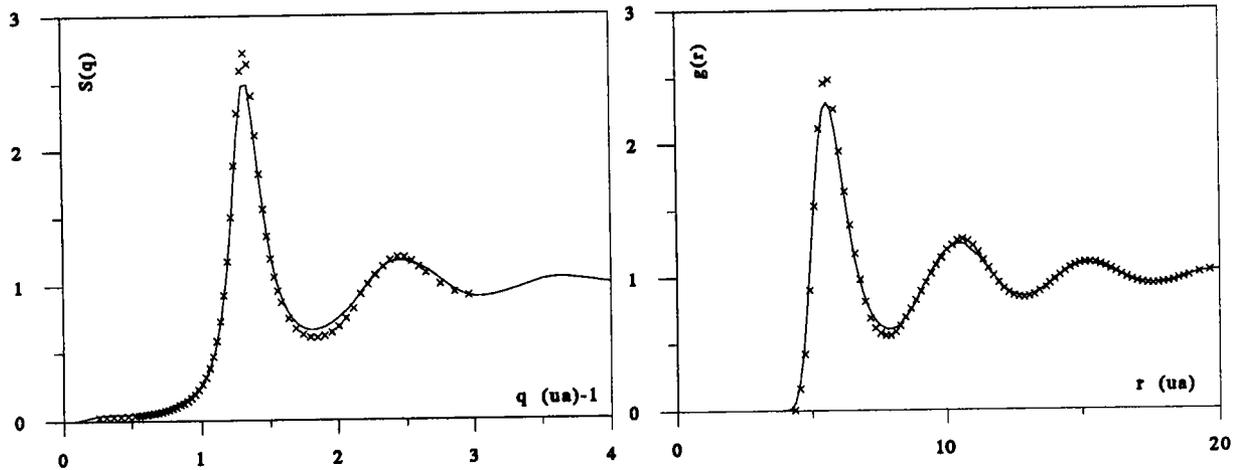


Figure 3.9: Résultats de dynamique moléculaire pour le potentiel de Das et Joarder (1990) pour le lithium. Courbe pleine : résultats de simulation, croix : expérience d'après Waseda (1980).

Excepté les quelques discordances qui viennent d'être examinées, la comparaison de nos résultats de DM avec l'expérience, pour ce qui est du facteur de structure, est globalement satisfaisante et confirme les bonnes qualités du potentiel de Shaw pour les alcalins. Rappelons que tous ces calculs sont effectués sans paramètre ajustable et que l'on peut toujours améliorer les résultats en utilisant un modèle de potentiel qui en possède. C'est ainsi que nous avons opéré un calcul de dynamique moléculaire à l'aide du potentiel de Das et Joarder (1990) spécialement développé pour le lithium. Nous présentons conjointement figure (3.9) les résultats, pour ce potentiel, de $g(r)$ et de $S(q)$ comparés à l'expérience. Avec ce potentiel spécialement développé pour le lithium, on peut noter une amélioration sensible. L'accord n'est cependant pas excellent malgré la présence de paramètres ajustables.

3.3.3 Confrontation des approches théoriques

En suivant maintenant la même démarche que pour la fonction de distribution radiale, nous allons comparer les résultats du facteur de structure obtenus par les méthodes analytiques avec nos résultats de DM. Nous retrouvons sur $S(q)$ une similitude de comportements des méthodes analytiques dans les cas de Na, K, Rb et Cs. Le lithium fait encore exception, et, comme pour $g(r)$, nous présenterons les résultats relatifs aux quatre éléments Na, K, Rb et Cs au travers de l'exemple du rubidium (figure 3.10), le lithium faisant l'objet d'une attention plus particulière (figure 3.11).

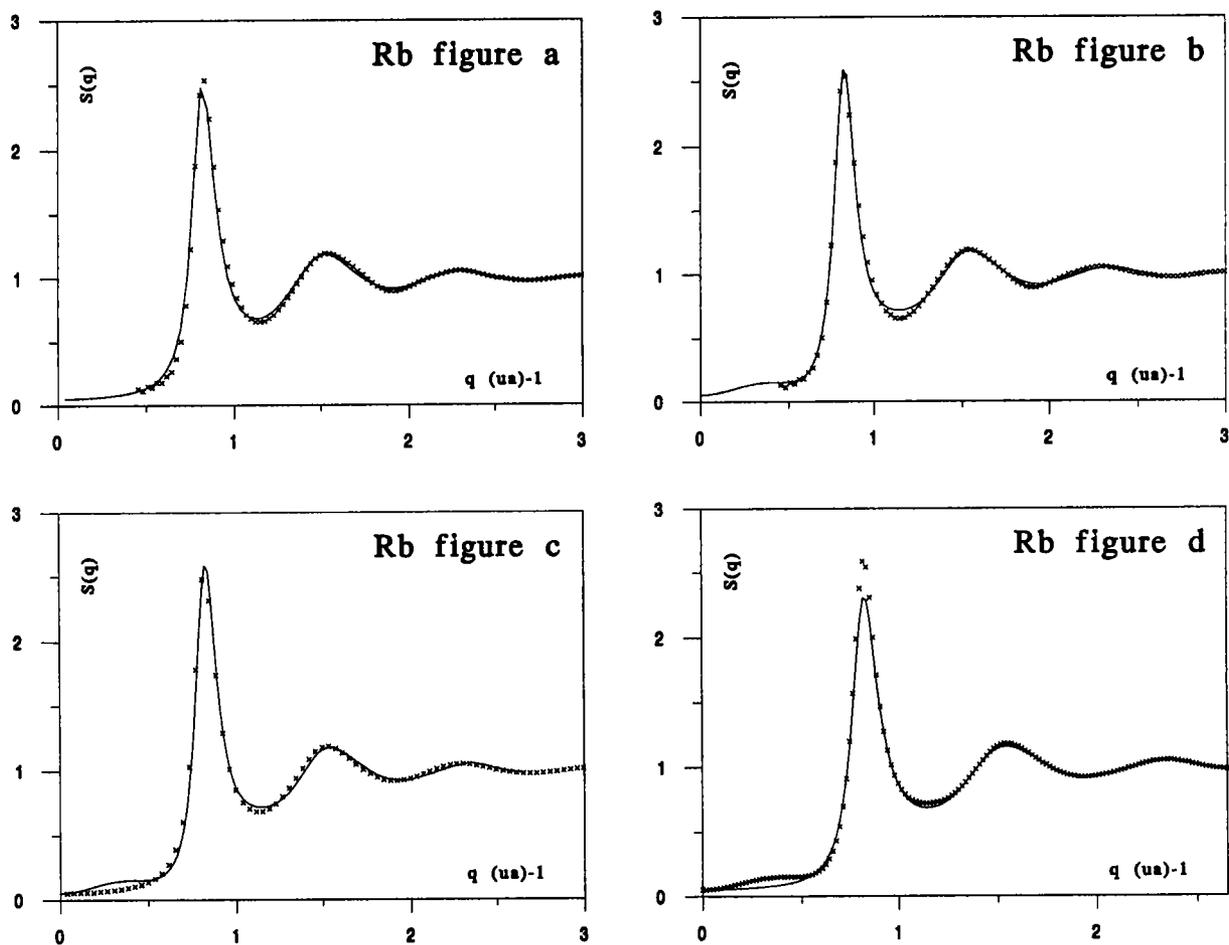


Figure 3.10: Comparaison des facteurs de structure obtenus par les méthodes analytiques pour le rubidium.

- a- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : SMSA.
- b- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : ORPA-WCA.
- c- croix : SMSA; courbe pleine : ORPA-WCA.
- d- croix : ORPA-WCA; courbe pleine : ORPA-JA.

Na - K - Rb - Cs

Pour ces quatre éléments, nous pouvons tout d'abord constater que le meilleur accord avec les résultats de DM est obtenu par les équations intégrales (SMSA) (voir figure 3.10a). Excepté un très léger décalage du pic principal vers les grandes longueurs d'onde, les courbes obtenues par cette méthode sont pratiquement confondues avec celles résultant de la simulation.

Par leur aptitude à reproduire les résultats de DM, viennent ensuite dans l'ordre les approximations ORPA-WCA et ORPA-JA. La première conduit évidemment à l'apparition d'une bosse dans la région des petites valeurs de q , mais également au rehaussement du premier minimum (voir figure 3.10b). L'approximation ORPA-JA quant à elle élimine la bosse qui résulte de l'approximation WCA (cf. paragraphe 2.3.4) mais atténue la hauteur du premier pic de l'ordre de 10% (voir figure 3.10d). Notons qu'il ne s'agit pas d'une réduction de l'amplitude des oscillations mais bien d'un tassement global de la courbe (particulièrement visible dans le cas de Na pour des valeurs de q inférieures à 2 u.a.⁻¹). Les écarts constatés entre ces deux méthodes s'estompent au fur et à mesure qu'on se déplace vers les métaux lourds.

Cas particulier du lithium

Pour Li, aucune méthode analytique ne fournit un réel accord avec le facteur de structure de la DM. La comparaison de SMSA avec les résultats de simulation représentée figure (3.11a) laisse apparaître une augmentation de l'amplitude des oscillations et un déphasage vers les grandes longueurs d'onde. La courbe de $S(q)$ ne présente cependant aucune singularité contrairement à celle obtenue par ORPA-WCA (figure 3.11b). En effet, sur cette dernière, outre la surestimation de la hauteur du pic principal, nous voyons une oscillation parasite entre 0 et 1 u.a.⁻¹ qui n'a aucune signification physique ($S(q)$ devient même négatif), ainsi qu'une déformation inexplicable de la courbe entre le premier et le second pic.

Contrairement aux autres éléments étudiés, il semblerait pour Li que ce soit l'ORPA-JA qui fournisse un meilleur résultat ; le premier maximum et le premier minimum sont certes sous-estimés mais le reste de la courbe est assez bien reproduit avec cette approximation.

Finalement, au très bon accord enregistré pour Na, K, Rb et Cs entre toutes ces méthodes, le lithium oppose un constat d'échec flagrant. Cette situation est très certainement due au potentiel et plus exactement à l'importance de la perturbation que constituent les oscillations de Friedel qui, comme nous l'avons déjà signalé, sont les plus amples pour le lithium avec le potentiel de Shaw. Ceci est conforté par un récent travail de Bretonnet et Jakse (1994) qui ont été capables de reproduire correctement la structure du lithium à partir du potentiel de Das et Joarder, nettement moins profond, et de la

		$S^{SMSA}(0)$	$S^{ORPA}_{WCA}(0)$	$S^{ORPA}_{JA}(0)$	$S^{HNC}(0)$	$S^{exp}(0)$
IU	Li	0.008	0.010	0.008	0.025	0.026
	Na	0.031	0.030	0.029	0.060	0.023
	K	0.043	0.045	0.045	0.087	0.024
	Rb	0.052	0.053	0.053	0.098	0.022
	Cs	0.042	0.046	0.045	0.084	0.024
VS	Li	0.007	0.010	0.008	0.029	0.026
	Na	0.033	0.031	0.030	0.088	0.023
	K	0.049	0.053	0.052	0.159	0.024
	Rb	0.066	0.067	0.067	0.221	0.022
	Cs	0.050	0.055	0.054	0.160	0.024

Tableau 3.4: Valeurs de $S(0)$ par les diverses méthodes envisagées. Les données expérimentales sont celles publiées par Ruppertsberg et Speicher (1976) pour le lithium et par Webber et Stephens (1968) pour les autres.

méthode intégrale HMSA. Leur paramètre de mélange $f_0 = 0.10$ indique clairement que, dans ce cas, HMSA est très proche de SMSA.

3.3.4 Description de $S(0)$ par les méthodes analytiques

Nous ne pourrions pas comparer les méthodes analytiques à la DM sur ce point pour les raisons évoquées antérieurement. Nous pourrions néanmoins les comparer entre elles. Pour ce faire, nous nous appuyerons sur la figure (3.12) qui présente le comportement aux petites valeurs de q du facteur de structure dans le cas de Rb et sur le tableau (3.4) dans lequel sont résumées les valeurs limites de $S(q)$, pour chaque échantillon et chaque méthode, ainsi que les valeurs expérimentales. Nous constatons que l'accord expérience - méthodes analytiques n'est pas obtenu. Ceci était prévisible puisque nous ne disposons d'aucun paramètre ajustable garantissant cet accord.

Mais au-delà de cette comparaison peu significative avec l'expérience puisque ne faisant pas intervenir de résultats de simulation, il est surtout frappant de constater la surprenante concordance entre les valeurs de $S(0)$ obtenues tant par SMSA que par ORPA-WCA ou ORPA-JA. Déjà mentionnée par Kahl (1991) pour l'alliage [K-Cs], cette situation se confirme indiscutablement ici pour toute la série des alcalins. La cause pourrait résider dans

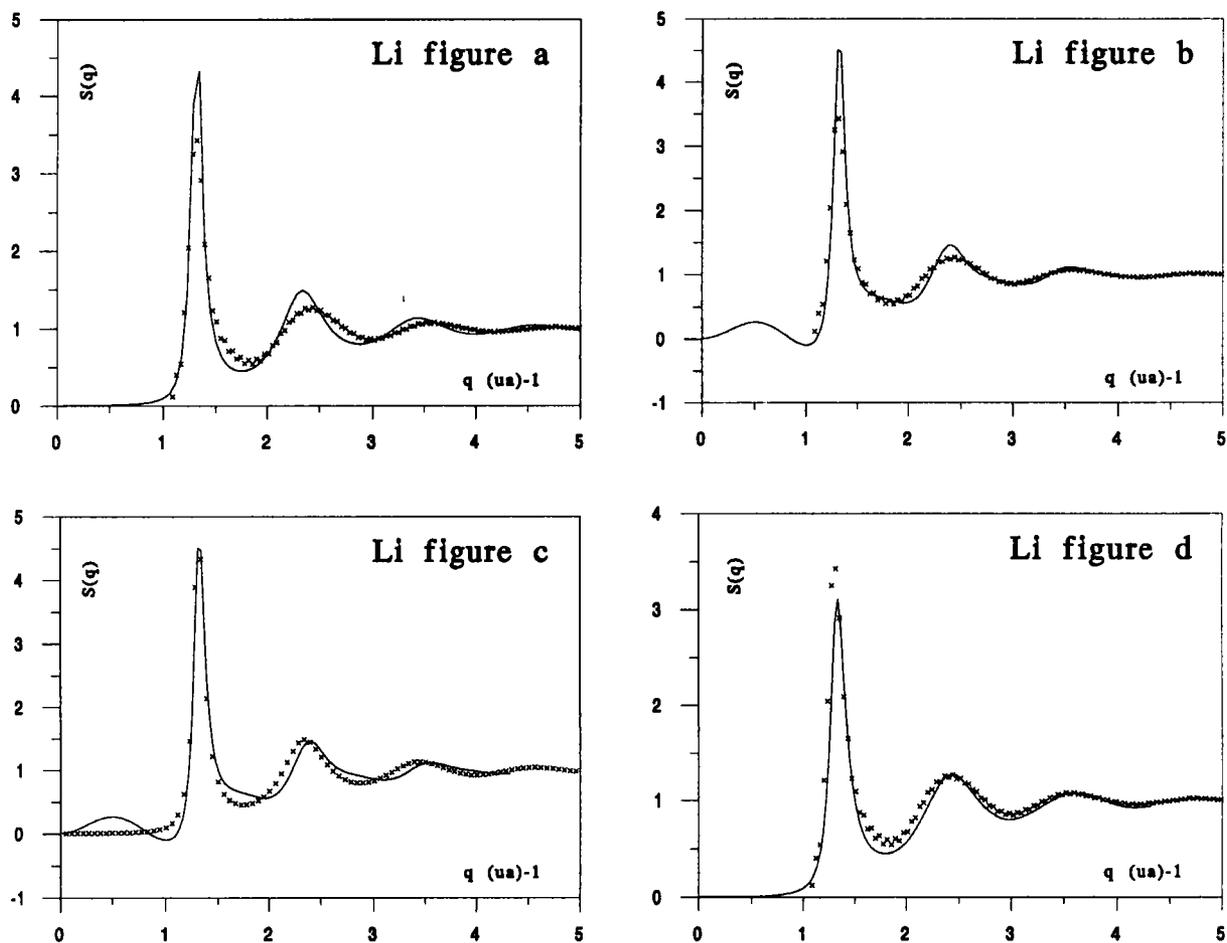


Figure 3.11: Comparaison des facteurs de structure obtenus par les méthodes analytiques pour le lithium.

- a- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : SMSA.
- b- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : ORPA-WCA.
- c- croix : SMSA; courbe pleine : ORPA-WCA.
- d- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : ORPA-JA.

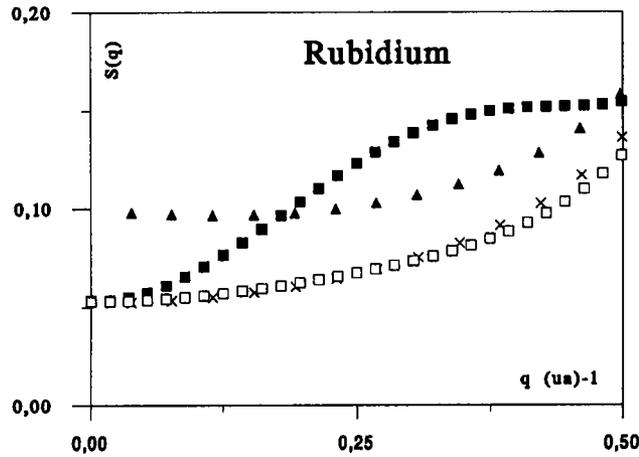


Figure 3.12: Comportement en 0 des facteurs de structure obtenus par diverses méthodes pour le rubidium avec IU. Les croix représentent les résultats obtenus avec SMSA, les carrés pleins avec ORPA-WCA, les carrés vides avec ORPA-JA et les triangles avec HNC.

le fait que les trois méthodes traitent la partie à longue distance du potentiel d'interaction selon la RPA. Or, par transformée de Fourier, le comportement aux grandes valeurs de r se répercute sur les petites valeurs de q . Afin de trancher, il nous a semblé intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus à l'aide d'une approximation traitant de façon différente le comportement du potentiel à longue distance. L'approximation HNC est une de ces méthodes (cf. paragraphe 2.2.2) et ses résultats ont été présentés conjointement avec ceux des méthodes que nous étudions plus particulièrement (tableau 3.4). La différence qui apparaît est très importante et appuie notre hypothèse.

Un autre élément de comparaison confortant notre analyse est la différence systématique qui existe entre les valeurs de $S(0)$ obtenues avec diverses fonctions diélectriques. Bretonnet et Regnaut (1985) signalent que les valeurs de $S(0)$ obtenues avec ORPA-WCA, pour Al et Ga, peuvent varier jusqu'à 40% entre les échantillonnages de IU et de VS. Même dans le cas d'équations intégrales garantissant la cohérence thermodynamique (HMSA, VMHNC), les résultats obtenus avec les deux échantillonnages ne coïncident que si l'ajustement d'un paramètre permet d'y parvenir (cf. Lai *et al.* 1990).

L'écrantage fait donc sentir ses effets principalement sur $S(0)$. Ceci est compréhensible puisqu'il influence le potentiel effectif à longue distance et notamment au niveau des deuxièmes et troisièmes voisins (cf. paragraphe 3.2.1). C'est donc bien le potentiel à grande distance et la façon dont cette partie de l'interaction est traitée qui est responsable du comportement en 0 de $S(q)$ et, au-delà, des propriétés thermodynamiques du fluide.

Conclusion

Dans cette étude, nous avons confronté les résultats obtenus pour la structure des métaux alcalins par différentes méthodes.

Dans un premier temps, nous avons décrit l'interaction entre les particules au sein de ces liquides à l'aide du modèle de potentiel de Shaw. Ce potentiel est de type premier principe, dépendant de l'énergie et non-local. Nous avons pu mesurer pleinement la complexité de la mise en œuvre d'un tel potentiel, mais c'est semble-t-il le prix à payer pour utiliser un modèle dépourvu de paramètre ajustable. Les effets d'échange et corrélation ont été introduits à l'aide des fonctions diélectriques de Vashishta-Singwi et d'Ichimaru-Utsumi.

Puis, au moyen de la dynamique moléculaire et des résultats expérimentaux de Waseda, nous avons pu évaluer la qualité des potentiels effectifs ainsi obtenus. A l'exception du comportement du facteur de structure aux petites valeurs de q , qui nous est actuellement inaccessible à partir de la dynamique moléculaire, les résultats de simulation sont globalement satisfaisants tant pour $g(r)$ que pour $S(q)$. L'accord simulation - expérience n'est jamais parfait, mais, si on tient compte du fait que notre démarche n'utilise aucun paramètre ajustable et que toute expérience présente des incertitudes, nous sommes en droit de penser que le modèle de potentiel de Shaw décrit correctement la structure des alcalins.

Un fait important à relever est l'insensibilité des résultats de simulation par rapport aux deux traitements de l'écrantage utilisés. Une analyse des écarts apportés par les fonctions diélectriques révèle que la structure des métaux liquides (hors $S(0)$) est insensible aux interactions mettant en jeu les seconds et troisièmes voisins. La troncature du potentiel, en dynamique moléculaire, ne nous permet pas d'établir le lien entre la structure et les interactions à très longue distance. Elle dépend donc principalement de l'action des premiers voisins. L'idée de la prédominance de ces forces à courte portée n'est certes pas nouvelle (Ashcroft et Lekner 1966) mais nous pensons bien en détenir ici une preuve indéniable. Les potentiels sont certainement perfectibles et des investigations futures sont envisageables dans cette voie.

Dans un troisième temps, nous avons testé diverses théories de la structure en les comparant aux résultats de simulation. Si on exclut le cas du lithium, la principale con-

clusion qui en ressort est la convergence des résultats de dynamique moléculaire, SMSA et ORPA-WCA bien que ces méthodes soient de conception très différentes. Néanmoins, du fait des défauts inhérents aux méthodes de perturbation qui se retrouvent tantôt sur $g(r)$ (ORPA-JA), tantôt sur $S(q)$ (ORPA-WCA), l'équation SMSA semble être la meilleure des démarches analytiques que nous avons exploitées. Ses aptitudes à la description des composés métalliques sont confirmées pour les cas de Na, K, Rb et Cs.

Le cas particulier du lithium nous oblige cependant à tempérer cet optimisme. Bien que les résultats de dynamique moléculaire, pour le lithium, présentent le même ordre d'accord avec l'expérience que pour les autres alcalins, ne remettant pas en cause la qualité du potentiel, l'équation SMSA et les méthodes de perturbation s'avèrent inadaptées à la description de cet élément. L'échec de ces méthodes analytiques n'est pas clairement élucidé et plusieurs pistes peuvent être évoquées. Sans y répondre catégoriquement, nous avons déjà émis l'hypothèse que l'amplitude de la perturbation constituée par les oscillations de Friedel était trop importante pour les méthodes employées. Cependant, cette explication ne nous satisfait pas pleinement. En effet, à l'instar des résultats de dynamique moléculaire, ceux obtenus par les méthodes analytiques sont insensibles (excepté en $q = 0$) à l'écrantage dont les effets se manifestent principalement sur les oscillations de Friedel du potentiel. De plus, l'approximation ORPA-JA, bien qu'insatisfaisante, ne présente cependant pas de défauts aussi importants que l'approximation ORPA-WCA alors que toutes deux traitent la perturbation de façon identique. La responsabilité exclusive de la RPA dans le traitement des oscillations de Friedel nous semble donc peu plausible.

L'examen des valeurs de $S(0)$ calculées par les différentes méthodes s'est avéré fructueux. Il a mis en évidence les limites de notre algorithme de prolongement analytique de $g(r)$ et de transformée de Fourier des résultats de dynamique moléculaire. De plus, nous avons retrouvé la dépendance bien connue de $S(0)$ vis-à-vis de l'écrantage. Mais, fait beaucoup plus important, la concordance remarquable des résultats de SMSA, ORPA-WCA et ORPA-JA et leur désaccord avec HNC constituent, s'il en était encore besoin, une preuve de l'influence prépondérante des interactions à longue distance sur les grandeurs thermodynamiques. Il semblerait que cette concordance soit le fait de la RPA utilisée par ces méthodes pour traiter les interactions à grande distance.

L'accord sur $S(0)$ avec l'expérience n'était pas une nécessité impérieuse dans notre étude. L'impossibilité actuelle de calculer cette grandeur par dynamique moléculaire stérilise les discussions sur ce point. La possibilité qu'offrent les méthodes de simulation de tester indépendamment potentiel effectif et théorie de la structure, abondamment mise à contribution tout au long de cette étude, nous fait ici cruellement défaut. Il n'est donc pas très risqué de prétendre que le recours à ces méthodes connaîtra une expansion considérable dans les quelques années à venir. Cela ne se fera certes pas en qualité de nouvelle théorie de la matière mais bien en tant que puissant moyen d'investigation, au même titre que les méthodes expérimentales.

Finalement, notre étude offre plusieurs perspectives. Certaines sont d'ordre technique ;

les problèmes de prolongement analytique et de transformée de Fourier des résultats de dynamique moléculaire en sont un aspect important et il sera vraisemblablement nécessaire de les résoudre avec plus de précision. D'autres sont d'ordre plus physique. Les problèmes posés par le lithium au cours de cette étude nous amèneront certainement dans un proche avenir à nous intéresser à cet élément de façon plus approfondie.

Mais au-delà des problèmes mis à jour dans cette étude, le travail que nous avons accompli nous ouvre plusieurs horizons. La confrontation de la dynamique moléculaire avec d'autres équations intégrales (VMHNC, ...) peut s'avérer fort intéressante. De même, l'utilisation voire la mise au point d'autres potentiels pour la description de la structure constitue une voie attrayante. Enfin, l'application aux alliages métalliques liquides est envisageable, en relation avec les activités expérimentales développées dans le laboratoire.

Annexe 1

Cette annexe accompagne le chapitre 3. Elle contient l'ensemble des courbes relatives à Na, K et Cs qui, pour des raisons de clarté, n'avaient pas été présentées simultanément avec les résultats de Li et Rb. Les conclusions qu'on peut en tirer sont identiques à celles que nous avons présentées pour le rubidium et les commentaires faits à son sujet se transposent au cas de ces métaux.

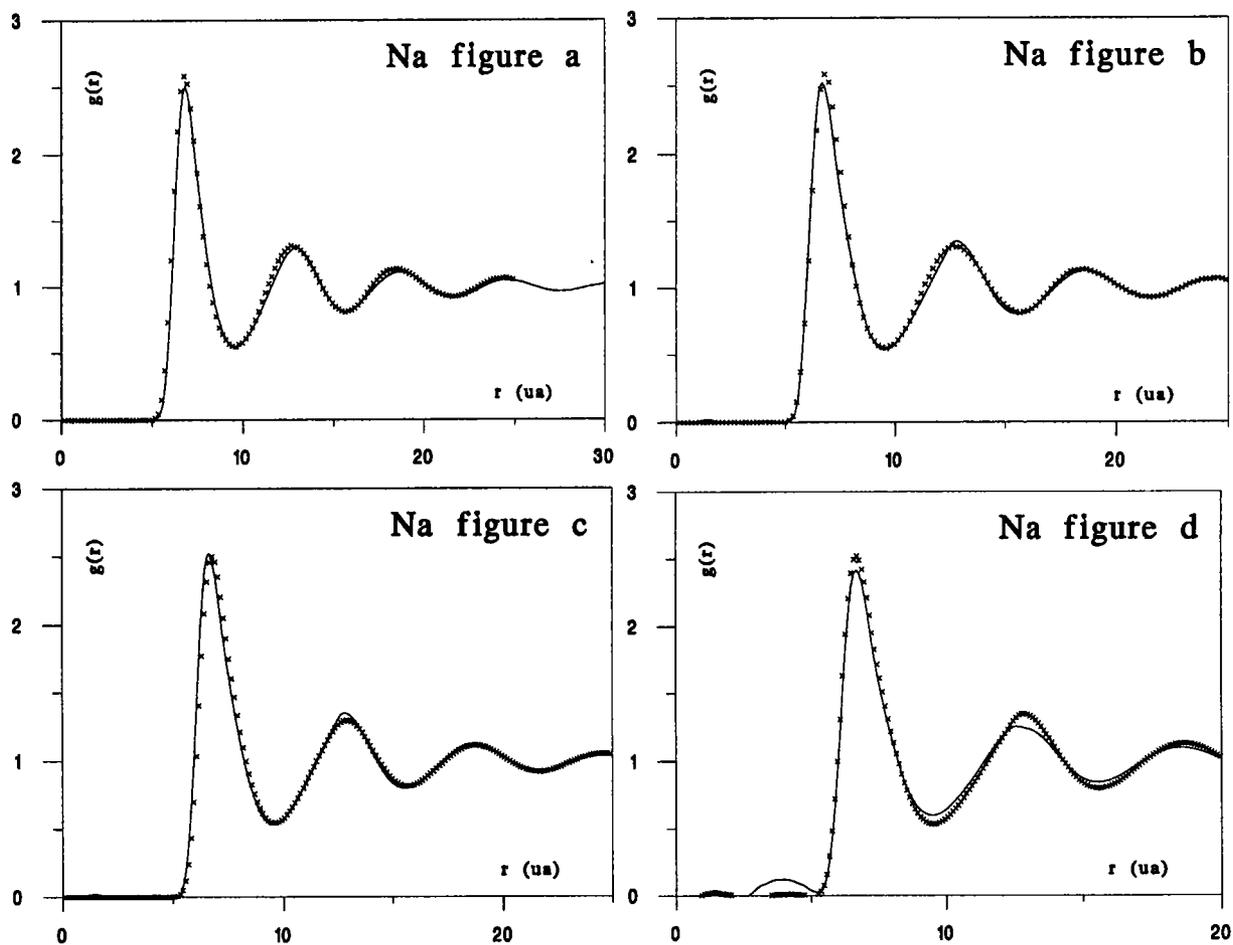


Figure 1: Comparaison des fonctions de distribution de paire obtenues par les méthodes analytiques pour le sodium.

- a- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : SMSA.
- b- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : ORPA-WCA.
- c- croix : SMSA; courbe pleine : ORPA-WCA.
- d- croix : ORPA-WCA; courbe pleine : ORPA-JA.

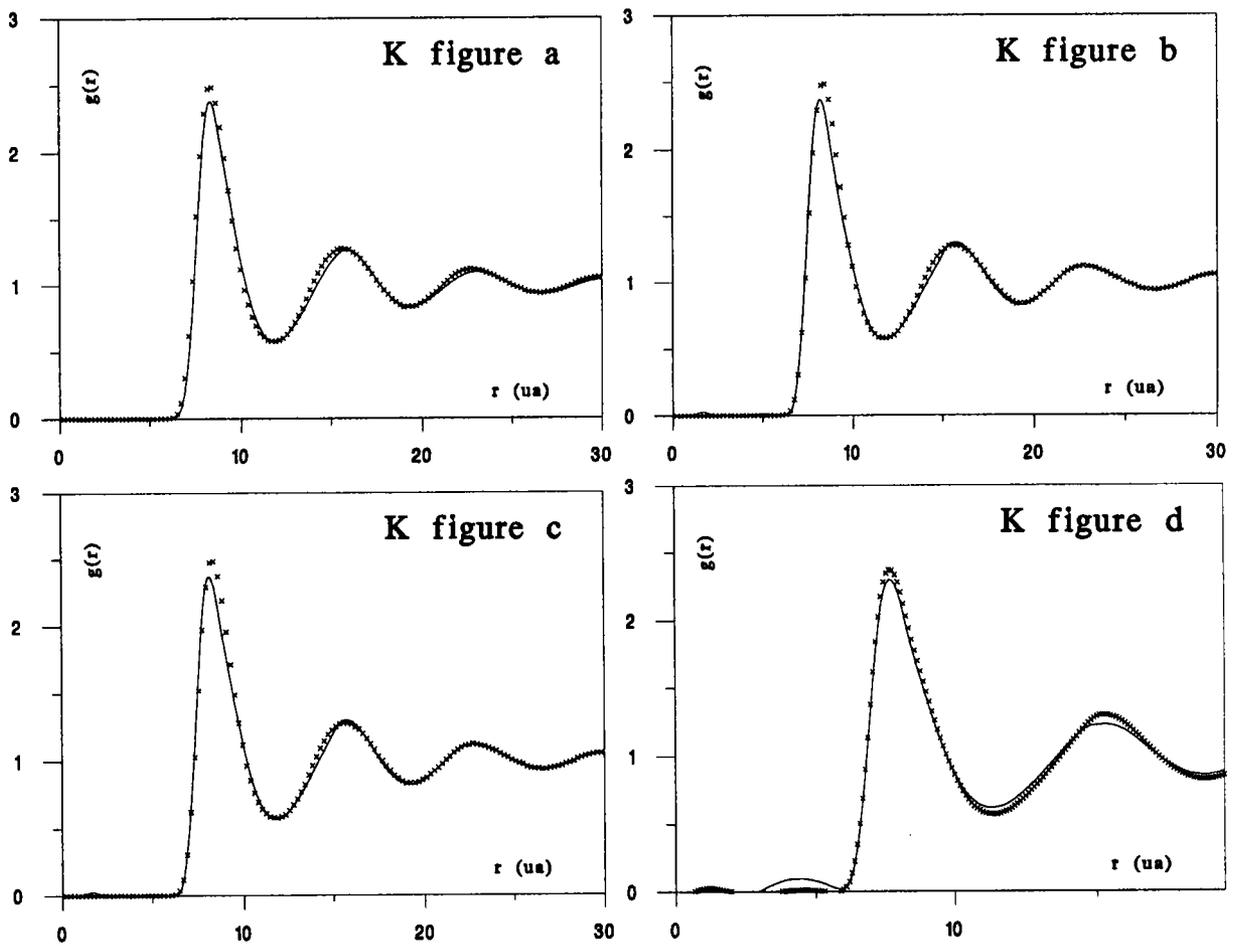


Figure 2: Comparaison des fonctions de distribution de paire obtenues par les méthodes analytiques pour le potassium. Même légende que pour Na.

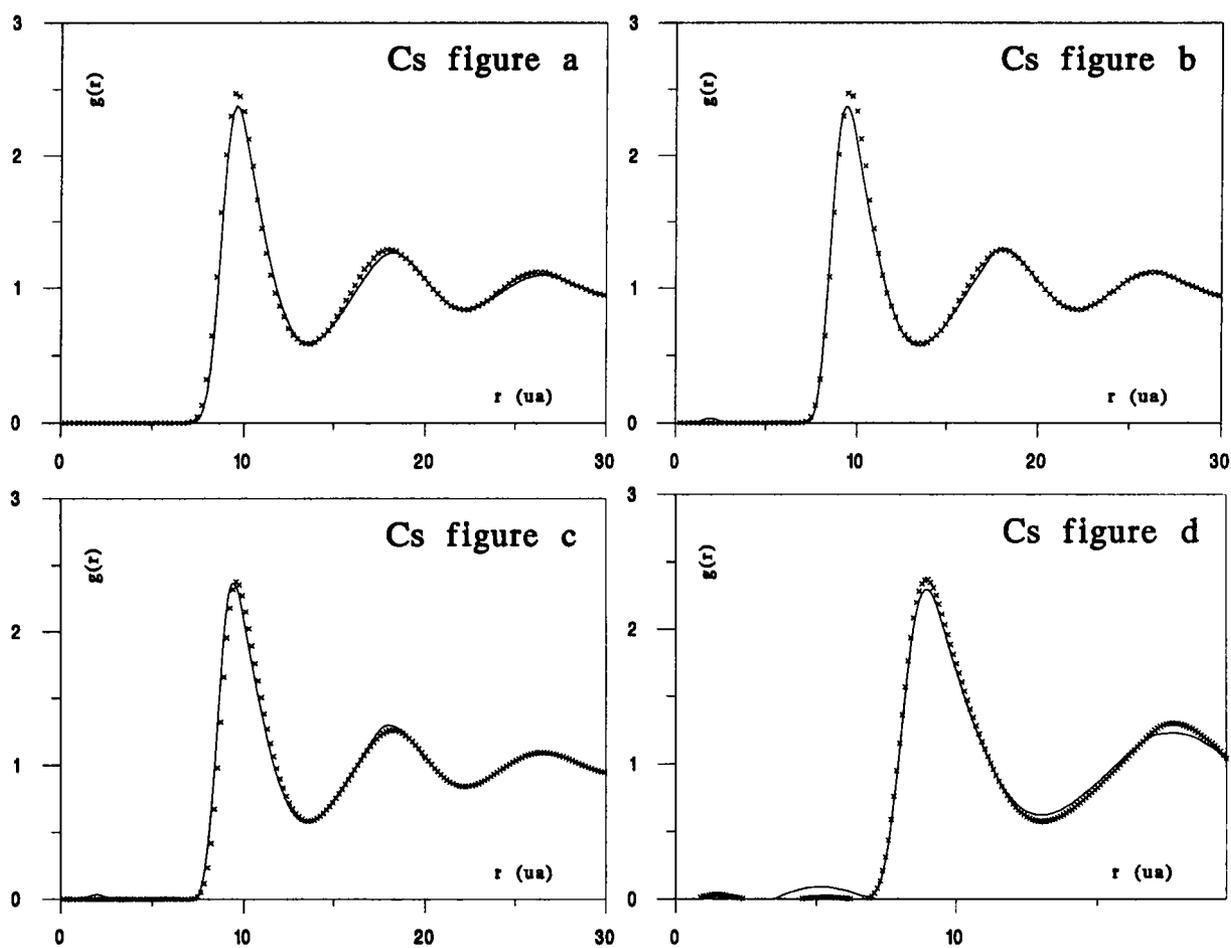


Figure 3: Comparaison des fonctions de distribution de paire obtenues par les méthodes analytiques pour le césium. Même légende que pour Na.

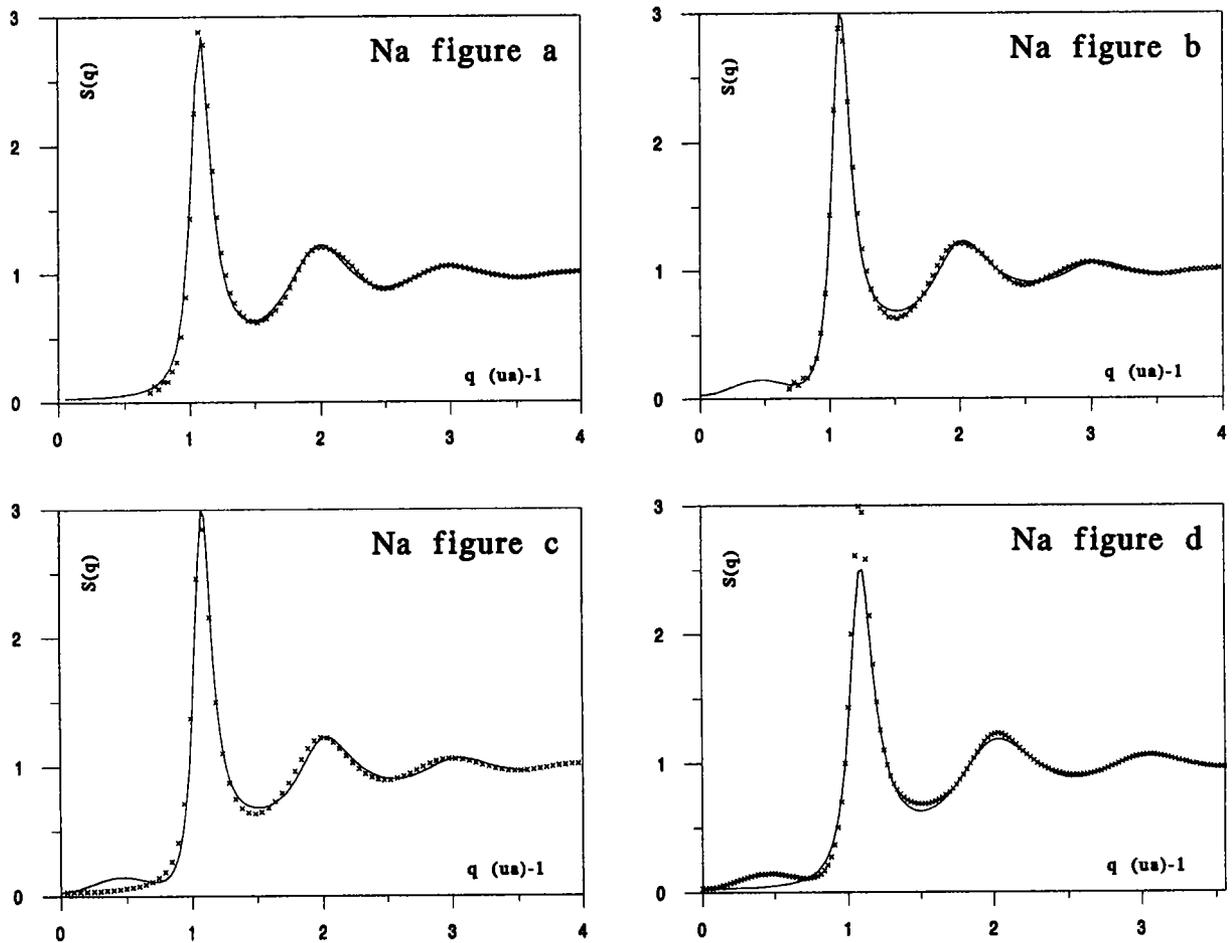


Figure 4: Comparaison des facteurs de structure obtenus par les méthodes analytiques pour le sodium.

- a- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : SMSA.
- b- croix : dynamique moléculaire; courbe pleine : ORPA-WCA.
- c- croix : SMSA; courbe pleine : ORPA-WCA.
- d- croix : ORPA-WCA; courbe pleine : ORPA-JA.

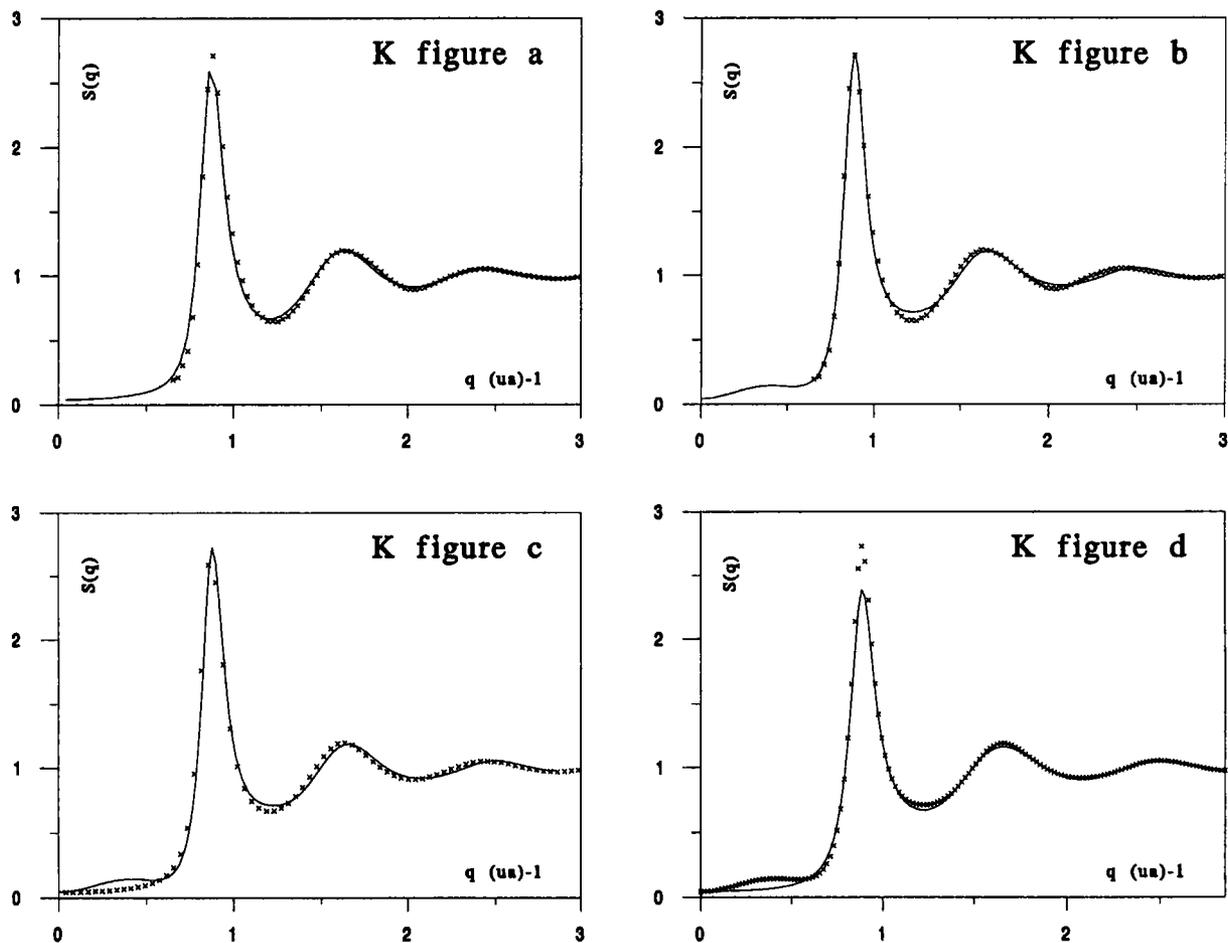


Figure 5: Comparaison des facteurs de structure obtenus par les méthodes analytiques pour le potassium. Même légende que pour Na.

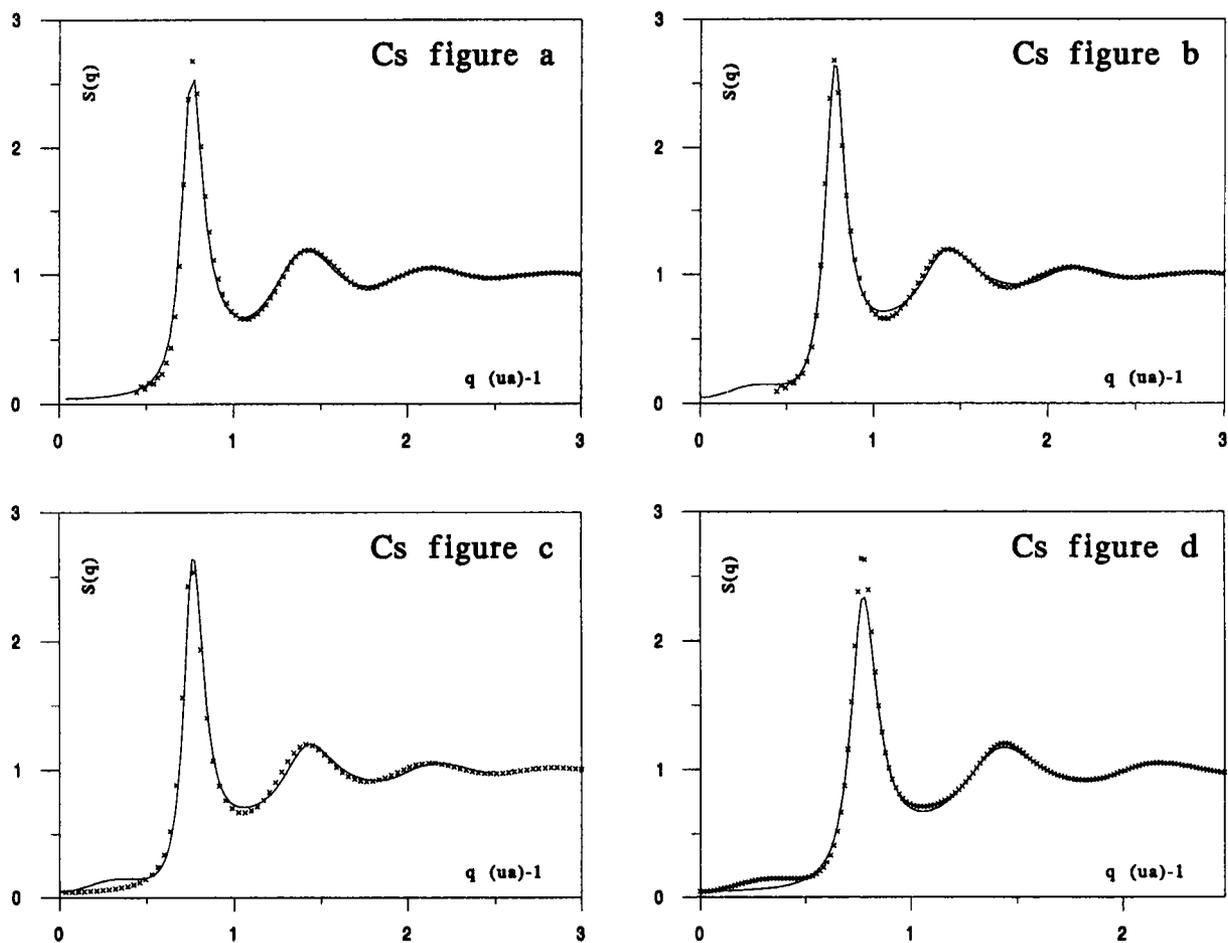


Figure 6: Comparaison des facteurs de structure obtenus par les méthodes analytiques pour le césium. Même légende que pour Na.

Annexe 2

Notre étude a été axée en partie sur l'aptitude du potentiel de Shaw à décrire la structure des métaux alcalins liquides. Le travail que nous présentons ici, accepté pour parution dans *Physics and Chemistry of Liquids*, concerne un tout autre aspect de la physique des métaux liquides. En effet, alors que le reste de cette étude porte sur les propriétés structurales et l'interaction ion - ion au sein du liquide, nous présentons maintenant une application du potentiel de Shaw à la description des propriétés de transport électronique où l'interaction essentielle est celle existant entre électron et ion.

Elle complète également notre étude sur un point plus technique. Dans le cadre du potentiel de Shaw, des corrections de masse effective ont été développées, corrections que nous avons totalement passées sous silence dans le chapitre 1. Le potentiel de Shaw, par sa non-localité et sa dépendance en énergie est un outil complexe à manipuler. L'introduction des masses effectives dont l'utilisation a toujours été limitée au cadre de l'approximation des masses effectives constantes aurait compliqué inutilement le formalisme. En effet, il n'était pas *a priori* évident que ces efforts supplémentaires fussent payés en retour par une amélioration sensible de la description des propriétés de structure. Regnaut et Bretonnet (1985) notent en effet que dans le cas du bismuth, l'introduction des corrections de masses effectives conduit à des potentiels effectifs non-physiques.

EXPERIMENTAL DENSITY OF STATES FOR CALCULATION OF EFFECTIVE MASSES AND RESISTIVITIES OF TRIVALENT LIQUID METALS

J.F. Wax and J.G. Gasser

Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces
Institut de Physique, Université de Metz 57070 METZ, Fr.

Abstract

Experimental density of electronic states (DOS) data are used to evaluate the DOS effective mass. It is compared with the DOS effective masses calculated within the pseudopotential formalism by several authors and by ourself. When they are introduced in a calculation of electrical resistivity of trivalent simple metals (Al, Ga and In), experimental effective masses lead to improvement on the calculated resistivity. Discrepancies between calculated and experimental DOS effective masses are discussed.

1 Introduction

Ziman's formula (Ziman 1961) has been widely used for the calculations of the electrical resistivity of metals and metallic alloys in the liquid state. It is based on the ideal model of the nearly free electrons. This restricts its applicability to metals whose electronic structure is near from this ideal model and explains why many attempts to improve the results obtained using this formula have been reported. The aim of these corrections was to take into account the fact that real metals deviate from this ideal model. The density of electronic states (DOS) $N(E)$ is certainly one of the physical properties that contains the best indications to know how near from the ideal behaviour a metal is. Consequently, it is not surprising that some earlier corrections can be linked to the DOS. Some authors have proposed expressions that allow numerical estimations of these corrections which can be inserted in calculations of the resistivity. On the other hand, increasing reliability of XPS and UPS measurements enables us to obtain experimental values of $N(E)$ and so, an experimental estimation of these corrections. Our aim in this paper is to introduce these experimental corrections in calculations of resistivity and to compare them with those calculated using pseudopotential theory by some other authors and by ourselves. In a first part, we will report on corrections that we have found in literature and we will explain their relations with $N(E)$. In a second part, we will present our calculations of resistivity and how we did correct them. Finally, in a third one, we will discuss our results and present our conclusions and remarks.

2 Earlier corrections

Ziman's formula for the resistivity

$$\rho_Z = \frac{3\pi}{4e^2 \hbar k_F^4 (v_F^{free})^2} \frac{V}{N} \int_0^{2k_F} a(q) |W_{\vec{k}}^0(\vec{q})|^2 q^3 dq$$

ensue from the nearly free electrons model. Assuming that the diffusing potential is a weak and local one (Ziman 1967, Wang and So 1977) allows us at the first order to write the Fermi velocity $v_F = v_F^{free} = \hbar k_F/m$ and to replace the wave function of an electron by a plane wave. This is of course an ideal model and it is not surprising that many authors have developed corrections whose aim was to bring the ideal model closer to the reality that is :

- a wave function different from a plane wave
- an energy $E_{\vec{k}}$ different from $(\hbar^2 k^2)/(2m)$ and consequently a Fermi velocity v_F different from $\hbar k_F/m$.

Analytically, these adaptations were made within the scope of the perturbation theory (Shaw and Smith 1969, So *et al.* 1977, Shaw 1969). It allows to get the pseudo-wave

function $\chi_{\vec{k}}$ and to replace

$$W_{\vec{k}}^0(\vec{q}) = \langle \vec{k} | W | \vec{k} + \vec{q} \rangle$$

by

$$W_{\vec{k}}(\vec{q}) = \langle \chi_{\vec{k}} | W | \chi_{\vec{k}+\vec{q}} \rangle .$$

We can get too the expression of $E_{\vec{k}}$ and thus, we are allowed to replace

$$v_F^{free} = \frac{\hbar k_F}{m}$$

by

$$v_{\vec{k}} = \frac{dE_{\vec{k}}}{\hbar dk} = \frac{\hbar k}{m^*}$$

introducing the density of state effective mass in a liquid that is an isotropic medium (the Fermi surface being spherical)

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2 k}{\frac{dE}{dk}} .$$

The resort to an effective mass became early widespread (Ashcroft 1964, Weaire 1967, 1968, Faber 1972) and we can now write :

$$\rho = \frac{3\pi}{4e^2 \hbar k_F^4 (v_F^{free})^2} \frac{V}{N} \frac{m^{*2}}{m^2} \int_0^{2k_F} a(q) |W_{\vec{k}}(\vec{q})|^2 q^3 dq$$

introducing two corrections, the first one about the form factor and the second one about the Fermi velocity. This conclusion ties up with the one of Wang and So (1977) or of Akinlade *et al.* (1992) who wrote $\rho = (m^*/m m_E)^2 \rho_Z$ where m^* is the DOS effective mass at the Fermi energy and m_E is introduced by the renormalisation of the wave function in the expression of the form factor. This can be teed up too with Shaw's conclusions (Shaw 1969 p. 2365) who recommended the introduction of a correction factor $1/m_E^2$ coming from the modifications in the form factor.

Both corrections can be expressed analytically for each model or pseudopotential and it can be done to different orders in the perturbation development. For local potentials, they only appear at the second order. This supports the idea that the initial formulation of the resistivity is suitable to local and weak potentials. The pseudo-wavefunction $\chi_{\vec{k}}$ being directly depending on the potential used, m_E is analytical in essence and thus, must be calculated analytically. On the other hand, it is not the case for m^* that can be formulated using $N(E)$:

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{2V}{8\pi^3} \int_{s(E)} \frac{dS_k}{|\nabla_{\vec{k}} E_k|} \\ &= \frac{V k^2}{\pi^2 \frac{dE}{dk}} \quad \text{for an isotropic medium.} \end{aligned}$$

So

$$g = \frac{N(E)}{N_{FE}(E)} = \frac{\hbar^2 k}{m \frac{dE_k}{dk}} = \frac{m^*}{m} .$$

This expression explains why m^* is called the "DOS effective mass". Faber (1972 p. 52) deplored that it was experimentally unworkable to measure m^* . But increasing reliability of DOS measurements using XPS and UPS (Indlekofer 1987) allows us now to fill this deficiency. So, having measurements of $N(E)/N_{FE}(E)$ at our disposal, we can get m^*/m . It allows us to compare the calculated corrections with the ones obtained experimentally and to use these latter in the calculations of electrical transport properties.

3 Introduction of experimental corrections

We have chosen to apply our approach to trivalent metals (Al, Ga and In) for the following reasons :

- availability of experimental data
- it enables us to draw trends through the serie
- these metals are quite of nearly free kind according to their DOS curve (see figures 1, 2 and 3) at least the two first.

This last point will be discussed in the third paragraph. The next step was to develop a calculation of the resistivity in which we could insert the correction of density of states. We used Shaw's optimized model of potential :

$$w_0 = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l(E) - r) [A_l(E) - \frac{Z}{r}] P_l$$

for the following reasons :

- it is a first principle one
- analytical corrections such as m_E and m^* had already been developed. We recall that Shaw(1969) introduced three effective masses (m^* , the density of states effective mass, m_E and m_k to deal with the renormalisation of the wave function) to improve the efficiency of the pertubation development on his model potential (Shaw 1968). Interested reader will find helpful formulae in Shaw (1969).

Thus, following Shaw's prescriptions, we calculated the parameters $A_l(E) = Z/A_l(E)$ starting from the spectral terms of each ion. We used Ballentine and Gupta's (1970) formulation of the core-shift to extrapolate them at the Fermi energy of the liquid metal. Dielectric screening was accounted for with the exchange-correlation function of Ichimaru and Utsumi (1981). So, we were able to calculate the form factors, resorting or not to the introduction of m_k , m_E and m^* . Our calculated values of m^* are presented in table 1 together with those we've found in the literature and those experimental coming from Indlekofer (1987). With the help of Waseda's experimental structure factors (1980), we calculated the resistivities incorporating the different kinds of corrections. These results,

Element	$(m^*/m)^a$	$(m^*/m)^b$	$(m^*/m)^c$	$(m^*/m)^d$	$(m^*/m)_{exp} = (N(E_F)/N_{fe}(E_F))^e$
Al	1.016	1.04	1.045	1.032	1.119
Ga	0.938	—	—	0.981	1.047
In	0.865	0.89	0.933	0.935	1.129

Table 1: Values of m^*/m .

a- Wang *et al.* (1977)

b- Shaw and Smith (1969)

c- Shaw (1969)

d- our results with Shaw's potential

e- Indlekofer (1987).

compared with experimental values, are presented in table 2. Notations are explained in the caption. We would like to point out more especially that the corrections of the form factors were made using Shaw's expressions of m_k and m_E and that the DOS corrections were done using only Indlekofer's experimental data for $N(E_F)$.

4 Discussion and conclusion

Our approach is original in that sense that experimental data are used to estimate a correction factor applied to a calculated resistivity but the form of this factor is not new. By the way, there has been controversy about corrections of that kind. So, we'll begin this discussion by justifying our approach. We would first like to point out the difference that exists between normal liquid metals and compounds characterized by localized electronic states (this explanation was suggested by Mott (1966) to explain properties of liquid mercury). For this latter case it is commonly accepted that $\rho \propto 1/g^2$. On the other hand a quarrel did divide for a long time people as Faber and Ziman (1965) who believed that $\rho \propto g^2$ and people pretending that DOS effects on resistivity did cancel for weak scattering systems. A clarification has been brought about this problem by Van Oosten and Geertsma (1985). Their calculations have shown that in the case of metals not presenting localization phenomena ($g \in [0.7; 1.35]$) and as typically of nearly free kind as sodium we can write

$$\rho_{KG} = g^2 \times \rho_Z$$

where ρ_{KG} means the resistivity calculated using Kubo's (1956) and Greenwood's (1958) formula. They did not apply their calculations to metals we are concerned by.

Element	ρ_Z	ρ_E	$(m^*/m)^2$	ρ_Z^*	ρ_E^*	ρ_{exp}
Al (670°C)	16.02	14.95	1.252	20.05	18.71	24.50 ^a
Ga (35°C)	19.89	18.10	1.097	21.82	19.85	25.98 ^b
In (200°C)	22.39	20.11	1.276	28.57	25.66	33.45 ^c

Table 2: Calculated resistivities (in $\mu.\Omega.cm$) with different corrections: ρ_Z is calculated using pure Ziman's formula; ρ_E is obtained by correcting the form factor from renormalization of the pseudo wavefunction; ρ^* means that the experimental DOS correction has been applied. ρ_{exp} are experimental values from

- a- Mayoufi M. (1985)
- b- Anno L. (1985)
- c- Gasser J.G. (1982).

This clarification being brought, let's now have a look at our results. We can first notice that correcting the calculated resistivities for renormalization yields results that are worse. We recall that this correction is analytical in essence and we will return to that point a few lines later. Secondly, it can be noticed (see table 1) that the calculated values of m^*/m and experimental ones disagree. We would have liked to know the uncertainties on the DOS measurements but they were not published. Whatever they are, we point out that experimental corrections always improve the results. So we can question about the validity of calculated m^* . It could be argued that this is because of the choice of the potential, but then we would have to recall that the values of Wang *et al.* (1977) were obtained with a different kind of potential (EIMP) and that they are not exceptions to the rule. It should be thought too that it is because of Ziman's formula, but this would be as reversing the problem: aren't they the corrections that are supposed to improve the deficiencies of the formula and not the opposite? So, it might rather be the resort to the perturbation theory that is not quite legitimate. Indeed the more the experimental DOS curve deviates from the free electrons one (see figures 1, 2 and 3), the bigger are the deviations between calculated and experimental m^* :

- in Al case both are greater than one but calculated values are not large enough.
- in Ga case whose DOS curve deviates a bit more, calculated values are lower than one, while experimental one is larger but the absolute difference remains small.
- in In case whose DOS curve presents a singular kink, conclusions are the same as for Ga but absolute differences become important.

This statement would have to be explored farther in the light of other facts but we close

the discussion here.

Whatever are the reasons, our calculations confirm Van Oosten's and Geertsma's conclusions by improving the resistivity calculations. Experimental measurements of $N(E)$ allow an estimation of DOS corrections. These are not the only one that are reported in the literature. According to Leavens *et al.* (1981), they can for instance be mixed with the finite mean free path correction introduced by Ferraz and March (1979).

To conclude, we would like to point out that experimentally estimating m^* leads to good results improving the calculated resistivities for trivalent metals. It seems to be applicable to more numerous metals than classical analytical estimations whose applications field seems to be restricted to authentic nearly free electrons like metals. Our approach might be extended to the calculation of other properties such as magnetic susceptibility within which the DOS partially enters.

Acknowledgement

We would like to thank Prof. J.-L. Bretonnet for providing us explanations about calculations with Shaw's potential.

References:

- Akinlade O. Hussain L.A. and Matthew F. 1992 *phys. stat. sol. (b)* **169** 151
Anno L. 1985 Mém. Ing. CNAM Univ. Metz (FRANCE)
Ashcroft N W 1964 *PhD Thesis* University of Cambridge
Ballentine L E and Gupta O P 1970 *Can. J. Phys.* **49** 1549
Faber T E 1972 *Theory of Liquid Metals* (Cambridge University Press)
Faber T.E. and Ziman J.M. 1965 *Phil. Mag.* **11** 153
Ferraz A. and March N.H. 1979 *Phys. Chem. Liq.* **8** 271
Gasser J.G. 1982 *Thèse d'Etat* Univ. Metz (FRANCE)
Greenwood D.A. 1958 *Proc. Phys. Soc.* **71** 585
Ichimaru S and Utsumi K 1981 *Phys. Rev. B* **24** 7385
Indlekofer G 1987 *PhD Thesis* Basel
Kubo R. 1956 *Can. J. Phys.* **34** 1274
Leavens C.R. MacDonald A.H. Taylor R. Ferraz A. and March N.H. 1981 *Phys. Chem. Liq.* **11** 115
Mayoufi M. 1985 Thesis Univ. Metz (FRANCE)
Mott N.F. 1966 *Phil. Mag.* **13** 989
Shaw R W 1968 *Phys. Rev.* **174** 769
Shaw R W 1969 *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **2** 2350
Shaw R W and Smith N V 1969 *Phys. Rev.* **178** 985
So C B, Takegahara K and Wang S 1977 *J. Phys. F: Met. Phys.* **7** 1453
Van Oosten A.B. and Geertsma W. 1985 *Physica* **133B** 55
Wang S and So C B 1977 *J. Phys. F: Met. Phys.* **7** 1439
Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGrawHill, N.Y.)
Weaire D 1967 *Proc. Phys. Soc.* **92** 956
Weaire D 1968 *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1** 210
Ziman J M 1961 *Phil. Mag.* **6** 1013
Ziman J M 1967 *The Properties of Liquid Metals* (Taylor and Francis, London)

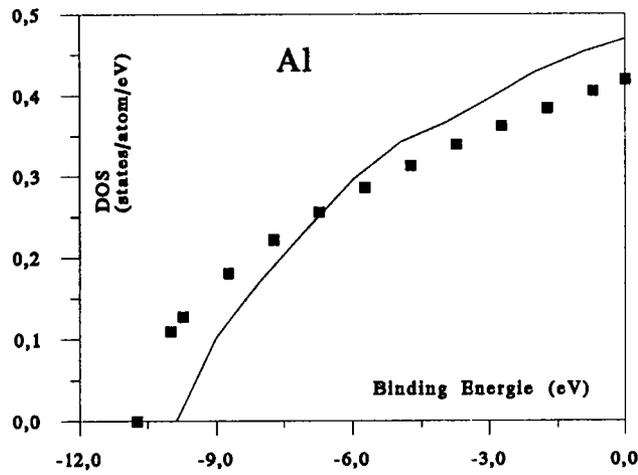


Figure 1: DOS curves for aluminium: full line: experimental data from Indlekofer (1987) squares: free electrons model at the same temperature.

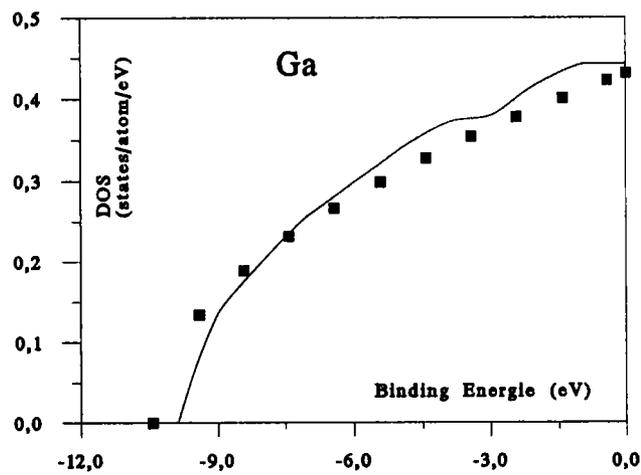


Figure 2: DOS curves for gallium. For explanations, see aluminium.

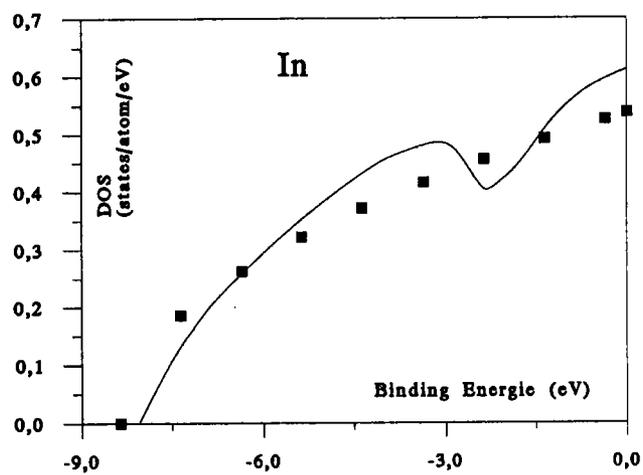


Figure 3: DOS curves for indium. For explanations, see aluminium.

Bibliographie

- Abarenkov I. et Heine V. (1965) *Phil. Mag.* **12** 529
- Abramowitz M. et Stegun I.A. (1972) *Handbook of Mathematical Functions* Dover Publications New-York
- Alder B.J. et Wainwright T.E. (1957) *J. Chem. Phys.* **27** 1208
- Allen M.P. et Tildesley D.J. (1987) *Computer Simulation of Liquids* Clarendon Press Oxford New-York
- Andersen H.C. et Chandler D. (1971) *J. Chem. Phys.* **55** 1497
- Andersen H.C., Chandler H.C. et Weeks J.D. (1972) *J. Chem. Phys.* **56** 3812
- Animalu A.O.E. (1965) *Phil. Mag.* **11** 379
- Animalu A.O.E. et Heine V. (1965) *Phil. Mag.* **12** 1249
- Ashcroft N.W. (1966) *Phys. Lett.* **23** 48
- Ashcroft N.W. et Lekner J. (1966) *Phys. Rev.* **145** 83
- Austin, B.J. Heine V. et Sham L.J. (1962) *Phys. Rev.* **127** 276
- Bachelet G.B., Hamann D.R. et Schlüter M. (1982) *Phys.Rev. B* **26** 4199
- Ballentine L.E. et Gupta O.P. (1971) *Can. J. Phys.* **49** 1549
- Barker J.A. et Henderson D. (1967) *J. Chem. Phys.* **47** 2856
- Barker J.A. et Henderson D. (1976) *Rev. Mod. Phys.* **48** 587
- Baxter R.J. (1968) *Aust. J. Phys.* **21** 563
- Baxter R.J. (1970) *J. Chem. Phys.* **52** 4559
- Bogoliubov N.N. (1946) *J.Phys. U.R.S.S.* **10** 257
traduit dans *Studies in Statistical Mechanics volume 1* éd. J. de Boer et G.E. Uhlenbeck, North-Holland Amsterdam
- Born M. et Green H.S. (1947) *Proc. R. Soc. Londres* **A191** 168
- Bretonnet J.L. et Jakse N. (1994) *Phys. Rev. B* sous presse
- Bretonnet J.L. et Regnaut C. (1984) *J. Non Cryst. Phys.* **61-62** 147
- Bretonnet J.L. et Regnaut C. (1985) *Phys. Rev. B* **31** 5071
- Bretonnet J.L. et Silbert M. (1991) *Phys. Chem. Liq.* **24** 169
- Chandler D. et Weeks J.D. (1970) *Phys. Rev. Lett.* **25** 149
- Chihara J. (1973) *Progr. Theor. Phys.* **50** 409

- Cohen M.H. (1962) *J. Phys. Radium (Paris)* **23** 643
- Cohen M.H. et Heine V. (1961) *Phys. Rev.* **122** 1821
- Cowley E.R. (1976) *Can. J. Phys.* **54** 2348
- Crawley A.F. (1974) *Int. Met. Rev.* **19** 32
- Das T. et Joarder R.N. (1990) *J. Non Cryst. Sol.* **117-118** 583
- Do Phuong L. (1993) *Thèse* I.N.P. Grenoble
- Gear C.W. (1967) *Math. Comput.* **21** 146
- Gear C.W. (1971) *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ
- Gillan M.J. (1979) *Mol. Phys.* **38** 1781
- Gonzalez L.E., Gonzalez D.J. et Hoshino K. (1993a) *J. Phys. Cond. Mat.* **5** 9261
- Gonzalez L.E., Gonzalez D.J. et Silbert M. (1991) *Physica B* **168** 39
- Gonzalez L.E., Gonzalez D.J., Silbert M. et Alonso J.A. (1993b) *J. Phys. Cond. Mat.* **5** 4283
- Gonzalez Miranda J.M. et Torra V. (1983) *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** 281
- Hansen J.P. et Mac Donald I.R. (1975) *Phys. Rev.* **11** 2111
- Harrison W.A. (1966) *Pseudopotentials in the Theory of Metals* Benjamin New-York
- Heermann D.W. (1990) *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics* 2ème éd. Springer Verlag Berlin
- Heine V. et Abarenkov I. (1964) *Phil. Mag.* **9** 451
- Heine V. et Weaire D. (1970) *Solid State Phys.* **24** 250
- Henderson D. et Grundke E.W. (1975) *J. Chem. Phys.* **63** 601
- Herman F. et Skilman S. (1963) *Atomic Structure Calculations* Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs New Jersey
- Hohenberg P. et Kohn W. (1964) *Phys. Rev.* **136** B864
- Hoshino K., Leung C.H., McLaughlin I.L., Rahman S.M.M. et Young W.H. (1987) *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** 787
- Hoshino K. et Young W.H. (1986) *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** 1659
- Hutchinson P. et Conkie W.R. (1971) *Mol. Phys.* **21** 881
- Ichimaru S. et Utsumi K. (1981) *Phys. Rev. B* **24** 7385
- Jacobs R.E. et Andersen H.C. (1975) *Chem. Phys.* **10** 73
- Jakse N. (1993) *Thèse* Univ. Metz
- Jakse N. et Bretonnet J.L. (1993) *J. Non Cryst. Sol.* **156-158** 149
- Jolly D.L., Freasier B.C. et Bearman R.J. (1976) *Chem. Phys.* **15** 237
- Kahl G. (1991) *Phys. Rev. A* **43** 822
- Kahl G. et Hafner J. (1984) *Phys. Rev. A* **29** 3310

- Khajil T.M.A. et Tomak M. (1988) *Phys. Rev. A* **37** 4377
- Kirkwood J.G. (1935) *J. Chem. Phys.* **3** 300
- Kittel C. (1956) *Introduction to Solid State Physics* 2ème éd. Wiley New-York
- Kohn W. et Sham L.J. (1965) *Phys. Rev.* **140** A1133
- Labik S., Malijevisky A. et Vonka P. (1985) *Mol. Phys.* **56** 709
- Lado F. (1967) *J. Chem. Phys.* **47** 4828
- Lado F. (1973) *Phys. Rev. A* **8** 2548
- Lai S.K., Li W. et Tosi M.P. (1990) *Phys. Rev. A* **42** 7289
- Lebowitz J.L. et Percus J.K. (1966) *Phys. Rev.* **144** 251
- Madden W.G. et Rice S.A. (1980) *J. Chem. Phys.* **72** 4208
- Matsuda N., Mori H., Hoshino K. et Watabe M. (1991) *J. Phys. Cond. Mat.* **3** 827
- Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N. et Teller E. (1953) *J. Chem. Phys.* **21** 1087
- Moore C.E. (1949, 1952, 1958) *Atomic Energy Levels* National Bureau of Standards
- Nozières P. et Pines D. (1958) *Phys. Rev.* **111** 442
- Ornstein L.S. et Zernicke F. (1914) *Proc. K. Akad. Wet.* **A17** 793
- Percus J.K. et Yevick G.J. (1958) *Phys. Rev.* **110** 1
- Phillips J.C. et Kleiman L. (1959) *Phys. Rev.* **116** 287
- Pynn R. (1972) *Phys. Rev. B* **5** 4826
- Rahman A. (1964) *Phys. Rev.* **136** A405
- Ranganathan S. et Pathak K.N. (1994) *J. Phys. Cond. Mat.* **6** 1309
- Regnaut C. (1981) *Thèse de Doctorat d'Etat* Univ. Paris VI
- Regnaut C. et Bretonnet J.L. (1985) *J. Phys. Colloque* **46** C8-669
- Regnaut C. et Bretonnet J.L. (1988) *Phys. Rev. B* **38** 10922
- Rogers F.J. et Young D.A. (1984) *Phys. Rev. A* **30** 999
- Rosenfeld Y. et Ashcroft N.W. (1979) *Phys. Rev. A* **20** 1208
- Rowlinson J.S. (1965) *Mol. Phys.* **9** 217
- Ruppersberg H. et Speicher W. (1976) *Z. Naturf.* **31a** 47
- Seitz F. (1949) *Théorie Moderne des Solides* éd. Masson et Cie
- Shaw R.W. (1968a) *PhD Thesis* Stanford University
- Shaw R.W. (1968b) *Phys. Rev.* **174** 769
- Shaw R.W. (1969) *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **2** 2350
- Shaw R.W. (1970) *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **3** 1140
- Shaw R.W. et Harrison W.A. (1967) *Phys. Rev.* **163** 604
- Singh H.B. et Holz A. (1983) *Phys. Rev. A* **28** 1108

- Stroud D. et Ashcroft N.W. (1972) *Phys. Rev. B* **5** 371
- Tanaka M. (1980) *J. Phys. F: Met. Phys.* **10** 2581
- Thiele E. (1963) *J. Chem. Phys.* **39** 474
- Vashishta P. et Singwi K.S. (1972) *Phys. Rev. B* **6** 875
- Verlet L. (1968) *Phys. Rev.* **165** 201
- Verlet L. et Levesque D. (1967) *Physica* **36** 254
- Verlet L. et Weis J.J. (1972) *Phys. Rev. A* **5** 939
- Waseda Y. (1980) *The Structure of Non Crystalline Materials* McGrawHill New-York
- Wax J.F. et Gasser J.G. (1994) *Phys. Chem. Liq.* sous presse
- Weeks J.D., Chandler D et Andersen H.C. (1971) *J. Chem. Phys.* **54** 5237
- Webber G.M.B. et Stephens R.W.B. (1968) *Physical Acoustics 4b* éd. Mason W.P. Academic Press, New-York
- Wertheim M.S. (1963) *Phys. Rev. Lett.* **10** 321
- Yvon J. (1935) *Actualités Scientifiques et Industrielles n°203* éd. Herman et Cie Paris
- Zerah G. (1985) *J. Comput. Phys.* **61** 280
- Zerah G. et Hansen J.P. (1986) *J. Chem. Phys.* **84** 2336
- Ziman J.M. (1961) *Phil. Mag.* **6** 1013
- Zwanzig R.W. (1954) *J. Chem. Phys.* **22** 1420

Résumé

La physique de la structure des métaux liquides est riche à double titre, d'abord par la diversité des potentiels qui permettent de décrire l'interaction entre les particules, ensuite par celle des méthodes employées pour déduire la structure du potentiel effectif. Au travers du cas des métaux alcalins et tout en attribuant un rôle central aux résultats de dynamique moléculaire (DM), cette étude s'articule autour de deux axes principaux.

Le premier discute de la qualité du potentiel mis en œuvre par comparaison des résultats expérimentaux et de DM. Nous utilisons le potentiel de Shaw et les fonctions diélectriques de Vashishta-Singwi et d'Ichimaru-Utsumi. L'étude révèle que ce potentiel de type premier principe décrit correctement la structure de tous les alcalins, lithium y compris. L'insensibilité des résultats de DM par rapport à la fonction diélectrique confirme l'influence prédominante des forces à courte portée sur la structure.

Le second axe de l'étude est une évaluation des propriétés structurales par différentes méthodes semi-analytiques. Par comparaison avec les résultats de DM, les aptitudes des schémas perturbatifs (ORPA-WCA, ORPA-JA) et des méthodes intégrales (SMSA) sont examinées. Sur Na, K, Rb et Cs, toutes ces méthodes approchent honorablement les résultats de simulation. L'équation SMSA ne possède cependant pas les défauts inhérents aux méthodes de perturbations thermodynamiques. Le cas du lithium, qu'aucune de ces méthodes analytiques ne décrit correctement avec le potentiel employé, n'est pas élucidé. L'influence de l'écrantage sur la valeur de $S(0)$ est confirmée et il apparaît que la nature du traitement des interactions à longue distance détermine sa valeur.

Mots clés : structure - métaux liquides - alcalins - dynamique moléculaire - perturbations thermodynamiques - équations intégrales - potentiel de Shaw.

Abstract

Physics of the structure of liquid metals boasts about a double diversity. Firstly, numerous potentials exist to describe the interactions between particles. Secondly, a large number of approaches have been proposed to deduce the structure from the effective potential. In this work, we study the structure of liquid alkali metals. It is developed around two main ideas, attributing a central role to molecular dynamics results.

In a first part, the quality of the potential implemented is discussed through a comparison between experimental and simulation results. We used Shaw's model potential and both the Vashishta-Singwi and the Ichimaru-Utsumi local field corrections. It appears that this *ab initio* potential describes correctly the structure of each alkali metal, including lithium. Molecular dynamic's results seem quite insensitive to the choice of the dielectric function. This confirms the predominant role played by short range forces in determining the structure.

The second idea, this study is built on, is an evaluation of different methods available for the description of the structure. By comparison with molecular dynamics, qualities and defaults of both perturbation schemes (ORPA-WCA, ORPA-JA) and integral equations (SMSA) are discussed. In the cases of Na, K, Rb and Cs, these methods produce results near simulation ones. However, the SMSA equation does not show the characteristic drawbacks of perturbation methods. Lithium is particular since any of these analytical methods achieves in matching, even approximately, simulation results. The reasons are not clearly understood. Screening influences $S(0)$ and we underline that its value depends on the way long range interactions are taken into account.