



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

B 114583

# THESE DE DOCTORAT

*Spécialité :*

**Physique et Physico-Chimie de la Matière et des Matériaux**

*présentée par*

**Mustapha BOULAHBAK**

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv.	1996100S
Cote	S/M <sub>3</sub> 96/50
Loc	Magasin

**ETUDE DE LA TRANSFERABILITE  
DES PSEUDOPOTENTIELS DE L'ETAT SOLIDE A L'ETAT LIQUIDE  
APPLICATION AU CALCUL DE LA STRUCTURE DES METAUX  
LIQUIDES**

*Soutenue le 18 décembre 1996*

*devant le jury composé de :*

<b>MM. A. AMBARI</b>	Professeur à l'Université de Casablanca	Examinateur
<b>M. FONTANA</b>	Professeur à l'Université de Metz	Examinateur
<b>J.P. GASPARD</b>	Professeur à l'Université de Liège	Président et rapporteur
<b>A. PASTUREL</b>	Professeur à l'Université de Grenoble	Rapporteur
<b>J.-L. BRETONNET</b>	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de Thèse

*A mes parents, pour tous leurs sacrifices,*

*à Omaila, Jihane, Hamza et Fatine,*

*à mes soeurs,*

*et à tous ceux qui me sont chères.*

## Remerciements

Le travail décrit dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Louis Bretonnet. Il m'a guidé et conseillé malgré ses multiples obligations. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur Jean-Pierre Gaspard, Professeur à l'Université de Liège, d'avoir accepté de présider le jury de thèse et d'en avoir été le rapporteur. Aux autres membres du jury, Abdelhak Ambari, Professeur à l'Université de Casablanca, Marc Fontana, Professeur à l'Université de Metz et Alain Pasturel, Directeur de Recherche au CNRS à Grenoble, qui m'ont également fait l'honneur de participer à la commission d'examen, je tiens à témoigner ici de ma profonde gratitude.

Que Noël Jakse et Jean-François Wax trouvent, dans ces quelques lignes, l'expression de mes vifs remerciements pour les nombreuses discussions que nous avons eues régulièrement ensemble. Leur aide efficace m'a fait gagner un temps précieux.

Je souhaite aussi témoigner très vivement de ma sympathie à mes collègues, encore thésards ou déjà docteurs, et plus particulièrement :

- à Messieurs Ben Moussa, Bestanji, Bomont, Chaaba, Ghamas, Humbert, Naciri, Tammar, Vinckel et Yazı pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté;

- à Mesdemoiselles Ben Hassine, Hartmann et Rhazi ainsi que Madame Ait Ali. Qu'elles trouvent ici l'expression de mon amitié.

Enfin, je tiens à exprimer une pensée profonde à l'égard de ma famille, et plus particulièrement de 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

<b>Introduction générale</b>	<b>4</b>
<b>1 Modèles de potentiels dans les métaux simples</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction . . . . .	9
1.2 La méthode des pseudopotentiels . . . . .	11
1.2.1 Equation de Schrödinger du métal . . . . .	11
1.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	12
1.2.3 Approximation de monoélectronique . . . . .	13
1.2.4 Approximation du petit cœur . . . . .	14
1.2.5 Approximation de la théorie des perturbations . . . . .	15
1.2.6 La méthode des pseudopotentiels . . . . .	16
1.3 Le facteur de forme du pseudopotentiel . . . . .	17
1.3.1 Factorisation des éléments de matrice . . . . .	17
1.3.2 Le facteur de forme écranté . . . . .	18
1.3.3 La théorie de l'écrantage . . . . .	19
1.3.4 Effets d'échange et de corrélation . . . . .	23
1.4 L'énergie des métaux et le potentiel effectif . . . . .	25

1.4.1	Evaluation de l'énergie totale . . . . .	25
1.4.2	Energie de structure de bande . . . . .	26
1.4.3	Potentiel effectif interionique . . . . .	28
1.5	Présentation des modèles de potentiel utilisés dans ce travail . . . . .	29
<b>2</b>	<b>Structure des fluides denses à l'équilibre</b>	<b>35</b>
2.1	Introduction . . . . .	35
2.2	Statistique des systèmes en interaction . . . . .	36
2.3	Fonction de distribution radiale . . . . .	40
2.4	Equations intégrales approximatives . . . . .	44
2.4.1	Equation de Pecus-Yevick . . . . .	46
2.4.2	Equation de la chaine hyper-réticulée (HNC) . . . . .	47
2.4.3	Approximation sphérique moyenne . . . . .	48
2.4.4	Equation intégrale SMSA . . . . .	48
2.4.5	Equation intégrale de mélange . . . . .	50
2.5	Application au calcul de la structure des liquides métalliques . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Structure et thermodynamique des métaux alcalins</b>	<b>55</b>
3.1	Introduction . . . . .	55
3.2	Résultats avec le potentiel de BHS . . . . .	56
3.3	Résultats avec le potentiel de Fiolhais . . . . .	60
3.4	Structure du rubidium et du césium au voisinage du point critique . . . . .	61

	3
<b>4 Structure des métaux polyvalents</b>	<b>69</b>
4.1 Introduction . . . . .	69
4.2 Résultats avec les potentiels de BHS et de Fiolhais . . . . .	70
4.3 Structure ionique d'Al, Sn et Ge . . . . .	72
4.3.1 Influence de l'écrantage sur les potentiels effectifs des polyvalents	72
4.3.2 Résultats pour la structure ion-ion . . . . .	78
4.4 Structure électron-ion du Ga . . . . .	91
 <b>Conclusion générale</b>	 <b>91</b>
 <b>Bibliographie</b>	 <b>96</b>
 <b>Annexes</b>	 <b>102</b>
 <b>A Détermination des paramètres du modèle de potentiel de Shaw</b>	 <b>103</b>
A.1 Introduction . . . . .	103
A.2 L'énergie de Fermi et la notion de core-shift . . . . .	104
A.2.1 Energie de Fermi . . . . .	104
A.2.2 Notion de core-shift . . . . .	105
 <b>B Calcul du facteur de forme analytique du pseudopotentiel de BHS</b>	 <b>109</b>
B.1 Calcul du facteur de forme . . . . .	110
B.1.1 Approche de Heine-Abarenkov (HA) . . . . .	110
B.1.2 Approche de Shaw (SH) . . . . .	111
B.2 Partie locale . . . . .	111

B.2.1	Approche de Heine-Abarenkov . . . . .	111
B.2.2	Approche de Shaw . . . . .	112
B.3	Partie non-locale . . . . .	112
B.3.1	Calcul les $I_\ell(\alpha_i)$ . . . . .	113
B.3.2	Calcul les $T_\ell(\alpha_i)$ . . . . .	113
<b>C</b>	<b>Le pseudopotentiel de Fiolhais</b>	<b>115</b>
C.1	Introduction . . . . .	115
C.2	Le potentiel du cœur évanescent . . . . .	116
<b>D</b>	<b>Forme semi-analytique de la correction du champ local</b>	<b>121</b>



*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

# Introduction générale

Toute substance peut, en principe, exister dans trois états physiques distincts : solide, liquide et gazeux. L'état dans lequel se trouve la matière est déterminé par la juste répartition de l'énergie thermique qui tend à déplacer les atomes, et de l'énergie de cohésion qui les maintient entre eux. La transition d'un état à l'autre, de même que les transitions structurales, résultent du fait que l'énergie thermique est proportionnelle à la température, alors que l'énergie de cohésion en est quasiment indépendante.

Lorsqu'on examine la structure des liquides par diffraction de rayons X ou par diffusion de neutrons, on constate que les premiers voisins d'un atome occupent une position très proche de celle qu'ils occupent dans le cristal. Par contre, les deuxièmes et troisièmes voisins sont déjà moins bien localisés. Au-delà des troisièmes voisins, l'ordre est rapidement perturbé. En d'autres termes, les liquides sont caractérisés par un ordre à courte distance, tout en ayant une densité proche de celle du cristal.

La structure ainsi que certaines propriétés thermodynamiques seront nos préoccupations essentielles dans ce travail, qui reposent sur l'utilisation conjointe de la théorie des pseudopotentiels et de la théorie statistique des liquides avec des techniques récemment développées.

La théorie du pseudopotentiel permet de déterminer le potentiel effectif qui traduit l'interaction de paires entre ions, à partir du développement en perturbation de l'énergie des électrons de conduction. La détermination de cette énergie impose de définir deux notions qui nous apparaissent primordiales pour avoir de bons résultats. Ce sont, d'une part, la forme du modèle de potentiel employé et, d'autre part, le calcul auto-cohérent des interactions d'échange et de corrélation entre électrons de conduction. Dans ce travail, nous utiliserons les potentiels de Bachelet *et al.* (BHS)[13], de Shaw (OMP)[81] et de Fiolhais *et al.*[32]. Ce dernier joue un rôle central dans

notre étude. En effet, dans une première partie, nous allons tester sa transférabilité du solide vers le liquide et la comparer à celle de BHS. Dans un second temps, nous confronterons les potentiels de Fiolhais et de Shaw en nous intéressant à l'influence de la fonction diélectrique sur la structure des métaux liquides. Nous utiliserons l'approximation de la densité locale (LDA) puis les fonctions proposées par Ichimaru et Utsumi (IU)[51], par Vashishta et Singwi (VS)[90] et très récemment par Ortiz et Ballone (OB)[70, 18].

Disposant des potentiels effectifs via à la théorie des pseudopotentiels, la physique statistique permet de déterminer la structure des liquides en termes de fonction de distribution de paire. Nous avons choisi de déterminer celle-ci par deux voies différentes. La première appartient à la famille des équations intégrales qui reposent sur la relation d'Ornstein et Zernike (OZ) [69] et une relation de fermeture approximative reliant l'interaction à la structure. Dans ce travail nous utilisons les équations soft core mean spherical approximation (SMSA)[21] et hybridized mean spherical approximation (HMSA)[102]. La seconde voie est celle des méthodes de simulation numérique qui, bien qu'anciennes, connaissent un développement extraordinaire du fait des puissances informatiques enfin disponibles et sont indépendantes de toute approximation d'ordre physique. Dans cette étude, nous utiliserons les techniques de dynamique moléculaire (DM). Nous testerons les potentiels effectifs en comparant les résultats de DM à ceux de l'expérience, et les équations intégrales en confrontant leurs résultats à ceux de DM.

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

Au premier chapitre, nous développons la théorie des modèles de potentiels en examinant plus particulièrement le cas du potentiel de Shaw qui est de type premier principe, non-local et dépendant de l'énergie. Nous tirons ensuite de ce développement les formules plus simples relatives au potentiel de BHS qui est non-local et indépendant de l'énergie, et à ceux de Fiolhais et d'Ashcroft qui sont locaux et indépendants de l'énergie.

Dans le second chapitre, nous rappelons les notions fondamentales de mécanique statistique, indispensables pour définir la fonction de distribution radiale et l'équation d'état. Puis, nous présentons les équations intégrales permettant de calculer les grandeurs structurales et thermodynamiques.

Le but de cette étude étant de tester la transférabilité des modèles de potentiel de l'état solide à l'état liquide, nous nous sommes intéressés au modèle développé par Bachelet, Hamann et Schlüter [13] qui semblait très prometteur, en particulier pour les métaux de transition. Après avoir adapté le formalisme aux métaux liquides, puis calculé les grandeurs structurales et thermodynamiques, nous nous sommes aperçus que le modèle était tout à fait inefficace. Nous avons alors employé un nouveau pseudopotentiel, dû à Fiolhais *et al.* [32], qui était également censé posséder la propriété de transférabilité. C'est pourquoi, dans le troisième chapitre, nous appliquons le potentiel de Fiolhais à l'étude des alcalins après avoir présenté quelques résultats obtenus avec celui de BHS pour montrer son incapacité à décrire les propriétés structurales des métaux liquides. Deux aspects sont plus particulièrement examinés. Tout d'abord, nous étudions la structure et la thermodynamique au voisinage du point de fusion avec l'équation HMSA. Puis, au moyen de SMSA, nous nous intéressons à la structure du rubidium et du césium au voisinage du point critique. Nous mettons en évidence que ce potentiel, développé initialement pour le solide, décrit remarquablement bien toute la phase liquide du point de fusion au point critique.

Des calculs de structure des métaux polyvalents ont également été effectués avec les pseudopotentiels de BHS et de Fiolhais. Les résultats sont loin d'être satisfaisant pour l'une comme pour l'autre ce qui montre que leur transférabilité d'un environnement solide au liquide n'est pas assurée. Pour la détermination de la structure des métaux liquides polyvalents, il ne reste pour l'instant que les modèles de potentiel empirique ou les modèles non-locaux et dépendant de l'énergie comme le modèle de Shaw, pour lesquels les paramètres doivent être déterminés à chaque état thermodynamique. En plus du test de transférabilité des pseudopotentiels de BHS et de Fiolhais, dans ce chapitre nous avons pu améliorer sensiblement les résultats du facteur de structure des métaux polyvalents par l'emploi d'une nouvelle fonction diélectrique.

Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des résultats de structure des métaux polyvalents à partir du modèle de potentiel de Shaw, avec différentes représentations des effets d'échange et de corrélation entre les électrons de conduction. Une étude de la détermination des facteurs de structure ion-ion et électron-ion du gallium est également incluse dans ce chapitre.

Finalement, quatre annexes font le point sur la détermination des paramètres du potentiel de Shaw dans le métal, sur les facteurs de forme de BHS et de Fiolhais, et sur une nouvelle fonction diélectrique publiée récemment.

# CHAPITRE I

*Modèles de potentiels  
dans  
les métaux simples*

# Chapitre 1

## Modèles de potentiels dans les métaux simples

### 1.1 Introduction

Le pseudopotentiel est une approximation du potentiel réel ressenti par un électron dans un conducteur. Si, pour les métaux, la méthode des pseudopotentiels n'est pas la panacée, elle reste tout de même un remède efficace contre tous les défauts et toutes les difficultés rencontrées dans le calcul des propriétés physiques des métaux simples. Mais quels défauts le pseudopotentiel peut-il corriger, et quelles difficultés permet-il de surmonter ? Notre objectif dans ce travail est d'apporter des réponses à ces questions et de décrire les corrections récentes à la théorie des pseudopotentiels employée pour étudier la physique des conducteurs métalliques.

Au cours des vingt dernières années, les succès de la théorie de la matière condensée, qui explique plutôt bien les propriétés des matériaux réels, sont largement dûs à l'approche des pseudopotentiels ; citons pour mémoire quelques applications : la structure électronique des solides et des liquides[107, 108, 3], les propriétés de surfaces[109, 110], les propriétés de transport électronique[111], la structure ionique des métaux liquides[40], etc...

## Le modèle des électrons presque libres.

Le problème conceptuel majeur de la physique de la matière condensée est de savoir pourquoi le modèle des électrons presque libres constitue une excellente approximation pour les conducteurs métalliques. Dans ce modèle, les électrons sont supposés presque libres (gaz de Fermi) bien que soumis à un potentiel perturbateur faible ; les fonctions d'onde électroniques ont un comportement d'ondes planes et la densité d'état électronique,  $N(E)$ , est de type électron libre ( $N(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$ ). Utilisé sous sa forme classique par Drude au début du siècle, ce modèle a permis d'expliquer un certain nombre de propriétés de transport électronique des métaux. Avec l'extension de la mécanique quantique dans les années 1920, Bloch et Sommerfeld ont réussi à trouver des solutions satisfaisantes à d'autres problèmes plus complexes.

Le succès du modèle des électrons presque libres pour prédire les propriétés de transport électronique dans les conducteurs métalliques, tout au moins dans les grandes lignes, semble assez inattendu pour les deux raisons suivantes.

Premièrement, l'énergie cinétique des électrons de conduction est à peu près égale à l'énergie mutuelle de Coulomb. Dans le sodium par exemple, l'énergie cinétique est de  $3.2eV$  et la distance moyenne entre deux électrons est seulement de  $2\text{\AA}$ , de sorte que l'énergie de Coulomb, d'environ  $3.6eV$ , est à peu près égale à l'énergie cinétique ; par conséquent, les électrons sont fortement corrélés par leur interaction électrostatique et on ne voit pas bien pourquoi ils peuvent se comporter comme des électrons presque libres.

Deuxièmement, l'interaction électron-ion étant de l'ordre de  $13eV$ , il est également surprenant que l'on puisse considérer un système métallique comme un gaz d'électrons presque libres, avec une interaction électron-ion aussi importante.

Dans une théorie plus rigoureuse des conducteurs métalliques les interactions électron-électron ne peuvent plus être ignorées et la présence des ions ne peut plus être introduite à seule fin d'assurer la neutralité électrique. Une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction électron-électron et électron-ion, et des progrès importants dans la détermination des propriétés électroniques, thermodynamiques et même structurales pour les liquides métalliques, ont pu être accompli lorsqu'il a été tenu compte des interactions électron-électron, par la fonction diélectrique, et des interactions électron-ion par la méthode des pseudopotentiels.

Dans ce chapitre, nous présentons la théorie des pseudopotentiels, ou modèles de potentiels, en incluant les améliorations et modifications successives apportées au fil des années, que ce soit la non-localité, la dépendance en énergie ou la transférabilité. Ces modifications apparaissent dans la théorie sous formes de la lacune de charge (depletion hole), de l'échange et corrélation, des masses effectives et de l'énergie absolue du niveau de Fermi (core shift). Pour introduire le pseudopotentiel, on assimile le métal à un ensemble de pseudo-atomes [103], de sorte qu'on doit distinguer deux régions délimitées par un rayon de cœur ; à l'intérieur, le potentiel est faible et à l'extérieur, il est coulombien. De plus, ce rayon doit être suffisant pour contenir les électrons de cœur de l'atome, mais pas trop grand pour satisfaire à l'approximation du petit cœur. Cette dernière approximation limite en principe la méthode aux métaux normaux. Parmi les pseudopotentiels utilisés dans ce travail, nous rencontrerons celui de Shaw [81] qui est lui-même une reformulation améliorée du potentiel proposé initialement par Heine et Abarenkov [47]. Ces potentiels sont de type premier principe, non-locaux et dépendants de l'énergie. Leurs paramètres sont déterminés sur des propriétés fines de l'ion isolé (niveaux spectroscopiques).

Lorsqu'on ignore la dépendance en énergie on retrouve une famille plus récente de pseudopotentiels qui conservent la norme, c'est-à-dire qui perdent la correction de la lacune de charge introduite dans la construction initiale [75]. Tombent dans cette catégorie la famille des pseudopotentiels de Bachelet *et al.* [13]. Lorsqu'on abandonne la non-localité en faisant l'hypothèse que le potentiel n'est pas un opérateur intégral mais une simple fonction de la variable position [7], on obtient une nouvelle famille de pseudopotentiels dont celui de Fiolhais *et al.* [32] qui possède la particularité d'être utilisable pour les métaux solides et liquides avec les mêmes valeurs de paramètres.

De plus, le caractère local ou non-local du pseudopotentiel est plus ou moins sensible selon la série d'éléments métalliques étudiée. Son effet se répercute en particulier sur les potentiels effectifs des métaux polyvalents liquides avec certaines fonctions diélectriques. Pour clore le premier chapitre, nous présenterons un étude systématique de l'influence de plusieurs modèles de potentiel, locaux et non-locaux, sur le potentiel effectif interionique du sodium et de l'aluminium.



## 1.2 La méthode des pseudopotentiels

### 1.2.1 Equation de Schrödinger du métal

La description quantique d'un système métallique de  $N$  ions et  $ZN$  électrons passe par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps,

$$\widehat{H}\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = -i\frac{\partial\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

où  $\mathbf{R}$  représente les coordonnées des ions,  $\mathbf{r}$  les coordonnées des électrons, et  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  la fonction d'onde qui décrit l'évolution spatio-temporelle du métal.

L'hamiltonien  $\widehat{H}$  du métal peut se mettre sous la forme suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_n + \widehat{\mathcal{V}}_{nn} + \widehat{\mathcal{V}}_{ee} + \widehat{\mathcal{V}}_{ne}, \quad (1.2)$$

avec :

$\widehat{T}_e$  : énergie cinétique des électrons,

$\widehat{T}_n$  : énergie cinétique des ions,

$\widehat{\mathcal{V}}_{nn}$  : énergie d'interaction des ions deux à deux,

$\widehat{\mathcal{V}}_{ee}$  : énergie d'interaction des électrons deux à deux,

$\widehat{\mathcal{V}}_{ne}$  : énergie d'interaction entre ions et électrons.

La dépendance en temps de cette fonction d'onde peut être séparée de sa dépendance spatiale de la manière suivante :

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp(iEt) \quad (1.3)$$

où les états d'énergie et les fonctions d'onde du système sont donnés par les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.4)$$

L'étude d'un tel système renfermant  $N \simeq 10^{23}$  particules laisse l'équation (1.4) irrésolue. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations importantes dans le but de ramener ce système à un système de particules indépendantes.

## 1.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons et les noyaux ont des masses très différentes de sorte que l'on peut utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer pour séparer l'équation aux valeurs propres des ions de celle des électrons. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde, produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[ \widehat{T}_e + \widehat{T}_n + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} \right] \Psi_n(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi_n(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.5)$$

et se ramène aux deux équations :

$$\begin{cases} \left[ \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} \right] \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \widehat{E}_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ \left[ \widehat{T}_n + \widehat{V}_{nn} + \widehat{E}_e(\mathbf{R}) \right] \Psi_n(\mathbf{R}) &= E \Psi_n(\mathbf{R}). \end{cases} \quad (1.6)$$

La première donne l'énergie électronique pour une valeur déterminée des coordonnées nucléaires,  $\mathbf{R}$ . L'énergie électronique apparaît ensuite comme contribution dans l'équation aux valeurs propres du mouvement des noyaux. Pour étudier les états électroniques du métal on n'utilise que la première équation, les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre. Mais cette équation traduit l'évolution d'un système à  $N$  corps et demeure un problème très difficile, encore non-résolu. Pour simplifier ce problème, on se place dans l'approximation à un électron.

## 1.2.3 Approximation de monoélectronique

Une fois l'équation (1.4) simplifiée par l'approximation de Born-Oppenheimer, on se trouve devant un modèle dit d'électrons dépendants, où le mouvement de chaque électron dépend de celui des autres électrons et dont la fonction d'onde électronique est solution de l'équation suivante :

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\Delta_i}{2} \right) - \sum_{i,\alpha} \frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.7)$$

Sous cette forme, elle ne peut toujours pas être résolue et il faut trouver un moyen de la réduire à un modèle d'électrons indépendants. On obtient ce modèle en faisant appel à la notion de champ auto-cohérent qui consiste à supposer que chaque électron est soumis, en plus du potentiel d'interaction électron-ion, à un champ moyen dû à

tous les autres électrons. C'est l'approximation à un électron qui tient compte du principe de Pauli. Nous trouvons alors  $ZN$  équations monoélectroniques dans le champ moyen  $\mathcal{V}_H(\mathbf{r}_i)$  créé par les autres électrons et celui  $\mathcal{V}_0(\mathbf{r}_i)$  créé par l'ensemble des ions

$$\left[ \widehat{T}_i + \mathcal{V}_H(\mathbf{r}_i) + \mathcal{V}_0(\mathbf{r}_i) \right] \Psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (1.8)$$

$\Psi_i(\mathbf{r}_i)$  est la fonction d'onde d'un électron et  $E_i$  son énergie. Dans cette équation, on ne tient pas compte des effets d'échange et de corrélation entre les électrons de conduction qui seront introduits dans la suite au moyen de la fonction diélectrique.

### 1.2.4 Approximation du petit cœur

Cette approximation est étroitement liée au modèle de potentiel que nous souhaitons introduire. Supposons tout d'abord que le métal est un mélange composé d'ions et d'électrons de manière que l'ensemble reste électriquement neutre. Les électrons fortement liés aux noyaux, qu'on appelle aussi électrons de cœur et dont la fonction d'onde conserve le caractère atomique, n'apportent aucune information lors de la détermination des propriétés physiques. Par contre, les électrons de valence qui ont une grande liberté de mouvement jouent un double rôle en participant aux mécanismes de conduction et en assurant la cohésion du métal.

Cette image s'applique particulièrement bien aux métaux simples ou normaux ; ce sont les métaux ne contenant pas d'électron d ou f dans la bande de conduction. A cet effet, on suppose que les niveaux d'énergie électroniques peuvent être séparés en états d'électrons du cœur et en états d'électrons de conduction, le cœur étant suffisamment petit pour que les états des électrons de cœur restent les mêmes dans le métal et dans l'ion libre. L'introduction de cette approximation implique :

- qu'il n'y a pas de recouvrement des cœurs voisins de sorte que les interactions directes entre ions sont uniquement du type répulsion de Coulomb,
- que le potentiel, produit dans le cœur par les électrons de conduction et par les cœurs adjacents, est considéré comme constant.

L'approximation des petits cœurs n'est pas valable pour les métaux nobles et les métaux de transition pour lesquels l'extension spatiale des orbitales d est trop grande,

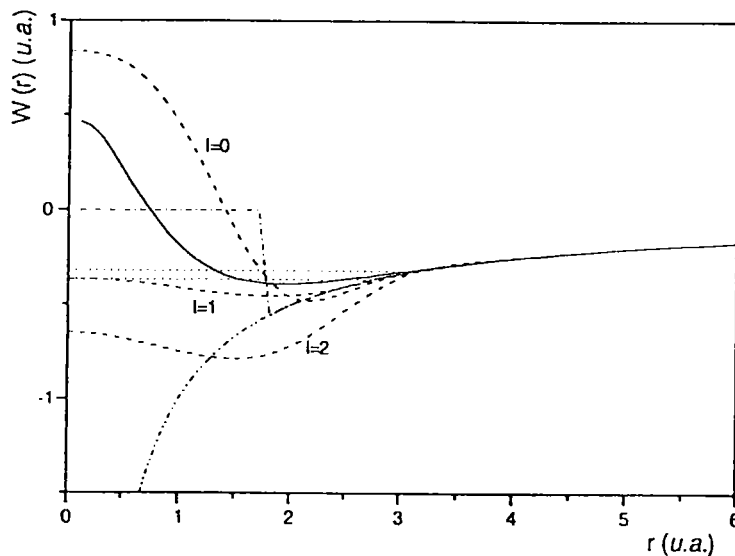


Figure 1.1: Pseudopotentiels du sodium pour les différents modèles : Fiolhais [32] (—), Aschcroft [7] (- · -), Shaw [81] avec  $\ell = 0$  et 1 (....) et B.H.S [13] avec  $\ell = 0, 1$  et 2 (- - -). Le potentiel ionique réel  $\mathcal{V}_0(\mathbf{r}_i)$  (- · · -) est présenté à titre de comparaison.

ce qui provoque un recouvrement entre ions voisins. Néanmoins, des efforts ont été entrepris pour étendre la théorie aux métaux nobles et aux métaux de transition pour traiter le recouvrement des états d de conduction séparément du reste du cœur[112, 113].

### 1.2.5 Approximation de la théorie des perturbations

Bien que l'équation (1.8) soit déjà très simplifiée par rapport à l'équation initiale, elle est encore extrêmement difficile à résoudre et il est impossible de trouver des solutions exactes. Le potentiel  $\mathcal{V}_0(\mathbf{r}_i)$  au voisinage d'un ion est très profond (cf. figure 1.1), ce qui amènera la fonction d'onde  $\Psi_k$  à osciller fortement et à avoir plusieurs nœuds dans la région du cœur de l'atome. Cela indique que l'électron a une grande énergie cinétique à proximité de l'ion et, par conséquent, ne peut être traité en perturbation. Il faut donc modéliser le potentiel à l'intérieur du cœur ionique. Les fonctions d'ondes sont oscillantes sur les sites atomiques et quasi-planes en dehors. L'idée fondamentale de la théorie des modèles de potentiel est de remplacer le potentiel  $\mathcal{V}_0(\mathbf{r}_i)$  du cœur de l'ion par un puits de potentiel peu profond  $\mathcal{W}_0(\mathbf{r}_i)$ .

Ceci veut dire que la pseudo-fonction d'onde  $\chi_k$  du modèle associée à  $\widehat{\mathcal{W}}_0(\mathbf{r}_i)$  devient monotone dans la région du cœur et que  $\widehat{\mathcal{W}}_0(\mathbf{r}_i)$  doit-être choisi de manière à ce que le spectre d'énergies, solution de l'équation de Schrödinger avec le pseudopotentiel et la pseudofonction d'onde, soit identique à celui du vrai potentiel et des vraies fonctions d'ondes. Soit  $\widehat{\mathcal{W}}_0(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} W_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}|)$ , le pseudopotentiel nu.

$$[\widehat{T} + \widehat{\mathcal{V}}_H(\mathbf{r}) + \widehat{\mathcal{W}}_0(\mathbf{r})] |\chi_{\mathbf{k}}\rangle = E_k |\chi_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.9)$$

L'avantage de (1.9) sur (1.8) est que le pseudopotentiel peut être traité comme une perturbation par rapport au modèle des électrons libres et que la pseudofonction d'onde peut être développée en ondes planes.

### 1.2.6 La méthode des pseudopotentiels

Les surfaces de Fermi décrites par le modèle des électrons presque libres sont souvent très proches de la réalité. Ceci est assez surprenant, a priori, car le modèle est basé sur le fait que le potentiel auquel sont soumis les électrons est suffisamment faible pour être traité par la méthode des perturbations. Comment se fait-il qu'il donne de bons résultats, alors que l'interaction électron-ion dans le métal est très forte au voisinage des ions ? Une réponse à cette question peut être donnée par la théorie des pseudopotentiels.

Nous allons montrer de façon très sommaire comment le potentiel  $\widehat{\mathcal{V}}(r)$  de l'équation de Schrödinger [75]

$$[\widehat{T} + \widehat{\mathcal{V}}(r)] \Psi_k(r) = E_k \Psi_k(r), \quad (1.10)$$

peut être remplacé par un pseudopotentiel ayant une valeur faible même au voisinage des ions, de sorte qu'il peut être traité par la théorie des perturbations.

En effet, les électrons du cœur sont représentés par des fonctions d'onde atomiques notées  $|\alpha\rangle$ , solutions de l'équation de Schrödinger

$$[\widehat{T} + \widehat{\mathcal{V}}(r)] |\alpha\rangle = E_{\alpha} |\alpha\rangle. \quad (1.11)$$

La fonction d'onde d'un électron de conduction peut s'exprimer à l'aide des fonctions  $|\alpha\rangle$  et d'ondes planes orthogonalisées (OPW) aux états  $|\alpha\rangle$ . Elle s'écrit :  $|\Psi_k\rangle = |\chi_k\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle$  où  $|\chi_k\rangle = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle$  est une pseudofonction d'onde.  $|\Psi_k\rangle$  et  $|\alpha\rangle$  doivent être orthogonales.

Nom	Expression
Shaw	$-\frac{Z}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \theta(R_\ell - r) \left[ A_\ell(E) - \frac{Z}{r} \right] \widehat{P}_\ell$
B. H. S.	$-\frac{Z}{r} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_i^{core}} r) + \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[ \sum_{i=1}^3 (A_i(\ell) + r^2 A_{i+3}(\ell)) \exp(-\alpha_i(\ell) r^2) \right] \widehat{P}_\ell$
Fiolhais	$-\frac{Z}{R_M} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta x) e^{-\alpha x}] - A e^{-x} \right\}$
Ashcroft	$-\frac{Z}{r} \theta(r - R_c)$

Tableau 1.1: Formes des modèles de potentiel dans l'espace réel.

Remplaçons  $|\Psi_k\rangle$  par son expression dans l'équation de Schrödinger (1.10). On trouve :

$$[\widehat{T} + \widehat{\mathcal{W}}(r)] |\chi_k\rangle = E_k |\chi_k\rangle \quad (1.12)$$

où  $\widehat{\mathcal{W}}(r) = \widehat{\mathcal{V}}(r) + \sum_{\alpha} (E_k - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle\alpha|$  est appelé pseudopotentiel. Ce qui est remarquable, c'est que le pseudopotentiel  $\widehat{\mathcal{W}}(r)$  est faible au voisinage des ions, car dans l'expression de  $\widehat{\mathcal{W}}(r)$ ,  $\widehat{\mathcal{V}}(r)$  est fortement négatif alors que l'énergie  $E_k$  des électrons de valence est supérieure à celle des niveaux atomiques  $E_{\alpha}$  et que la contribution de la somme  $\sum_{\alpha}$  est toujours positive. Comme cette contribution provient de l'orthogonalisation des fonctions d'onde  $|\Psi_k\rangle$  et  $|\alpha\rangle$ , on peut dire que la répulsion entre les électrons de conduction et les électrons du cœur équivaut à un potentiel répulsif [23] qui a pour effet de compenser notablement le potentiel réel en donnant un pseudopotentiel très faible.

Dans les années 1960, Heine et Abarenkov [47] (HA) ont été les premiers à introduire et à discuter la procédure de construction des modèles de potentiel qui s'avèrent plus facile d'emploi, grâce à leur formulation analytique, que la méthode des pseudopotentiels. Il existe de nombreux types de modèles de potentiels, les uns locaux [7, 32, 24] ou non-locaux, les autres dépendants de l'énergie [82] ou bien indépendants [13, 89]. Nous présentons dans le tableau 1.1 les modèles les plus courants sur lesquels nous avons été amenés à travailler.

## 1.3 Le facteur de forme du pseudopotentiel

### 1.3.1 Factorisation des éléments de matrice

L'élément de matrice  $\langle \Psi_k | \widehat{\mathcal{V}}(r) | \Psi_{k'} \rangle$  est difficile à calculer dans le cas où  $\widehat{\mathcal{V}}(r)$  est le vrai potentiel et où  $|\Psi_k\rangle$  est la vraie fonction d'onde des électrons. Cette fonction d'onde est oscillante sur les sites atomiques et quasi-plane en dehors, et comme elle joue un rôle majeur dans l'étude des propriétés de transport électronique et structurales des métaux, il est essentiel de savoir que les éléments de matrice d'un modèle de potentiel sont identiques aux éléments de matrice du vrai potentiel [12] (théorème de Kohn-Sham )

$$\langle \Psi_k | \widehat{\mathcal{V}}(r) | \Psi_{k'} \rangle = \langle \chi_k | \widehat{\mathcal{W}}(r) | \chi_{k'} \rangle \quad (1.13)$$

où  $|\chi_k\rangle$  et  $|\chi_{k'}\rangle$  sont des pseudofonctions d'onde et

$$\langle \chi_k | \widehat{\mathcal{W}}(r) | \chi_{k'} \rangle = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \widehat{\mathcal{W}}(r) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}] \widehat{\mathcal{W}}(r) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}. \quad (1.14)$$

En supposant que le pseudopotentiel puisse s'exprimer comme la somme de  $N$  potentiels atomiques à symétrie sphérique :

$$\widehat{\mathcal{W}}(r) = \sum_{j=1}^N W_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|), \quad (1.15)$$

alors

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \widehat{\mathcal{W}}(r) | \mathbf{k} \rangle = S(q) W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \quad (1.16)$$

où  $S(q) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$  est le facteur de structure qui ne dépend que de la position des ions. Notons que dans l'étude des métaux liquides, le facteur de structure, ou plutôt la fonction d'interférence, a pour expression :

$$a(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)] = N |S(q)|^2. \quad (1.17)$$

Il se déduit expérimentalement par diffraction des rayons X ou de neutrons mais peut aussi être calculé (Ashcroft et Lekner [8]).

Quant au terme  $W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_0(r) | \mathbf{k} \rangle$ , c'est le facteur de forme non-écranté qui dépend de la nature de l'interaction.

### 1.3.2 Le facteur de forme écranté

Le facteur de forme nu ou non-écranté est défini par la transformée de Fourier du pseudopotentiel. Il joue un rôle important dans la théorie des pseudopotentiels et il intervient dans le calcul des propriétés électroniques et structurales des métaux. On le décompose généralement en deux termes :

$$W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = W(q) + F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \quad (1.18)$$

où  $W(q) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_L(r) | \mathbf{k} \rangle$  est la partie locale du facteur de forme et  $F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_{NL}(r) | \mathbf{k} \rangle$  sa partie non-locale.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas tenu compte des interactions entre les électrons de conduction du métal qui doivent également jouer un rôle non négligeable. Par ailleurs, une fois le facteur de forme de l'ion libre déterminé, il faut savoir ce qu'il devient quand on place l'ion dans le métal [6]. Pour calculer le potentiel de l'ion dans le métal, on tient compte de deux sortes d'interactions. Les interactions d'origine électrostatique et les interactions d'origine quantique qui conduisent à l'effet d'échange et de corrélation.

On appelle potentiel d'écran total le potentiel  $\mathcal{V}_e(q)$  qui tient compte de ces deux interactions

$$\mathcal{V}_e(q) = \mathcal{V}_e^H(q) + \mathcal{V}_e^{XC}(q). \quad (1.19)$$

Ajouté à  $W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ , il va être traité en perturbation au second ordre par rapport au modèle d'électrons libres avec une fonction d'onde développée en ondes planes.

### 1.3.3 La théorie de l'écrantage

Dans cette partie, on va tout d'abord négliger les effets d'échange et de corrélation ( $\mathcal{V}_e^{XC}(q) = 0$ ) qui seront traités par la suite. Pour calculer  $\mathcal{V}_e^H(q)$  dû à tous les autres électrons de conduction et responsables de l'écrantage, nous allons utiliser l'approximation du champ auto-cohérent de Hartree.

Nous pouvons calculer le potentiel électrostatique  $\mathcal{V}_e^H(q)$  en fonction de la densité électronique  $n(r)$  avec l'équation de Poisson :

$$\Delta \mathcal{V}_e^H(r) = -4\pi n(r). \quad (1.20)$$



Nous devons tout d'abord évaluer  $n(r)$  en résolvant l'équation du modèle après avoir considéré  $\mathcal{W} = \mathcal{W}_0 + \mathcal{V}_e^H$  comme une perturbation. Les vecteurs propres s'écrivent de la manière suivante :

$$|\chi_k\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \sum_q a_q(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle. \quad (1.21)$$

Les coefficients  $a_q(\mathbf{k})$  du développement de la fonction d'onde sont fournis par la théorie des perturbations au second ordre

$$a_q(\mathbf{k}) = \frac{2 \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}(r) | \mathbf{k} \rangle}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} \text{ pour } q \neq 0. \quad (1.22)$$

La vraie densité des électrons de conduction est donnée par :

$$\begin{aligned} n(r) &= \sum_{k \leq k_F} \Psi_k^*(r) \Psi_k(r) \\ &= \sum_{k \leq k_F} \chi_k^*(r) \chi_k(r) + \rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.23)$$

où  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité de la lacune de charge qui provient de la substitution de la vraie fonction d'onde par une pseudofonction d'onde [80]. Pour le pseudopotentiel de Bachelet *et al.* [13], ce terme disparaît puisque le pseudopotentiel conserve la norme. Dans la relation précédente, on voit bien que la densité de charge électronique du modèle diffère de la vraie densité d'une quantité  $\rho(\mathbf{r})$ , mais on ne connaît pas sa distribution dans le cœur puisque  $|\Psi_k\rangle$  y est inconnue ; la seule chose que l'on sait est qu'elle est nulle entre les ions. Shaw et Harrison [80] ont pu montrer, par la règle de somme de Friedel, que la charge manquante située dans le cœur de l'ion peut être exprimée en fonction de la dépendance en énergie du modèle de potentiel :

$$\begin{aligned} \rho &= \int_{\Omega_c} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} [|\Psi_k|^2 - |\chi_k|^2] d\mathbf{r} \\ &= - \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} \chi_k^*(r) \frac{\partial \mathcal{W}(E_k)}{\partial E_k} \chi_k(r) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.24)$$

où  $\Omega_c$  désigne le volume du cœur.

Avant de continuer notre étude, signalons que le coefficient  $a_0(\mathbf{k})$  ne peut pas être déterminé par la théorie des perturbations ;  $a_0(\mathbf{k})$  serait nul si la pseudofonction d'onde  $|\chi_k\rangle$  était normée mais elle ne l'est pas. Puisque c'est la vraie fonction d'onde qui est normée, le coefficient  $a_0(\mathbf{k})$  est non nul et sa valeur est obtenue en écrivant :

$$\int_{\Omega_c} [|\Psi_k|^2 - |\chi_k|^2] d\mathbf{r} = -N \int_{\Omega_c} \chi_k^*(r) \frac{\partial \mathcal{W}(E_k)}{\partial E_k} \chi_k(r) dr. \quad (1.25)$$

Après avoir substitué le développement de  $\chi_k(r)$  dans cette dernière relation, nous obtenons en identifiant les termes du premier ordre :

$$a_0(\mathbf{k}) = \frac{N}{2} \langle \mathbf{k} | \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial E} | \mathbf{k} \rangle_{\Omega_c}. \quad (1.26)$$

Dans le modèle de potentiel de Bachelet *et al.*, ce terme s'annule car les paramètres sont indépendants de l'énergie et, par suite, nous pouvons écrire l'expression de la lacune de charge au premier ordre :

$$\rho = - \sum_{k \leq k_F} \langle \mathbf{k} | \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial E} | \mathbf{k} \rangle_{\Omega_c} \quad (1.27)$$

puisque les éléments de matrice  $\langle \mathbf{k} | \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial E} | \mathbf{k} \rangle$  sont traités comme des quantités du premier ordre.

Nous avons maintenant toutes les données qui vont nous permettre d'écrire l'expression de la densité électronique. Utilisons la distribution de Dirac pour indiquer que la lacune de charge  $\rho$  est localisée sur les centres des ions, soit

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k \leq k_F} |\chi_k|^2 + \rho \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (1.28)$$

En introduisant le développement de  $\chi_k(r)$  et ne gardant que les termes d'ordre inférieur, nous obtenons, après avoir remplacé  $a_0(\mathbf{k})$  par sa valeur :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k \leq k_F} \frac{1}{V} \left[ 1 + N \langle \mathbf{k} | \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial E} | \mathbf{k} \rangle_{\Omega_c} + 2 \sum_q a_q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right] + \rho \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (1.29)$$

Les deux premiers termes correspondent à des densités uniformes alors que les deux derniers varient dans l'espace direct. Lorsqu'on les intègre sur tout le volume, le premier et le second terme compensent exactement les charges ioniques positives et les lacunes de charges, respectivement. Le troisième terme constitue la partie oscillante de la densité de charge et sa valeur moyenne est nulle. Le dernier terme est constitué par les lacunes de charge localisées sur tous les sites ioniques, et contribue, ainsi que le précédent, à la charge d'écran :

$$\frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \sum_q a_q(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + \rho \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1.30)$$

dont la transformée de Fourier s'écrit :

$$n(\mathbf{q}) = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} a_q(\mathbf{k}) + \frac{\rho N}{V} S(q) M(q) \quad (1.31)$$

où  $S(q) = \frac{1}{N} \sum_i \exp[-(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)]$  et  $M(q)$  désigne la fonction de modulation caractérisant une distribution particulière de la lacune de charge. Dans tout ce travail, nous considérerons que la lacune de charge est répartie uniformément sur le cœur. Elle est définie par :

$$M(q) = \int_{\Omega_c} \frac{\rho(r)}{\rho} \exp[-(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.32)$$

$M(q) = 1$  si  $\rho(r) = \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  et  $M(q) = j_0(qR_c) + j_2(qR_c)$  si la distribution est uniforme avec  $R_c = (R_0 + 3R_1 + 5R_2)/9$  et  $j_\ell$  désignant la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $\ell$ .

Donc,

$$n(\mathbf{q}) = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{2 \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}(r) | \mathbf{k} \rangle}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} + \frac{\rho N}{V} S(q) M(q). \quad (1.33)$$

Or, dans l'espace réel, l'équation de Poisson se complique du fait de l'existence du Laplacien, alors que dans l'espace réciproque, elle a pour expression

$$\mathcal{V}_e^H(q) = \frac{4\pi}{q^2} n(q). \quad (1.34)$$

En substituant  $\frac{2V}{8\pi^3} \int_{k \leq k_F}$  à  $\sum_{k \leq k_F}$  et  $\mathcal{W}(r) = \mathcal{W}_0(r) + \mathcal{V}_e^H(r)$  on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_e^H(q) \left[ 1 - \frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{d\mathbf{k}}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} \right] &= \frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}_0(r) | \mathbf{k} \rangle}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k} \\ &+ \frac{4\pi\rho N}{q^2 V} S(q) M(q). \end{aligned} \quad (1.35)$$

La quantité entre crochets correspond à la fonction diélectrique de Hartree définie par :

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{1}{2\pi k_F \eta^2} \left[ \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right] \quad \text{où } \eta = \frac{q}{2k_F}. \quad (1.36)$$

La factorisation des éléments de matrice permet d'obtenir le facteur de forme écranté d'un ion du métal :

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}_0(r) | \mathbf{k} \rangle + V_e^H(q). \quad (1.37)$$

Après avoir remplacé  $V_e^H(q)$  par son expression, on aboutit au résultat final du facteur de forme écranté de Hartree :

$$W^H(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{W(q) + V_d(q)}{\varepsilon_H(q)} + F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + g(q). \quad (1.38)$$

- $W(q)$  et  $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  sont données par la relation (1.18) du facteur de forme non écranté,
- $V_d(q) = \frac{4\pi\rho N}{q^2} M(q)$  est le potentiel local provenant de la lacune de charge qui est nul dans le cas du modèle de potentiel de Bachelet *et al.*[13].
- $g(q)$  est le terme d'écrantage de la partie non-locale :

$$g(q) = \frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon_H(q)} \int_{k \leq k_F} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k}. \quad (1.39)$$

On constate que l'écrantage de la partie locale est réalisé simplement en divisant celle-ci par la fonction diélectrique de Hartree, tandis que pour la partie non-locale  $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  [5], l'écrantage s'effectue en ajoutant un terme  $g(q)$  qui est obtenu par une intégration numérique.

### 1.3.4 Effets d'échange et de corrélation

Si on désire prendre en compte les effets d'échange et de corrélation, [50, 58] on doit ajouter au potentiel électrostatique, fourni par l'équation de Poisson, un potentiel d'échange et de corrélation défini par la théorie de la réponse linéaire de façon analogue au premier [83]

$$-\frac{4\pi}{q^2} G(q) n^{xc}(q) \quad (1.40)$$

où

$$n^{xc}(q) = \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} n(q) \quad (1.41)$$

et  $G(q)$  est une fonction qui décrit l'échange et la corrélation. Un grand nombre d'expressions pour  $G(q)$  a été proposé dans la littérature ; par exemple, celle de Vashishta et Singwi [90], celle d'Ichimaru et Utsumi [51] ou plus récemment celle d'Ortiz et Ballone [70] qui a été exploitée sous forme semi-analytique par Bretonnet et Boulahbak [18].

$$G^{VS}(q) = A \left[ 1 - \exp \left( -B \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right) \right] \quad (1.42)$$

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

$$G^{IU}(q) = P\eta^4 + Q\eta^2 + R + \left[ P\eta^4 + \left( Q + \frac{3}{8}P \right)\eta^2 - R \right] \frac{4 - \eta^2}{4\eta} \ln \left( \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right| \right) \quad (1.43)$$

où  $\eta = \frac{q}{k_F}$ .

L'expression de la fonction  $G^{OB}(q)$  d'Ortiz et Ballone [70], est donnée dans l'article de Bretonnet et Boulahbak [18] présenté en annexe D.

Le potentiel auto-cohérent incluant les effets d'échange et de corrélation a pour expression :

$$W^{xc}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + V_e^{xc}(q) \quad (1.44)$$

avec  $V_e^{xc}(q) = \frac{4\pi}{q^2} n^{xc}(q) - \frac{4\pi}{q^2} G(q) n^{xc}(q)$ .

En utilisant l'équation de Poisson et la relation (1.41), on obtient :

$$V_e^{xc}(q) = \left[ 1 - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} \right] V_e^H(q) \quad (1.45)$$

où  $\varepsilon(q) = 1 + [\varepsilon_H(q) - 1] \cdot [1 - G(q)]$ .

Le facteur de forme écranté d'un ion du métal incluant les effets d'échange et de corrélation (cf. figure 1.2) s'écrit finalement :

$$W^{xc}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \left[ W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + V_e^H(q) \right] - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} V_e^H(q). \quad (1.46)$$

La quantité entre crochets n'est rien d'autre que le facteur de forme de Hartree qui ignore les effets d'échange et de corrélation. La relation précédente peut aussi s'écrire de la façon suivante :

$$W^{xc}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = W^H(\mathbf{k}, \mathbf{q}) - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} \left[ W^H(\mathbf{k}, \mathbf{q}) - W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \right]. \quad (1.47)$$

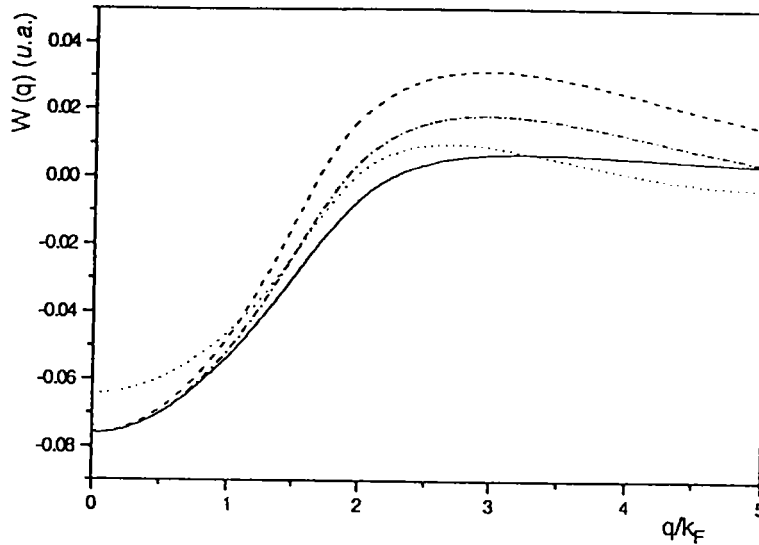


Figure 1.2: Facteur de forme du sodium écranté avec la fonction diélectrique d'Ichimaru et Utsumi [51]. Même légende que la figure (1.1).

## 1.4 L'énergie des métaux et le potentiel effectif

### 1.4.1 Evaluation de l'énergie totale

Dans l'évaluation de l'énergie totale du métal [43, 86, 48], on remarque qu'il y a deux contributions qui proviennent des interactions directes interioniques et de l'énergie électronique, si on laisse à part l'énergie cinétique des ions qui a été ignorée en faisant l'approximation adiabatique et qui est fournie par la physique statistique classique :  $\frac{3}{2}N K_B T$ .

De ces deux contributions, on peut extraire un terme qui dépend de l'arrangement des ions, le potentiel effectif, qui permettra ultérieurement de déterminer le facteur de structure des liquides métalliques à partir des propriétés microscopiques de la matière.

#### Interaction directe interionique

L'énergie d'interaction directe entre les ions est

$$E_d = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{\tilde{Z}^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (1.48)$$

où  $\tilde{Z} = Z - \rho$  est la valence effective et  $\rho$  est la lacune de charge.

On a divisé par  $N$  pour avoir la contribution par ion et le coefficient  $\frac{1}{2}$  provient de ce que les ions sont comptés deux fois lorsqu'ils sont pris deux à deux.

## Energie électronique

L'énergie électronique ou valeur propre de l'équation de Schrödinger (1.9) du modèle de potentiel calculé au second ordre des perturbations est donnée par

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \left[ \frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | \mathcal{W}(r) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{2 |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}(r) | \mathbf{k} \rangle|^2}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} \right]. \quad (1.49)$$

Pour obtenir l'énergie par ion, on divise par  $N$  la somme de toutes les énergies  $E_k$  des états occupés.

Quand on calcule le facteur de forme écranté dans l'approximation du champ auto-cohérent de Hartree, on calcule l'énergie d'un électron dans le champ des ions et des autres électrons de conduction. De ce fait, l'interaction électron-électron est comptée deux fois. Pour obtenir l'énergie totale correcte, nous devons retrancher une fois l'énergie électron-électron. Cette énergie s'obtient en intégrant le produit de la variation spatiale de la densité électronique totale par le potentiel auto-cohérent des électrons de conduction

$$E_{ee} = \frac{1}{2N} \int n(\mathbf{r}) \mathcal{V}_e^H(r) d\mathbf{r}. \quad (1.50)$$

L'énergie totale par ion se met sous la forme

$$E = \frac{3}{2} K_B T + E_d + E_{el} - E_{ee}. \quad (1.51)$$

### 1.4.2 Energie de structure de bande

Elle est définie comme la somme du terme du second ordre de  $E_{el}$  et de  $E_{ee}$ , soit

$$E_{bs} = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \left\{ \sum_{q \neq 0} \frac{2 |\mathcal{W}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} \right\} - \frac{V}{2N} \sum_{q \neq 0} n(\mathbf{q}) \mathcal{V}_e^H(q). \quad (1.52)$$

En utilisant l'équation de Poisson et la relation (1.16), on obtient

$$E_{bs} = \sum_{q \neq 0} |S(q)|^2 F(q) \quad (1.53)$$

où  $F(q)$  est la fonction énergie-vecteur d'onde introduite par Harrison [43],

$$F(q) = \frac{2V}{8\pi^3 N} \int_{k \leq k_F} \frac{2|\mathbf{k} + \mathbf{q}| W(r) |\mathbf{k}|^2}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k} - \frac{V}{2N} \frac{q^2}{4\pi} V_{sc}^2(q), \quad (1.54)$$

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

$$V_{sc}(q) = \frac{1 - \varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} [W(q) + V_d(q)] + g(q).$$

Elle dépend du volume mais non de la structure et tend rapidement vers zéro aux grandes valeurs de  $q$ . Shaw [83] a montré également que  $F(q)$  se comporte comme  $-\frac{1}{q^2}$  lorsque  $q$  tend vers zéro, ce qui l'a conduit à définir une caractéristique énergie-vecteur d'onde normée  $F_N(q)$  (cf. figure 1.3), définie par

$$F_N(q) = -\frac{q^2}{2\pi \tilde{Z}^2 N} F(q). \quad (1.55)$$

Celle-ci tend vers 1 aux petits vecteurs d'onde et a pour expression dans le cas général :

$$F_N(q) = -\left(\frac{q^2 V}{4\pi \tilde{Z} N}\right)^2 \left[ \frac{1 - \varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} [W(q) + V_d(q)]^2 + 2g(q) \cdot [W(q) + V_d(q)] \right. \\ \left. + \varepsilon_H(q) \cdot g^2(q) + h(q) \right] \quad (1.56)$$

où

$$h(q) = \frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{F^2(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k}. \quad (1.57)$$

On peut également tenir compte des effets d'échange et de corrélation en modifiant la fonction  $F_N(q)$  conformément à la démarche de Shaw [83]. Les calculs sont identiques à ceux qu'on a faits pour le facteur de forme. On obtient

$$F_N^{xc}(q) = F_N(q) + \Delta F_N^{xc}(q) \quad (1.58)$$

avec

$$\Delta F_N^{xc}(q) = \left(\frac{q^2 V}{4\pi \tilde{Z} N}\right)^2 \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} G(q) \cdot [W^H(\mathbf{k}, \mathbf{q}) - W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q})]^2. \quad (1.59)$$

Toutes les quantités qui se trouvent dans l'expression précédente ont été déjà définies.



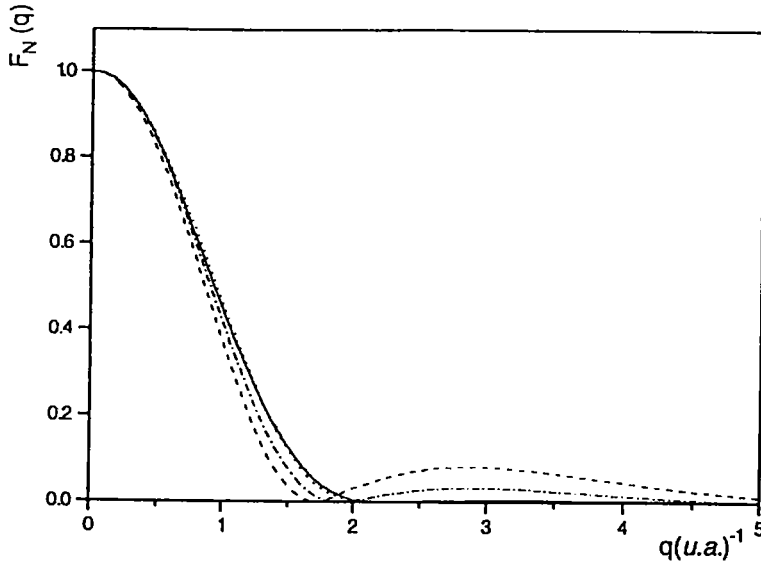


Figure 1.3: Fonction caractéristique énergie-vecteur d'onde normalisée  $F_N(q)$  du sodium. Même légende que la figure (1.1).

### 1.4.3 Potentiel effectif interionique

Le potentiel effectif interionique est une grandeur issue du formalisme des modèles de potentiel qui tient compte du mouvement des électrons. Il a un intérêt considérable vu qu'il permet de déterminer la structure ionique ainsi que les propriétés de transport atomique.

D'après l'équation (1.53), on a :

$$\begin{aligned}
 E_{bs} &= \frac{1}{N^2} \sum_{q \neq 0} F(q) \left[ \sum_{\alpha \neq \beta} \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)) + \sum_{\alpha = \beta} \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)) \right] \\
 &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2}{N} \sum_{q \neq 0} F(q) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}) + \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} F(q).
 \end{aligned} \tag{1.60}$$

Pour obtenir le potentiel effectif, on regroupe le terme d'interaction directe avec le terme  $E_{bs}$  qui dépend de la structure, soit :

$$\begin{aligned}
 \frac{U(\mathbf{r})}{N} &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{q \neq 0} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}) \frac{4\pi Z^2}{Vq^2} [1 - F_N(q)] \\
 &= \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} U(\mathbf{R}_{\alpha\beta}).
 \end{aligned} \tag{1.61}$$

Après avoir remplacé la somme discrète par une intégrale sur  $q$ , le potentiel effectif

interionique peut s'écrire finalement :

$$U(r) = \frac{\tilde{Z}^2}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin(qr)}{q} dq \right]. \quad (1.62)$$

## 1.5 Présentation des modèles de potentiel utilisés dans ce travail

Nous présentons dans cette section les trois modèles de potentiel utilisés dans ce travail (Shaw, BHS et Fiolhais) ainsi que le très usité potentiel d'Ashcroft à titre de comparaison. Dans le tableau (1.1), nous présentons les expressions analytique de ces quatre modèles de potentiel dans l'espace réel.

### Le potentiel de Shaw

Ce potentiel est non-local et dépendant de l'énergie. Il s'exprime en fonction de paramètres  $A_\ell(E)$  ajustés sur les termes spectroscopiques de l'ion libre. Nos valeurs de ces paramètres sont résumées dans le tableau (A.1) de l'annexe A. Ils sont liés aux rayons du modèle par la relation d'optimisation ( $A_\ell(E) \cdot R_\ell(E) = Z$ ), qui rend le modèle plus souple et le choix du rayon non-arbitraire. Nous reconnaissons dans l'expression du modèle de Shaw (tableau 1.1) la fonction échelon  $\theta$  ainsi que l'opérateur projection qui donne la composante correspondant au nombre quantique  $\ell$ .

### Le potentiel de Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS)

Ce potentiel est non-local et ses paramètres sont indépendants de l'énergie. Il a été déterminé par référence à une seule configuration électronique. Chaque atome est caractérisé par plusieurs types de paramètres tabulés par les auteurs (tableau IV de la référence [13]). La partie locale est décrite au moyens de quatre coefficients  $\alpha_i^{core}$  et  $C_i^{core}$  ( $i = 1, 2$ ) tels que  $C_1^{core} + C_2^{core} = 1$ . La partie non-locale s'exprime en fonction de paramètres  $\alpha_i(\ell)$  ( $i = 1$  à  $3$ ) tels que  $\alpha_{i+3}(\ell) = \alpha_i(\ell)$  et  $C_j(\ell)$  ( $j = 1$  à  $6$ ). Ces derniers sont reliés aux  $A_i(\ell)$  intervenant dans l'expression du potentiel par :  $C_i(\ell) = - \sum_{p=1}^6 A_p(\ell) Q_{i_p}$ . L'expression de  $Q_{i_p}$  est donnée dans l'annexe B.

## Le potentiel de Fiolhais

C'est un potentiel local et indépendant de l'énergie qui a été déterminé pour les métaux solides et qui se présente comme un raffinement du modèle du jellium en étant basé sur trois paramètres liés à la densité : le rayon électronique  $r_s$ , la valence  $Z$  et la densité interstitielle  $N_{int}$ . Il s'exprime en fonction de paramètres  $\alpha$  et  $R_M$  déterminés à partir de deux conditions fixées par les auteurs [32]. On obtient ainsi deux familles de pseudopotentiels qui sont les pseudopotentiels universel et individuel (voir annexe C).

## Le potentiel d'Ashcroft

Ce potentiel est également local et indépendant de l'énergie. Il ne s'exprime qu'en fonction d'un seul paramètre,  $R_c$ , qui peut être ajusté sur diverses propriétés du corps étudié. Sa forme analytique est aussi simple que possible, ce qui explique son succès.

Pour tous ces potentiels, la démarche générale exposée dans ce chapitre reste valable, chacun n'étant qu'un cas particulier de la forme la plus générale. Ainsi, la forme générale du facteur de forme écranté s'écrit, d'après les relations (1.18), (1.38) et (1.47) :

$$W^{xc}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{W(q) + V_d(q)}{\varepsilon_H(q)} + F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + g(q) - \frac{G(q)}{\varepsilon(q)} \left[ \frac{W(q) + V_d(q)}{\varepsilon_H(q)} + g(q) - W(q) \right] \quad (1.63)$$

et la caractéristique normalisée énergie vecteur d'onde (cf. relations (1.56), (1.58) et (1.59)) :

$$F_N^{xc}(q) = \left( \frac{q^2 V}{4\pi Z N} \right)^2 \left[ \frac{\varepsilon_H(q)-1}{\varepsilon_H(q)} [W(q) + V_d(q)]^2 - 2g(q) \cdot [W(q) + V_d(q)] - \varepsilon_H(q) \cdot g^2(q) - h(q) + \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} G(q) \cdot \left[ \frac{W(q) + V_d(q)}{\varepsilon_H(q)} + g(q) - W(q) \right]^2 \right] \quad (1.64)$$

Les tableaux 1.2 et 1.3 présentent de façon synoptique les expressions des grandeurs  $W(q)$ ,  $V_d(q)$ ,  $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ ,  $g(q)$  et  $h(q)$  pour chacun de ces potentiels. Chacun a une expression différente de son facteur de forme nu ( $W(q) + F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ ). Le potentiel lié à la lacune de charge n'apparaît que pour le potentiel de Shaw, dépendant de l'énergie.  $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ ,  $g(q)$  et  $h(q)$  s'annulent dans le cas des potentiels locaux et ainsi, les expressions de  $W^{xc}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  et de  $F_N^{xc}(q)$  sont considérablement simplifiées.

$W(q)$	Shaw	$-\frac{4\pi Z}{q^2\Omega}$
	BHS (SH)	$-\frac{4\pi Z}{q^2\Omega} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} \exp\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i^{core}}\right)$
	BHS (HA)	$\left\{ -\frac{4\pi Z}{q^2\Omega} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} e\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i^{core}}\right) + \right.$ $\left. \frac{\pi^{3/2}}{\Omega} \sum_{i=1}^3 \frac{e\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i(2)}\right)}{\alpha_i^{3/2}(2)} \left[ A_i(2) + \left( \frac{3}{2\alpha_i(2)} - \frac{q^2}{4\alpha_i^2(2)} \right) A_{i+3}(2) \right] \right\}$
	Fiolhais	$\frac{4\pi Z R_M^2}{\Omega} \left[ -\frac{1}{(qR_M)^2} + \frac{1}{(qR_M)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{((qR_M)^2 + \alpha^2)^2} + \frac{2A}{((qR_M)^2 + 1)^2} \right]$
	Ashcroft	$-\frac{4\pi Z}{q^2\Omega} \cos(qR_c)$
$V_d(q)$	Shaw	$\frac{4\pi\rho}{q^2\Omega} M(q)$
	BHS (SH)	0
	BHS (HA)	0
	Fiolhais	0
	Ashcroft	0
$F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$	Shaw	$-\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta) A_\ell R_\ell^3 \int_0^1 J_\ell(k'R_\ell x) J_\ell(kR_\ell x) x(x-1) dx$
	BHS (SH)	$\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta) \int_0^\infty \Delta V_\ell(r) J_\ell(k'r) J_\ell(kr) r^2 dr$
	BHS (HA)	$\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\ell=0}^{\ell_0-1} (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta) \int_0^\infty (\Delta V_\ell(r) - \Delta V_2(r)) J_\ell(k'r) J_\ell(kr) r^2 dr$
	Fiolhais	0
	Ashcroft	0

Tableau 1.2: Expressions de  $W(q)$ ,  $V_d(q)$  et  $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ .

g(q)	Shaw	$\frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon_H(q)} \int_{k \leq k_F} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 -  \mathbf{k} + \mathbf{q} ^2} d\mathbf{k}$
	BHS (SH)	$\frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon_H(q)} \int_{k \leq k_F} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 -  \mathbf{k} + \mathbf{q} ^2} d\mathbf{k}$
	BHS (HA)	$\frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon_H(q)} \int_{k \leq k_F} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 -  \mathbf{k} + \mathbf{q} ^2} d\mathbf{k}$
	Fiolhais	0
	Ashcroft	0
h(q)	Shaw	$\frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{F^2(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 -  \mathbf{k} + \mathbf{q} ^2} d\mathbf{k}$
	BHS (SH)	$\frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{F^2(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 -  \mathbf{k} + \mathbf{q} ^2} d\mathbf{k}$
	BHS (HA)	$\frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{F^2(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{k^2 -  \mathbf{k} + \mathbf{q} ^2} d\mathbf{k}$
	Fiolhais	0
	Ashcroft	0

Tableau 1.3: Expressions de g(q) et de h(q).

### Influence du pseudopotentiel sur le potentiel effectif

Les figures (1.4a) et (1.4b) montrent les potentiels de paire du sodium et de l'aluminium calculés en utilisant différents modèles de potentiels : Ashcroft (ECM), Fiolhais (F), Bachelet (BHS) et Shaw (OMP) avec la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi. On a choisi le sodium et l'aluminium parce que ces métaux sont considérés comme les éléments les plus représentatifs des métaux à liaisons (s-p).

La première remarque qu'on peut tirer de ces courbes est que le potentiel effectif de paire varie d'un élément à l'autre. Les potentiels issus de l'approximation locale conduisent à des résultats voisins mais très différents de ceux qui proviennent de l'approximation non-locale. Pour Al par exemple, les potentiels effectifs dérivés de l'approximation locale ne présentent pas de puits au niveau des premiers voisins mais seulement un épaulement, alors que pour le sodium, figure (1.4a), ils ont à peu près la même allure. Enfin, les potentiels calculés avec l'approximation non-locale ont, d'une part, un cœur répulsif plus petit et, d'autre part, un premier minimum plus profond que ceux obtenus à partir de l'approximation locale.

Comme nous le verrons dans les chapitres 3 et 4, les potentiels effectifs issus des approches locale et non-locale des pseudopotentiels varient d'autant plus que la valence est élevée, et cela a une grande influence sur la structure. En effet, dans le cas de Na, on note un minimum à peu près similaire dans les approches locale et non-locale. La position de ces minimum est située au voisinage du premier pic de  $g(r)$  et cela nous amène à avoir une structure atomique assez bonne avec les deux approches. Par contre, dans le cas d'Al, on remarque que le potentiel de Fiolhais, dans les approximations "universelle" et "individuelle", présente un rayon sensiblement trop grand qui est à l'origine de la divergence de l'équation intégrale SMSA. Par suite, on ne peut pas calculer la structure avec le potentiel de Fiolhais pour les polyvalents avec les paramètres qui ont été fournis par les auteurs [32]. En revanche, avec le potentiel de Bachelet, on a pu obtenir la convergence de l'équation intégrale, mais l'accord expérience-calcul est cependant loin d'être réalisé. On peut expliquer cela par les caractéristiques propres du potentiel effectif de Bachelet, qui se distinguent de celles des autres potentiels par une profondeur excessive du puits principal et des amplitudes trop grandes des oscillations.

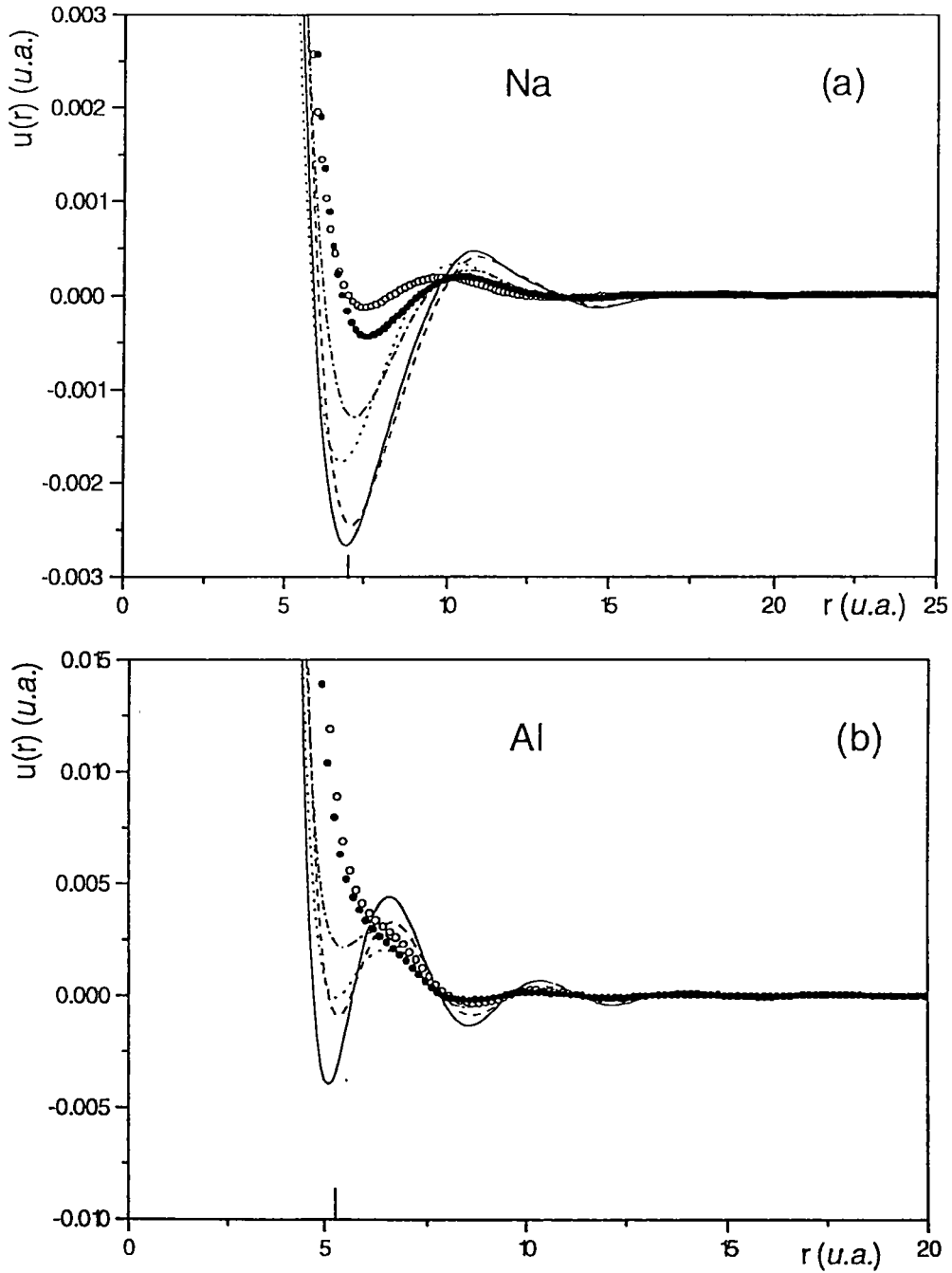


Figure 1.4 : Potentiels effectifs (a) du sodium et (b) de l'aluminium au voisinage de point de fusion. Bachelet *et al.*: approche de Shaw (—) et approche de Heine-Abarenkov (---). Fiolhais *et al.*: Ind (●●) et Uni (○ ○). Shaw (···) et Ashcroft (-.-.-). La position du maximum de  $g(r)$  est indiquée par la barre verticale.

## CHAPITRE II

*Structure des fluides denses*  
à  
*l'équilibre*



# Chapitre 2

## Structure des fluides denses à

## l'équilibre

### 2.1 Introduction

Dans toute science appliquée, lorsque l'on souhaite obtenir des résultats concrets et chiffrés, suite à la modélisation et l'étude d'un phénomène, on doit effectuer des calculs numériques. Depuis toujours, les physiciens qui sont aussi pour la plupart des mathématiciens, se sont intéressés à la mise au point de méthodes permettant l'évaluation numérique des résultats théoriques. En fait, une grande part de leur travail consiste à mettre en œuvre les algorithmes, en essayant, dans la mesure du possible, d'en diminuer les temps de calcul et d'en augmenter la précision. Ceci est dû au fait que les moyens de calcul offerts par les ordinateurs sont de jour en jour plus performants. La performance croissante des ordinateurs incite de plus en plus à modéliser mathématiquement les phénomènes les plus complexes, à résoudre numériquement les équations régissant ces modèles et à analyser les résultats ainsi obtenus : c'est ce qu'on appelle la simulation numérique. Dans un grand nombre de domaines, la simulation numérique est le seul moyen d'obtenir des renseignements quelques peu fiables sur un phénomène. Un de ces domaines particuliers est par exemple la théorie des fluides denses où on utilise les méthodes de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (DM) [67] pour la détermination de la fonction

de distribution radiale  $g(r)$ .

Cependant, il existe une autre voie pour calculer  $g(r)$  : les méthodes semi-analytiques, appelées ainsi car elles sont formulées à partir d'équations analytiques approximatives, qui conduisent le plus souvent à des solutions numériques. Parmi ces méthodes fondées sur la physique statistique classique, il en existe deux types : celle dite des perturbations thermodynamiques [56] et celle des équations intégrales, basée sur le système d'équations formé par la relation d'Ornstein-Zernike (OZ) [69] et une relation de fermeture [71, 21].

Le but de ce chapitre est l'étude systématique des différentes approximations permettant de déterminer la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Après avoir exposé, dans la section (2.2), un rappel de la physique statistique des systèmes en interactions, nous tirerons, dans la section (2.3), les équations d'état et la fonction de distribution radiale  $g(r)$  pour les liquides classiques et isolants. La méthode des équations intégrales sera ensuite donnée dans la section (2.4) et, sur la base de ces considérations, nous généraliserons cette théorie à l'étude de la structure des métaux normaux dans la section (2.5).

## 2.2 Statistique des systèmes en interaction

Pour traiter les systèmes réels par la méthode statistique, Gibbs a développé la statistique des systèmes en interaction.

On considère alors l'ensemble grand canonique comme une assemblée de molécules géantes, où chaque molécule représente un système de l'ensemble. Le système est dit ouvert<sup>1</sup> car le nombre des particules est variable, tandis que le volume  $V$  et la température du thermostat avec lequel il est en contact restent constants. Obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, il est clair alors que la densité de probabilité dans l'espace des phases est :

$$\rho(E, N) = \exp[\beta(\Omega + N\mu - E)] \quad (2.1)$$

où  $E = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  est l'énergie du système,  $e^{\beta\Omega}$  un facteur de normalisation,  $\mu$  le

---

<sup>1</sup> Contrairement aux ensembles microcanonique et canonique qui traitent des systèmes dit fermés car le nombre de particules est fixé.

potentiel chimique, et  $\Omega$  le grand potentiel qui est équivalent à l'énergie libre de Helmholtz pour les systèmes fermés :

$$\Omega = F - N\mu = -PV, \quad (2.2)$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Pour simplifier l'exposé, les systèmes considérés dans ce chapitre seront supposés ne contenir qu'une seule espèce chimique. Nous désignerons par  $\mathbf{r}_i$  l'ensemble des coordonnées indispensables pour définir la position des particules et  $\mathbf{p}^i$  l'ensemble des moments conjugués correspondants, le point représentatif du système dans l'espace des phases étant défini par l'ensemble  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  des  $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}^i$  relatifs aux  $N$  particules constituant le système.

Nous traiterons ce problème dans son aspect quantique, étant entendu que l'aspect classique s'en déduit en remplaçant les sommes sur les états quantiques par des intégrales sur l'espace des phases. A cet effet, l'équation (2.1) représente les valeurs propres de l'opérateur densité  $\hat{\rho}$  dans l'état  $\Psi_k(N)$ , défini par :

$$\hat{\rho} = \exp [\beta (\Omega + \mathcal{N} \mu - \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}))] \quad (2.3)$$

où

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}^i \cdot \mathbf{p}^i}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

est l'opérateur hamiltonien du système lorsque celui-ci est supposé être formé de  $N$  particules et  $\mathcal{N}$  est l'opérateur nombre de particules du système.

Soient  $\Psi_k(N)$ , les fonctions propres de ces deux opérateurs, telles que :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\Psi_k(N) &= E_k(N)\Psi_k(N) \\ \mathcal{N}\Psi_k(N) &= N_k\Psi_k(N). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Comme  $\hat{\rho}$  est une fonction des opérateurs  $\mathcal{H}$  et  $\mathcal{N}$ , les fonctions  $\Psi_k(N)$  sont aussi fonctions propres de l'opérateur  $\hat{\rho}$ , donc :

$$\hat{\rho}\Psi_k(N) = \exp [\beta (\Omega + N\mu - E_k(N))] \Psi_k(N). \quad (2.6)$$

La condition de normalisation de  $\hat{\rho}$  s'écrit :

$$\sum_{N,k} \exp [\beta (\Omega + N\mu - E_k(N))] = 1 \quad (2.7)$$

$$\exp(-\beta\Omega) = \sum_{N,k} \exp [\beta (N\mu - E_k(N))] = \Xi \quad (2.8)$$

où  $\Xi$  est la grande fonction de partition. On a donc :

$$\Omega = -\frac{\ln \Xi}{\beta}. \quad (2.9)$$

Pour faire l'approximation pseudo-classique, nous pouvons remplacer la somme sur  $k$  par une intégrale sur  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ , où  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  est l'élément de volume de l'espace des phases relatif à  $N$  particules, en tenant pour acquis que le volume d'une cellule de cet espace est  $h^{3N}$  et en divisant par  $N!$  pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules :

$$\Xi = \sum_{N,k} \exp [\beta (N\mu - E_k(N))] \simeq \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta N\mu)}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (2.10)$$

En effectuant l'intégration sur les impulsions et en introduisant la longueur d'onde thermique de de Broglie définie par l'expression suivante :

$$\Lambda = \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.11)$$

la grande fonction de partition se réduit alors à :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{z^N}{N!} \right) Z_N \quad (2.12)$$

où  $z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}$  est la fugacité ou activité, et  $Z_N$  est l'intégrale de configuration :

$$Z_N = \int \exp(-\beta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.13)$$

En ces termes, la densité de probabilité est donc :

$$\hat{\rho}(N, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{N! h^{3N} \Xi} \exp [\beta (\mathcal{N} \mu - \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}))]. \quad (2.14)$$

A partir de cette équation, il est possible de déduire, par intégration, les différentes fonctions de distribution réduites.

Le calcul des fonctions de distribution spatiales se fait aisément en intégrant par rapport aux moments :

$$\rho(N, \mathbf{r}) = \int \rho(N, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (2.15)$$

De même, la probabilité  $\rho(N)$  de trouver le système avec  $N$  particules, est obtenue en intégrant  $\rho(N, \mathbf{r}, \mathbf{p})$  sur les coordonnées et les impulsions :

$$\rho(N) = \int \rho(N, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (2.16)$$

Pour l'étude de la structure des liquides, nous allons introduire une nouvelle fonction appelée fonction de corrélation qui est définie de la façon suivante pour un système homogène :

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\rho^n} \quad (2.17)$$

où  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  est la fonction de distribution d'un groupe de  $n$  particules identiques parmi  $N$  et est définie par :

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq n} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \exp(-\beta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.18)$$

Sa normalisation implique que :

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle. \quad (2.19)$$

En particulier :

$$\begin{aligned} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 &= \langle N \rangle \\ \int \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Pour un système homogène, la fonction densité à une particule est :  $\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$ .

La normalisation de (2.20) entraîne :

$$\int [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2, \quad (2.21)$$

soit pour un système homogène :

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) dr = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (2.22)$$

où  $g(r) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , avec  $r = |\mathbf{r}_{12}| = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ , est aussi appelée fonction de corrélation de paire et décrit généralement l'ordre local caractéristique du liquide. Quand  $r$  tend vers l'infini, le potentiel d'interaction devient sans effet et  $g(r)$  tend vers la limite correspondant au fluide complètement désordonné, le gaz idéal, soit

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1. \quad (2.23)$$

La fonction de distribution radiale  $g(r)$  joue un rôle central dans la théorie des liquides, elle est importante pour deux raisons ; la première est qu'elle est accessible par diffraction de rayons X ou de neutrons, la deuxième est qu'elle apparaît explicitement, avec le potentiel de paire  $u(r)$ , dans les expressions des propriétés thermodynamiques telles que l'énergie interne, la pression etc..

## 2.3 Fonction de distribution radiale

Considérons un système à  $N$  particules identiques de densité  $\rho$  [69, 99]. Pour décrire un tel système, nous utiliserons la fonction de distribution radiale  $g(\mathbf{r})$ , où  $\rho g(\mathbf{r})$  représente la probabilité de trouver un atome  $i$  dans un élément de volume  $d\mathbf{r}_i$  à une distance  $\mathbf{r}_i$  sachant que l'autre atome se trouve à l'origine.

$$\rho g(\mathbf{r}) = N^{-1} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (2.24)$$

Ici,  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  représentent les positions des atomes,  $\langle \dots \rangle$  la moyenne statistique et  $\delta$  la distribution de Dirac. Dans le cas d'un milieu isotrope tel un milieu liquide,  $g(\mathbf{r}) = g(r)$ .

La détermination expérimentale de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  est effectuée par diverses méthodes de diffraction d'ondes cohérentes par les atomes. Parce que  $g(r)$  diffère de l'unité seulement pour les petites valeurs de  $r$ , (cf. figure 2.2b), la cohérence ne peut être obtenue qu'avec des longueurs d'ondes inférieures aux distances interatomiques, c'est-à-dire avec des rayons X ou des neutrons thermiques dont les longueurs d'onde sont comprises entre 0,5 et 3Å. La figure (2.1) permet de voir que la différence des chemins parcourus par deux rayons incidents, respectivement en  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$ , est  $r_{ij} \sin \varphi$ . A cette différence de marche correspond la différence de phase  $\Delta p_{inc} = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_{ij}$ ,  $\mathbf{k}_0$  étant le vecteur d'onde de forme  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde. Pour l'onde diffractée de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , on trouve de manière analogue  $\Delta p_{dif} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}$ , de sorte que la différence de phase totale entre le rayon diffusé en  $\mathbf{r}_j$  et celui diffusé en  $\mathbf{r}_i$  est :  $\delta = \Delta p_{inc} + \Delta p_{dif} = (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_{ij}$ . Ainsi, le rayon diffusé en

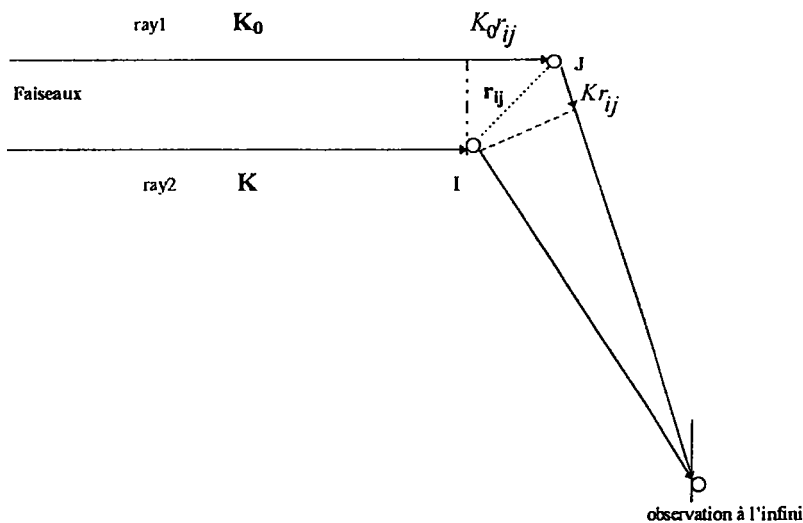


Figure 2.1: Diagramme montrant la différence de phase entre deux rayons incidents diffusés respectivement par les atomes  $i$  et  $j$ .

$r_j$  se distingue du rayon diffusé en  $r_i$  par le facteur de phase  $\exp(i\delta)$  et l'intensité du rayonnement diffracté sera donc

$$I(q) = f^2(q) \left\langle \sum_{\text{paire}} \exp(i\delta) \right\rangle \propto S(q). \quad (2.25)$$

Pour un milieu à un composant,  $f_i(q) = f_j(q)$ , où  $f(q)$  est le facteur de diffusion atomique.

Après avoir normalisé la relation (2.25), nous obtenons le facteur de structure (cf. figure 2.2c) défini, pour  $q \neq 0$ , par :

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^\infty r (g(r) - 1) \sin(qr) dr. \quad (2.26)$$

Pour obtenir la fonction de distribution radiale expérimentale, il reste à appliquer le théorème d'inversion de Fourier à la dernière relation. Ainsi, elle joue un rôle fondamental en théorie des liquides car elle contient toute l'information sur les corrélations spatiales entre les ions. De plus la fonction de corrélation de paire permet de déterminer un grand nombre de propriétés thermodynamiques, [28] mais aussi de propriétés dynamiques, qu'il s'agisse de liquides métalliques ou de corps en solution [36]. Par exemple, la limite de (2.26), quand  $q = 0$ , est donnée par :

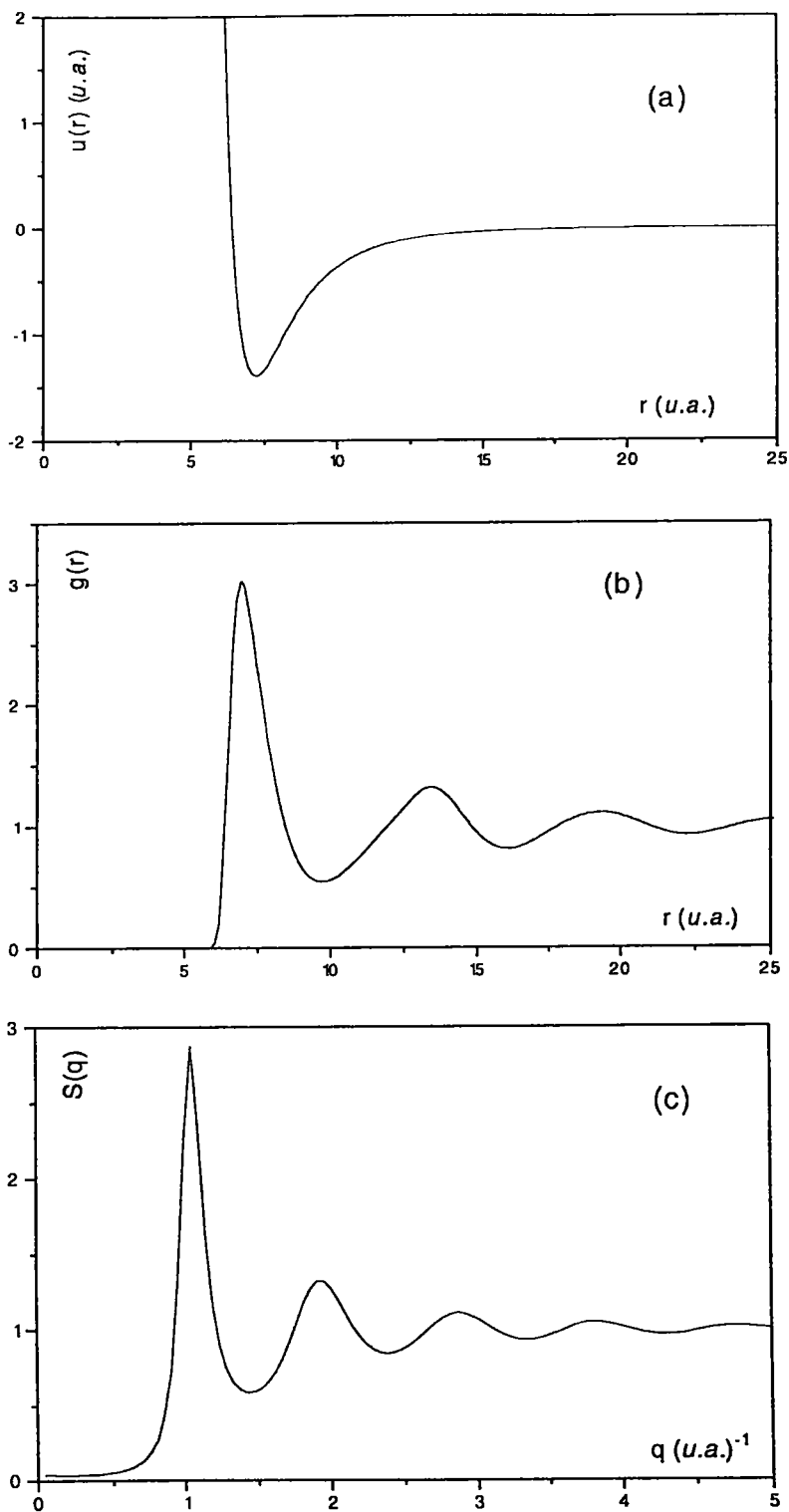


Figure 2.2: Fluide de Lennard-Jones : (a) potentiel effectif, (b) fonction de distribution radiale et (c) facteur de structure.



$$S(0) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) dr = \frac{\rho}{\beta} \chi_T(\rho) \quad (2.27)$$

où  $\chi_T$  est la compressibilité isotherme définie par :

$$\chi_T^{-1} = -V \left( \frac{dP}{dV} \right)_T. \quad (2.28)$$

Elle peut également être exprimée en fonction des fluctuations du nombre de particules à partir des relations (2.22) et (2.27), soit

$$\chi_T = \frac{\beta \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\rho \langle N \rangle}. \quad (2.29)$$

L'intégration de (2.28) entraîne

$$P_c = \frac{1}{\beta} \int_0^\rho \frac{d\rho'}{\rho' \chi_T(\rho')}. \quad (2.30)$$

Cette relation fournit une équation d'état indépendamment de toute approximation sur l'énergie potentielle et dont l'utilisation n'est pas limitée aux systèmes de particules interagissant avec un potentiel de paire.

Si on utilise l'hypothèse qui admet que l'énergie potentielle d'un fluide résulte de la superposition d'interactions de paire à symétrie sphérique (cf. figure 2.2a),

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}), \quad (2.31)$$

on trouve une seconde équation d'état, c'est l'équation d'état de pression du viriel, qui, cette fois, dépend également du potentiel de paire  $u(r)$  :

$$P_v = \frac{\rho}{\beta} - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty r^3 g(r) \frac{du}{dr} dr. \quad (2.32)$$

L'énergie interne d'un liquide simple s'exprime aussi en fonction de  $u(r)$  et de  $g(r)$  :

$$E = \frac{3}{2} \frac{\langle N \rangle}{\beta} + 2\pi \langle N \rangle \rho \int_0^\infty r^2 g(r) u(r) dr. \quad (2.33)$$

## 2.4 Equations intégrales approximatives

L'étude des états condensés repose essentiellement sur la connaissance des forces d'interaction entre les particules. Si, dans le cas du solide, on peut arriver à dégager quelques modèles de travail permettant l'ébauche d'une théorie, dans le cas du liquide, ceci est malheureusement impossible car on ne peut pas, comme pour un gaz, calculer les grandeurs thermodynamiques ni déterminer leur dépendance par rapport à la température. Ceci est dû aux interactions intenses qui ne permettent pas d'obtenir des relations exactes. D'autre part, le calcul des grandeurs thermodynamiques implique la connaissance précise des lois d'interaction qui sont en général différentes suivant le type de liquide considéré. Cependant, il ne faudrait pas en déduire que toute étude générale est impossible.

Celle-ci a été faite, en particulier par de nombreux auteurs, en supposant que la fonction de distribution radiale, proportionnelle à la probabilité de trouver deux particules distantes de  $r$ , peut être écrite sous la forme :

$$g(r) = \exp(-\beta u(r)) \quad (2.34)$$

où  $u(r)$  est le potentiel de forces moyennes.

Une proposition, faite par Johnson et March [100, 54], est de trouver le potentiel d'interaction à partir des valeurs expérimentales de facteur de structure. Nous abordons le problème d'une façon réciproque, dans le cadre de l'approximation des grandes ondes<sup>2</sup>, en calculant le facteur de structure à partir du potentiel effectif obtenu à partir de la théorie électronique microscopique décrite dans le chapitre précédent. Pour faciliter la résolution de ce genre de problèmes, on peut faire appel à une méthode très utilisée qui évite le calcul direct et insurmontable de  $g(r)$ , en introduisant la fonction de corrélation totale définie par :

$$h(r) = g(r) - 1. \quad (2.35)$$

Ornstein et Zernike (OZ) [69], en 1914, ont proposé de décomposer la fonction de corrélation totale entre deux particules 1 et 2 en une fonction de corrélation directe  $c(r)$  et une fonction de corrélation indirecte. Cette dernière mesure la corrélation de

<sup>2</sup> L'énergie totale  $E = N v_0(n = cte) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(R_{ij}, n = cte)$  devient une constante et ne joue aucun rôle dans le calcul de  $\chi_T$ .

la particule 2 avec la particule 1 par l'intermédiaire de toutes les autres particules, et ceci se traduit par l'intégrale de convolution<sup>3</sup> sur toutes les combinaisons possibles.

Pour un système homogène et isotrope, l'équation OZ s'écrit [42] :

$$h(r) = c(r) + \rho h(r) * c(r) \quad (2.36)$$

qui peut être exprimée dans l'espace réciproque sous la forme :

$$S(q) - 1 = \rho c(q)S(q). \quad (2.37)$$

Ces équations montrent bien que la connaissance de  $c(r)$  est équivalente à celle de  $g(r)$  et que ces deux fonctions véhiculent la même information. Le point de départ des équations intégrales repose sur l'emploi d'approximations qui relient  $g(r)$  à  $u(r)$ .

Il existe deux catégories d'équations intégrales. La première est due à Yvon [101] et à Born et Green [16]. Elle relie exactement  $g(r)$  et  $u(r)$ , mais elle est subordonnée à la connaissance de la fonction de distribution d'ordre trois. De ce fait, elle ne peut être résolue qu'en recourant à une approximation telle celle de Kirkwood [57]

$$g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3). \quad (2.38)$$

La seconde catégorie de relations approximatives entre  $g(r)$  et  $u(r)$  fait appel à l'analyse des diagrammes ou à la théorie des dérivées fonctionnelles. Appartiennent à cette catégorie l'approximation de Percus-Yevick [71] et celle des chaînes hyper-réticulées (HNC).

La bonne qualité de ces approximations est garantie lorsque les équations d'états obtenues par la formule de viriel et par l'intégrale de l'inverse de la compressibilité fournissent des résultats identiques. La théorie des équations intégrales étant approchée, il n'est pas étonnant que les formules de pression du viriel (2.32) et de la compressibilité (2.30) conduisent à des valeurs  $P_v$  et  $P_c$  de la pression dont l'écart relatif augmente avec la densité. C'est pourquoi un effort considérable a été entrepris ces dernières années pour minimiser la différence entre ces valeurs de manière à tendre vers la cohérence thermodynamique [77, 102].

<sup>3</sup> Les intégrales de convolution sont définies par  $F(r) * G(r) = \int F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) G(r') d\mathbf{r}'$ . Si  $F(r) * G(r) = H(r)$ , alors  $F(q)G(q) = H(q)$ .

### 2.4.1 Equation de Pecus-Yevick

Pecus et Yevick ont proposé d'approximer la fonction de corrélation directe  $c(r)$  par la différence entre la fonction de corrélation de paire, qui est aussi la fonction de corrélation directe  $g(r) = (h(r) + 1)$ , et une fonction  $y(r)$  que l'on suppose être équivalente à la fonction de corrélation indirecte, soit :

$$c^{PY}(r) = g(r) - y(r). \quad (2.39)$$

La fonction  $y(r)$  est équivalente à une fonction de corrélation de paire dans laquelle serait exclue l'interaction de paire directe  $u_d(r)$ , soit :

$$y(r) = \exp(-\beta u_{ind}(r)) = \exp[-\beta(u(r) - u_d(r))] = g(r) \exp(\beta u_d(r)). \quad (2.40)$$

Par conséquent, la forme approximative de PY est :

$$c^{PY}(r) = g(r) [1 - \exp(\beta u_d(r))]. \quad (2.41)$$

Après avoir remplacé cette dernière dans l'équation d'OZ, on obtient :

$$g(r_{12}) \exp(\beta u(r_{12})) = 1 + \rho \int g(r_{13}) [1 - \exp(\beta u(r_{13}))] [g(r_{23}) - 1] d\mathbf{r}_3. \quad (2.42)$$

La solution numérique de l'équation intégrale de PY est généralement difficile à obtenir. Néanmoins, l'équation a été résolue analytiquement de manière exacte par Wertheim [96] et Thièle [88] dans le cas du potentiel de sphères dures.

Pour un fluide de sphères dures (HS) de diamètre  $\sigma$ , les fonctions de corrélation sont de la forme :

$$c(r) = \begin{cases} -y(r) & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (2.43)$$

et

$$g(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < \sigma \\ y(r) & \text{si } r \geq \sigma. \end{cases} \quad (2.44)$$

Puisqu'il y a une discontinuité dans  $c(r)$  et dans  $g(r)$  à la valeur  $\sigma$  du diamètre du potentiel de HS, il est avantageux d'introduire à la place de  $c(r)$  la fonction  $y(r)$  qui

est continue pour toute valeur de  $r$ . De plus, et ceci est très important dans l'étude de la théorie des perturbations, la fonction  $y(r)$  n'est pas très sensible à la forme du potentiel interatomique  $u(r)$ .

En tenant compte de (2.43) et (2.44), on peut réécrire la relation d'OZ en fonction de  $y(r)$ .

$$y(r) = 1 + \rho \int_{r' < \sigma} y(r') d\mathbf{r}' - \rho \int_{\substack{r' < \sigma \\ |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \sigma}} y(r') y(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'. \quad (2.45)$$

Cette dernière peut être résolue par la méthode de la transformée de Laplace [71, 88, 96] et le résultat final de  $c(r)$  est :

$$c(r) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 x - \frac{1}{2}\eta\lambda_1 x^3 & \text{si } x < 1 \\ 0 & \text{si } x > 1 \end{cases} \quad (2.46)$$

$$\text{où } \begin{cases} x = \frac{r}{\sigma} \\ \eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \lambda_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \\ \lambda_2 = -\frac{(1+\frac{\eta}{2})^2}{(1-\eta)^4}. \end{cases}$$

Ainsi, on obtient facilement l'expression analytique du facteur de structure  $S(q)$  en utilisant la relation (2.37).

## 2.4.2 Equation de la chaine hyper-réticulée (HNC)

Si on prend le développement limité de  $y(r)$ , la fonction de corrélation directe s'écrit :

$$c^{HNC}(r) = g(r) - 1 - \ln [g(r)] - \beta u_d(r) \quad (2.47)$$

et elle forme avec l'équation d'OZ l'équation intégrale HNC :

$$\ln [g(r_{12})] + \beta u(r_{12}) = \rho \int [g(r_{13}) - 1 - \ln [g(r_{13})] - \beta u(r_{13})] [g(r_{23}) - 1] d\mathbf{r}_3. \quad (2.48)$$

Si l'équation de PY donne de bons résultats pour des potentiels très durs et de courte portée comme dans le cas de HS, à l'opposé l'équation HNC donne de meilleurs résultats pour des potentiels qui présentent une partie attractive à longue portée. On peut dire qu'une équation comble le défaut de l'autre, mais comme les potentiels réalistes des métaux liquides présentent à la fois une partie répulsive relativement molle et une partie oscillante à longue portée, ni l'une ni l'autre des équations n'est bien adaptée au calcul de la structure des liquides métalliques.

### 2.4.3 Approximation sphérique moyenne

Il est intéressant de noter les particularités des potentiels de paires des liquides métalliques, à savoir deux contributions essentielles dont les rôles sont diamétralement opposés. On trouve tout d'abord une partie fortement répulsive qui assure l'ordre à courte distance et qui peut être modélisée le plus souvent par un potentiel de sphères dures. Puis apparaît une partie  $u_1(r)$  attractive, oscillante et fortement amortie qui peut être considérée comme une perturbation. Cette simplification du potentiel est définie par :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ u_1(r) & \text{si } r > \sigma. \end{cases} \quad (2.49)$$

L'approximation sphérique moyenne (MSA) [63] utilise cette simplification et on peut la formuler en terme de  $g(r)$  et  $c(r)$  de la façon suivante :

$$\begin{cases} g(r) = 0 & \text{si } r < \sigma \\ c(r) = -\beta u_1(r) & \text{si } r > \sigma. \end{cases} \quad (2.50)$$

On remarque que MSA correspond à l'équation de PY pour un fluide de sphères dures dans le cas où la perturbation  $u_1(r)$  du potentiel est absente.

### 2.4.4 Equation intégrale SMSA

Pour calculer le facteur de structure des métaux normaux par les méthodes intégrales, on ne peut pas utiliser les approximations de Percus-Yevik ou de HNC qui ne sont pas adaptées aux potentiels métalliques oscillant à longue distance. Ces derniers doivent être découpés au préalable par la méthode de Weeks, Chandler et Andersen (WCA) [95] (voir aussi Gubbins *et al.*[38]) qui ont proposé de décomposer le potentiel interionique (figure 2.3) sous la forme :

$$u(r) = u_{core}(r) + u_{tail}(r) \quad (2.51)$$

avec

$$u_{core}(r) = \begin{cases} u(r) - u_{\min} & \text{si } r < r_m \\ 0 & \text{si } r > r_m \end{cases} \quad (2.52)$$

et

$$u_{tail}(r) = \begin{cases} u_{\min} & \text{si } r < r_m \\ u(r) & \text{si } r > r_m \end{cases} \quad (2.53)$$

où  $r_m$  est la valeur de  $r$  pour laquelle  $u(r_m) = u_{\min}$ .

Avec ces considérations, l'approximation sphérique moyenne se généralise en une équation intégrale, appelée "soft core" MSA (SMSA) proposée par Chihara [21]. Elle se résume à traiter la partie répulsive du potentiel par l'approximation de PY et la partie attractive par l'approximation sphérique moyenne. Ainsi, la fonction de corrélation directe peut se mettre sous la forme :

$$c^{SMSA}(r) = c_0^{PY}(r) + c_1^{MSA}(r). \quad (2.54)$$

Il n'existe pas de solution analytique à cette équation intégrale. La solution est obtenue numériquement par une approche itérative qui peut être effectuée dans l'espace direct ou dans l'espace réciproque, ou alternativement dans les deux. La méthode la plus simple est celle de Picard, mais elle converge lentement. Celle de Newton-Raphson qui utilise la discrétisation des fonctions de corrélation dans l'espace réciproque est plus rapide mais impose d'inverser une matrice d'ordre  $n$ , avec  $n$  le nombre de valeurs discrètes lors de chaque itération. Gillan [37] a proposé de combiner les avantages des deux méthodes, en traitant la partie instable de  $h(r)$  par la méthode de Newton-Raphson et la partie stable par la méthode de Picard. Nous utilisons une procédure analogue à celle de Gillan, mais encore plus rapide [61, 62] et basée sur la décomposition en fonctions sinus [52].

Ayant défini la fonction de corrélation indirecte  $\gamma(r)$  ( $= h(r) - c(r)$ ), on commence par l'initialiser avec une fonction d'essai  $\gamma^0(r)$ , puis on calcule sa transformée de Fourier  $\gamma^0(q)$  avant de l'insérer dans l'équation (OZ) pour obtenir  $C^0(q)$ . Avec une transformée de Fourier inverse, on calcule  $C^0(r)$ , puis on calcule une nouvelle fonction  $C^1(r)$  en utilisant la relation de fermeture :

$$C^1(r) = \exp(-\beta u_0(r)) [\gamma^0(r) + 1 - \beta u_1(r)] - 1 - \gamma^0(r). \quad (2.55)$$

La procédure est ensuite répétée en remplaçant  $C^0(r)$  par  $C^1(r)$  jusqu'à ce qu'on obtienne la convergence.

### 2.4.5 Equation intégrale de mélange

Les équations intégrales non paramétrées PY, HNC, SMSA,... présentent des défauts. D'une part, elles sont incapables de fournir simultanément des résultats corrects pour la structure et les grandeurs thermodynamiques d'un fluide. D'autre part, les compressibilités issues des deux équations d'états  $P_v$  et  $P_c$  ne sont pas compatibles, ce qui entraîne une incohérence thermodynamique. Pour réduire celle-ci, certains auteurs ont introduit des fonctions d'interpolation qui varient entre 0 et 1 dans le but de combiner entre elles les approximations citées ci-dessus. En effet, dans le cas d'un fluide de sphères dures, il apparaît que la fonction de corrélation directe devrait vraisemblablement se situer entre deux approximations choisies. Rowlinson [78] a proposé d'utiliser une fonction  $C(r)$  interpolée entre celles de PY et de HNC, en introduisant une fonction d'interpolation qui ne dépend que de la densité. Cette fonction vaut 0 dans l'approximation de PY. Plus récemment, Rogers et Young [34] ont proposé une équation intégrale, qui est une interpolation entre les approximations de PY et HNC,

$$C^{RY}(r) = \exp(-\beta u(r)) \left[ 1 + \frac{\exp[f(r)\gamma(r)] - 1}{f(r)} \right] - \gamma(r) - 1. \quad (2.56)$$

Puis, Zerah et Hansen [102] ont construit une équation intégrale qui interpole entre SMSA et HNC,

$$C^{HMSA}(r) = \exp(-\beta u_0(r)) \left[ 1 + \frac{\exp[f(r)\{\gamma(r) - \beta u_1(r)\}] - 1}{f(r)} \right] - \gamma(r) - 1 \quad (2.57)$$

où  $f(r)$  est une fonction d'interpolation dépendant de la distance <sup>4</sup> et qui s'écrit en fonction du paramètre ajustable  $\alpha$  positif,

$$f(r) = 1 - \exp(-\alpha r). \quad (2.58)$$

Il a été montré que cette fonction peut être réduite à une constante appelée constante de mélange  $f_0$  qui dépend non seulement de la température et de la densité, mais aussi de la théorie choisie tout en restant dans le domaine compris entre zéro et un [52].

Cette constante est fixée de façon à avoir l'égalité des compressibilités calculées par l'équation d'état du viriel et par l'équation de compressibilité et donc à éliminer l'incohérence thermodynamique.

<sup>4</sup> Quand  $f(r) = 1$ , RY et HMSA se réduisent à HNC et quand  $f(r) = 0$ , RY devient PY alors que HMSA se réduit à SMSA.



## 2.5 Application au calcul de la structure des liquides métalliques

La description d'un métal liquide comme l'aluminium est beaucoup plus compliquée que celle des liquides simples comme l'argon [28]. Dans le cas des liquides de gaz rares,  $g(r)$  est calculé avec un potentiel de paire ne dépendant que de la position des atomes, alors que pour les liquides métalliques, la présence des électrons libres nécessite la connaissance d'interactions interioniques dépendant de la position et de la densité électronique. De plus, l'énergie potentielle contient un terme supplémentaire par rapport à la relation (2.31), qui doit être calculé par un traitement purement quantique :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, n) = Nu_0(n) + \sum_{i,j} u(r_{ij}, n) \quad (2.59)$$

où  $n$  est la densité électronique moyenne ( $= Z\rho$ , où  $Z$  est la valence). Dans cette équation,  $u_0(n)$  est le terme de "volume" qui est indépendant des positions des ions  $\{\mathbf{r}_i\}$ .

En comparant (2.59) avec (2.31) nous voyons clairement que les expressions des grandeurs thermodynamiques des liquides simples, doivent être modifiées pour tenir compte de la dépendance en densité. Ainsi, les relations (2.32) et (2.33) se transforment respectivement en :

$$P_v = \frac{\rho}{\beta} + \rho n \frac{\partial u_0(n)}{\partial n} - 2\pi\rho^2 \int_0^\infty \left[ \frac{r}{3} \frac{\partial u(r, n)}{\partial r} - n \frac{\partial u(r, n)}{\partial n} \right] r^2 g(r, n) dr \quad (2.60)$$

et

$$E = \frac{3}{2} \frac{\langle N \rangle}{\beta} + \langle N \rangle u_0(n) + 2\pi \langle N \rangle \rho \int_0^\infty r^2 g(r, n) u(r, n) dr. \quad (2.61)$$

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté la construction des potentiels effectifs des métaux normaux qui sont obtenus à partir de la théorie du pseudopotentiel et de la théorie de la réponse lineaire [43, 75, 3]. Néanmoins, dans le cadre de ces théories, l'interaction effective  $u(r)$ , dont l'expression générale est donnée par la relation (1.62), est une grandeur indirectement comparable à l'expérience. Un bon potentiel est celui qui décrit bien la structure ainsi que les propriétés atomiques. Ce potentiel est présenté comme la somme d'une interaction directe entre deux ions de charge  $Z$  et une interaction indirecte entre les ions. La deuxième contribution de la

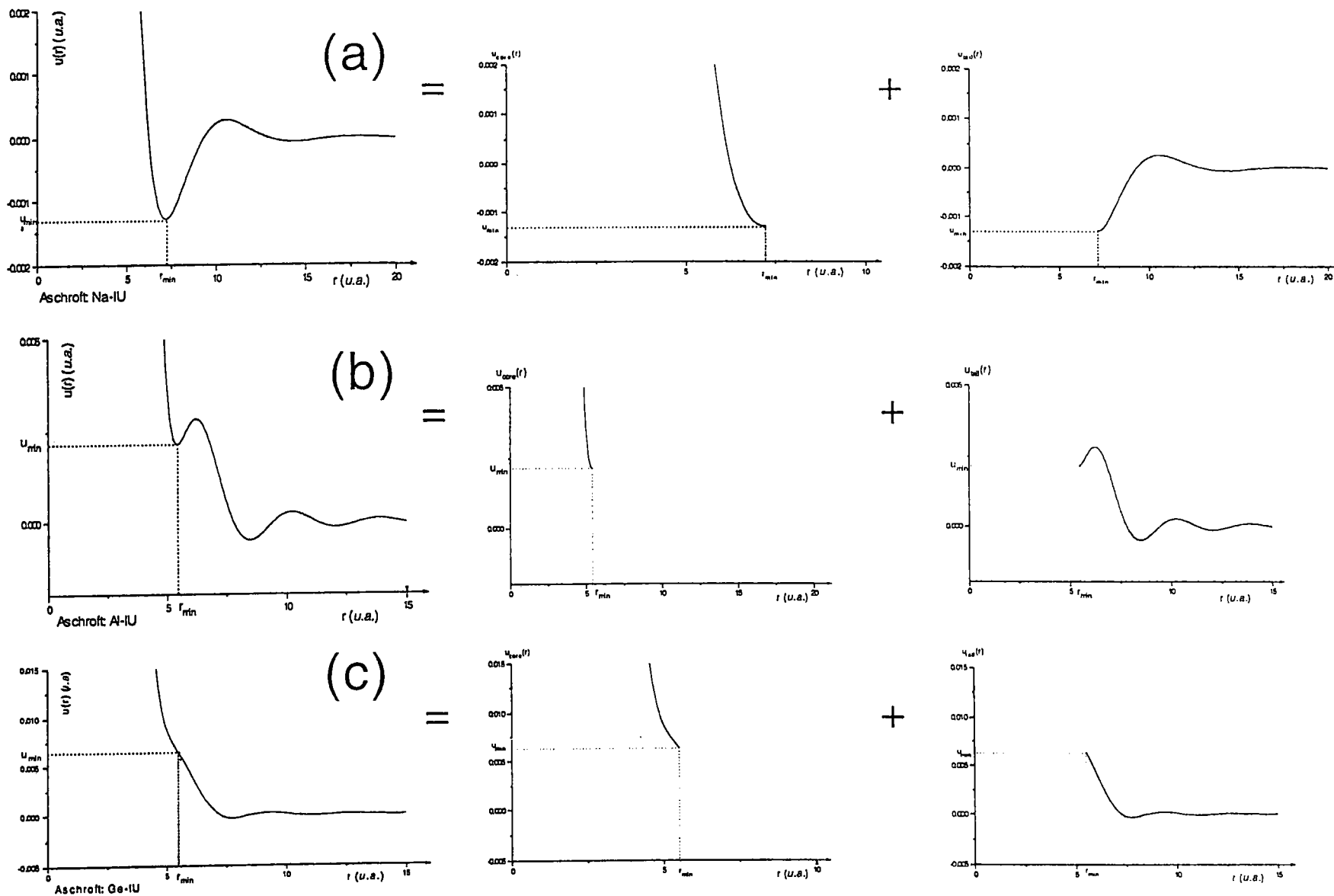


Figure 2.3 : Décomposition du potentiel en une partie répulsive et une partie attractive préconisée par Weeks, Chandler et Andersen (WCA) [95].

relation (1.62) a un intérêt considérable et un rôle non négligeable dans l'étude de la structure des métaux normaux. Dans l'espace réciproque, elle élimine la divergence du potentiel effectif aux faibles valeurs de  $q$ , provenant de l'interaction directe seule. D'autre part, elle permet d'étudier, dans le cadre des théories citées précédemment, l'influence sur la structure des corrections qui sont liées, soit au modèle de potentiel (masse effective, paramètres du modèle, localité,..), soit aux propriétés de volume (échange et corrélation), comme l'ont fait Bretonnet et Regnaut [17].

La forme générale du potentiel effectif des métaux purs est composée d'une partie fortement répulsive donnée par la théorie de Thomas-Fermi [43] et d'une partie oscillante à longue distance, connue sous le nom d'oscillations de Friedel [35], qui a pour origine l'existence d'une singularité logarithmique en  $q = 2k_F$  dans la fonction diélectrique de Lindhard-Hartree.

Suivant le choix du pseudopotentiel et de la fonction diélectrique, on trouve trois types de potentiels métalliques différents : ceux qui présentent un minimum principal négatif (figure 2.3a), ceux qui présentent un premier minimum positif (figure 2.3b) et ceux qui présentent un point d'inflexion au voisinage des premiers voisins (cf. figure 2.3c). Ces deux derniers cas sont typiques des métaux polyvalents.

Le problème lié au calcul de la structure ionique des métaux liquides peut être divisé en deux parties : (i) détermination appropriée des forces interatomiques, (ii) calcul de la fonction de corrélation de paire et du facteur de structure à partir des forces interatomiques.

Si la théorie des perturbations au second ordre du pseudopotentiel s'est révélée satisfaisante pour donner une réponse à la première partie du problème en permettant une description quantitative des métaux de type s-p, la seconde partie apparaît plus difficile à résoudre car la détermination de  $g(r)$  à partir de  $u(r)$  nécessite d'autres approximations.

Selon les données expérimentales de Waseda [92], il est possible de classer la structure des liquides métalliques en trois types différents.

a) Structure dite de sphères dures qui présente les caractéristiques suivantes :

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

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

iii- le nombre des premiers voisins, calculé à partir de la relation

$$N_c = 2n \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 g(r) dr, \text{ est compris entre 9 et 11.}$$

La structure des métaux liquides des groupes IA et IIA, ainsi que celle de Be, Mg, Al, et Pb entrent dans cette catégorie.

b) Structures caractérisées par :

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

ii- les rapports du deuxième pic sur le premier de  $g(r)$  et  $S(q)$  sont légèrement variables,

iii- le nombre des premiers voisins est compris entre 10 et 11.

Zn, Cd, Hg, In et Tl appartiennent à cette catégorie.

c) Structures présentant une grande anomalie qui se traduit par :

i- un épaulement à droite du premier pic du facteur de structure,

ii- même chose que pour la seconde catégorie, les rapports  $\frac{R_2}{R_1}$  et  $\frac{Q_2}{Q_1}$  variables,

iii- le nombre de coordination faible par rapport à celui des autres catégories ( $N_c \simeq 6.5 - 7$ ).

On trouve dans cette catégorie les éléments qui sont semi-conducteurs à l'état solide Si, Ge, Ga, Bi, Sb ainsi que Sn.

# CHAPITRE III

*Structure et thermodynamique  
des  
métaux alcalins*

# Chapitre 3

## Structure et thermodynamique des métaux alcalins

### 3.1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons déjà présenté la théorie des équations intégrales classiques pour calculer la structure des métaux normaux. Il a été montré que la forme générale du facteur de structure est essentiellement déterminée par la partie répulsive du potentiel du paire, alors que les oscillations de Friedel viennent rendre compte de certaines particularités de  $S(q)$ . Mais quand il s'agit de décrire à la fois la structure et la thermodynamique des métaux normaux, la présence de ces oscillations sur une longue portée est primordiale et les équations intégrales précédentes doivent être modifiées, comme cela a été montré dans la section (2.4.5), pour faire disparaître les incohérences thermodynamique et électronique. Avant de présenter nos résultats de structure et de thermodynamique des métaux alcalins, il est bon de rappeler que nous avons fondé beaucoup d'espoirs sur le pseudopotentiel de BHS et que nous y avons consacré beaucoup de temps. Bien que les résultats aient été décevants puisque la transférabilité n'a pas pu être montrée, nous présentons néanmoins quelques résultats dans la section (3.2). L'application des équations intégrales à la détermination de la structure et des grandeurs thermodynamiques est étudiée, pour les métaux alcalins au voisinage du point de fusion, et présentée dans la section (3.3), sous la forme d'un article. Enfin, l'influence du potentiel effectif interionique sur le facteur de structure de Rb et de Cs au voisinage du point critique est également examinée, dans la section (3.4).

## 3.2 Résultats avec le potentiel de BHS

Dans le chapitre 1, en étudiant l'influence du pseudopotentiel sur le potentiel effectif dans le cas du Na, nous avons noté que le potentiel effectif issu du pseudopotentiel de BHS présente un minimum qui coïncide exactement avec la position du premier pic de  $g(r)$  expérimentale et qui est indiquée par une barre verticale dans la figure (1.4a). La présence de ce minimum permet d'avoir une convergence rapide de l'équation intégrale et d'obtenir une fonction de distribution radiale et un facteur de structure plus ou moins bons qui peuvent être comparés avec l'expérience. A l'aide de l'équation intégrale SMSA, nous avons calculé ces deux grandeurs au voisinage du point de fusion à partir des potentiels effectifs écrantés avec la fonction diélectrique de VS et présentés dans la figure (3.1a), en utilisant les deux approches de Shaw et de Heine-Abarenkov.

Ces potentiels sont presque semblables si on exclut la profondeur et la dureté. L'approche de Shaw donne un potentiel plus profond et présente un cœur plus petit que celui qui est obtenu avec l'approche de Heine-Abarenkov.

Les figures (3.1b) et (3.1c) présentent la fonction de distribution radiale et le facteur de structure que nous avons calculés et qui sont en accord avec l'expérience en position, alors que la hauteur du premier pic et les oscillations successives sont très importantes.

Les figures (3.2) et (3.3) montrent les potentiels effectifs et les fonctions de distribution radiale, ainsi que  $S(q)$ , des deux autres éléments alcalins K et Rb respectivement. Comme élément de comparaison, nous avons tracé les courbes avec trois fonctions diélectriques. De toute évidence, aucune forme de la fonction d'échange et de corrélation ne peut décrire ces deux grandeurs expérimentales de structure ( $g(r)$  et  $S(q)$ ). Ceci peut s'expliquer, soit par la profondeur excessive du potentiel de BHS, soit par les oscillations irrégulières du potentiel effectif aux distances intermédiaires. Ce sont deux particularités qu'on ne retrouve pas dans d'autres modèles de potentiels (Shaw, Ashcroft et Fiolhais).

La convergence de l'équation intégrale a été obtenue à la fois dans le cas de K et de Rb, mais la solution de  $S(q)$  n'est pas physique aux valeurs intermédiaires du vecteur d'onde ;  $S(q)$  présente un point singulier au point  $q = 0,67$  (u.a.)<sup>-1</sup> pour K et au voisinage de  $q = 0,60$  (u.a.)<sup>-1</sup> pour Rb ainsi qu'une divergence du premier pic. Ceci est lié aux oscillations de  $g(r)$  qui sont trop prononcées aux grandes valeurs de

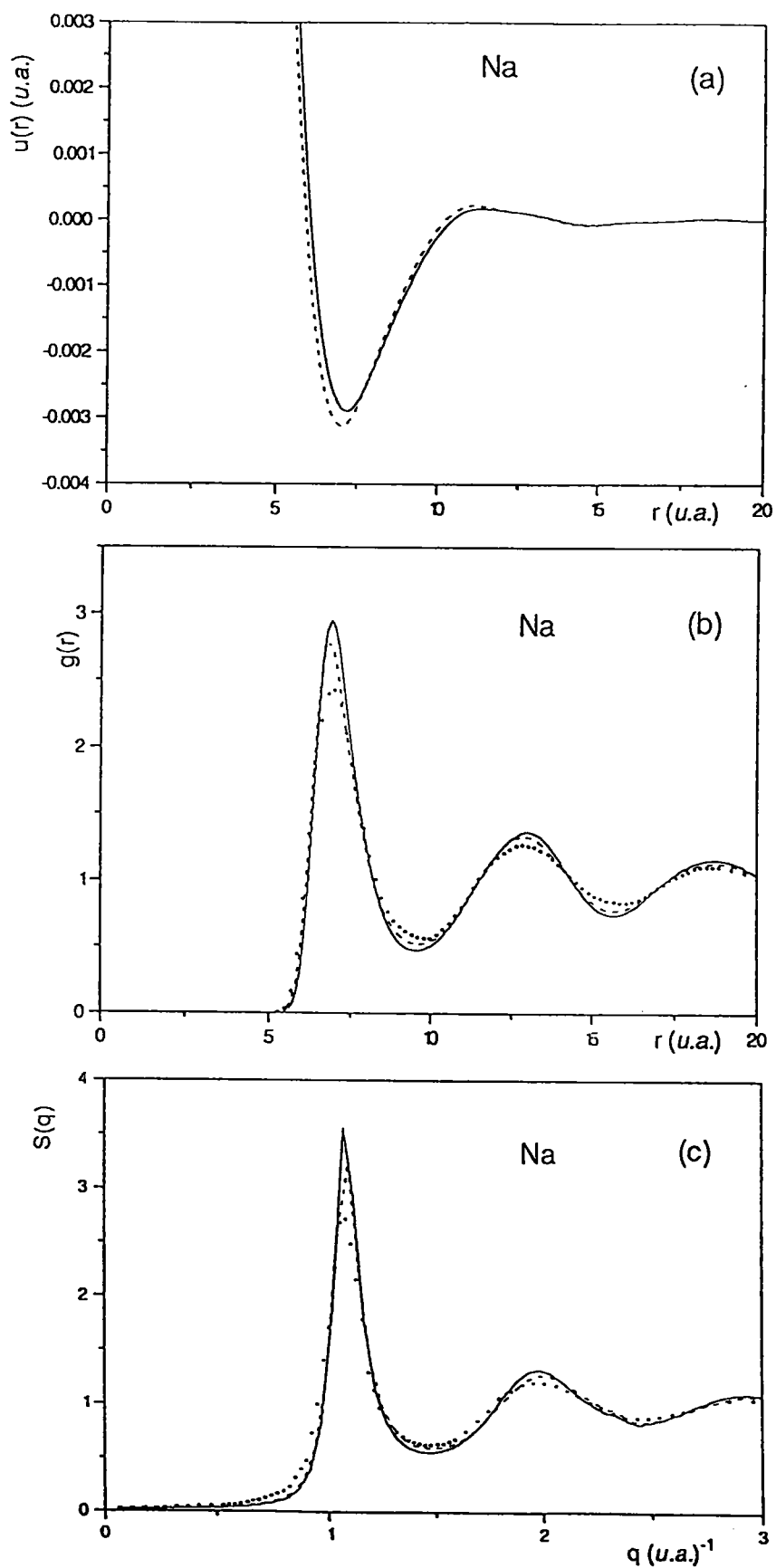


Figure 3.1 : (a) potentiel effectif , (b) fonction de distribution radiale, (c) facteur de structure de Na obtenus avec SMSA pour le pseudopotentiel de BHS-VS : (—) approche de Heine-Abarenkov, (---) approche de Shaw. Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda [92].



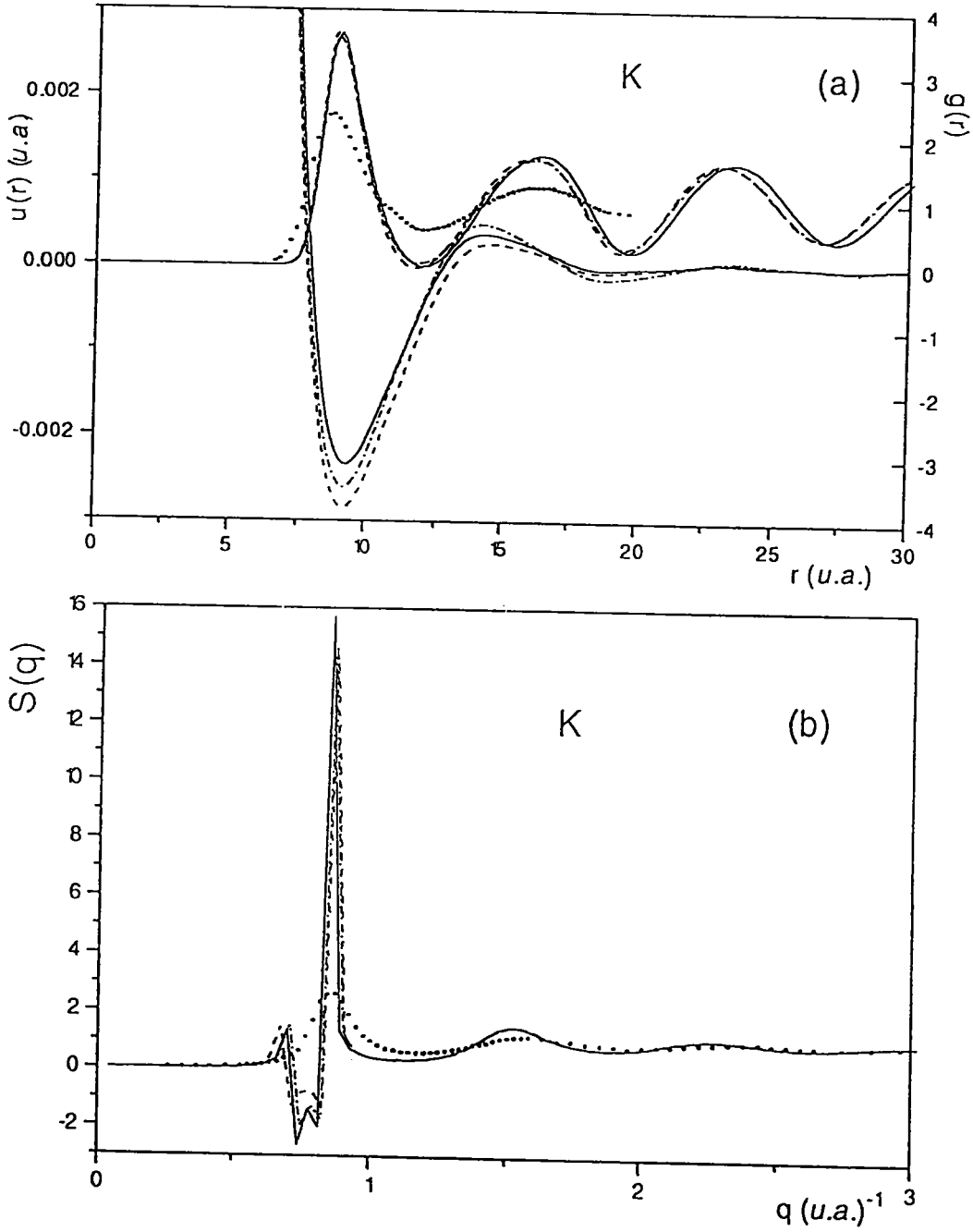


Figure 3.2 : (a) potentiels effectifs et fonctions de distribution radiale, (b) facteurs de structure de K obtenus avec SMSA pour :  $(- -)$  BHS-VS,  $(-)$  BHS-OB,  $(- \cdot -)$  BHS-IU. Les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda [92].

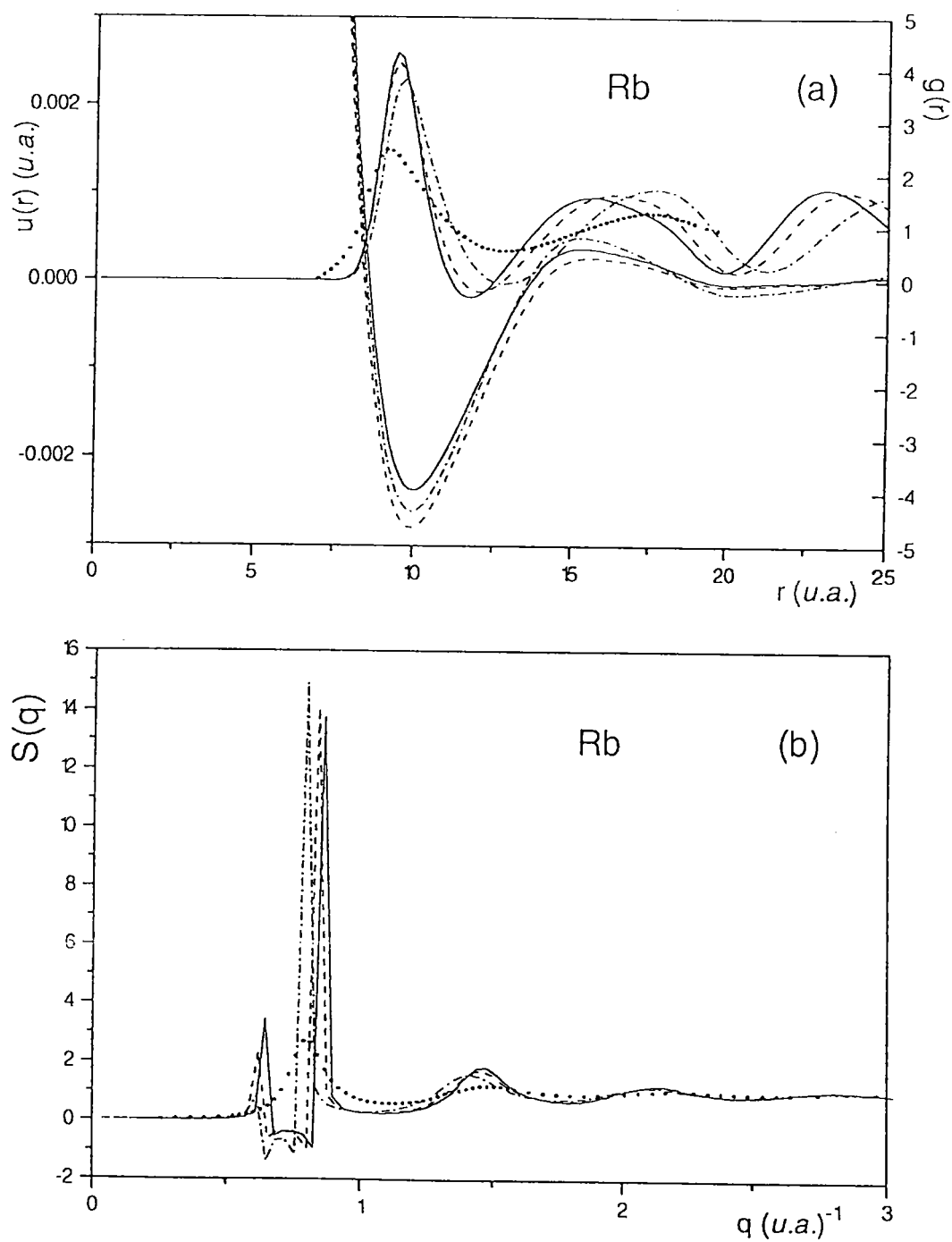


Figure 3.3 : (a) potentiels effectifs et fonctions de distribution radiale, (b) facteurs de structure de Rb. Même légende que la figure 3.2.

$r$ , puisque c'est cette partie qui est indispensable pour donner de l'information aux petits vecteurs d'onde.

Ces calculs nous permettent de tester la transférabilité du pseudopotentiel de BHS dont les paramètres ont été déterminés initialement pour les solides. Il se trouve que le pseudopotentiel de BHS ne peut, en aucun cas, décrire correctement la structure des métaux alcalins, excepté le sodium. Ce dernier constitue un élément type, puisqu'on obtient des résultats extrêmement précis de son facteur de structure pour tous les modèles de potentiel.

### **3.3 Résultats avec le potentiel de Fiolhais**

(voir l'article soumis pour publication, page suivante).

# Transferable pair potentials for the description of liquid alkali metals

M. Boulahbak, N. Jakse, J.-F. Wax and J.-L. Bretonnet

*Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Université de Metz,*

*1 bd F. D. Arago 57078 Metz Cedex 3, fr*

## Abstract

The structural and thermodynamic properties of liquid alkali metals near the melting point are presented. For the purpose, we use the thermodynamically self-consistent integral equation of the liquid state theory, called the hybridized mean-spherical approximation (HMSA). The effective interionic potential is derived *via* the second-order pseudopotential-perturbation method, in which the very recent pseudopotential of Fiolhais *et al.* [*Phys. Rev. B*, **51**, 14001 (1995)], designed for the solid state, is combined to our semianalytical local-field function [J.L. Bretonnet and M. Boulahbak, *Phys. Rev. B*, **53**, 6859 (1996)]. We show that this pseudopotential is transferable to the disordered environment characteristic of the liquid state and, if used with our local-field function, predicts the structural and thermodynamic properties of the liquid alkali metals with a reasonable accuracy .

corresponding author : njakse@dzeta.univ-metz.fr

## I. INTRODUCTION

As a common physical picture, simple liquid metals are considered as a collection of disordered ions interacting weakly with an electron gas. The description of their structural

and thermodynamic properties from first principles has been successfully based on the combination of the theory of simple liquids with the second-order pseudopotential-perturbation method<sup>1,2</sup>.

On one hand, semi-analytical methods of the theory of simple liquids such as integral equations (IE) have been extensively developed over the last decade, and their implementation has been facilitated by powerful numerical algorithms and fast computers. The IE have given access, with an excellent degree of accuracy, to a thermodynamically self-consistent description of the physical properties of metals in the liquid state<sup>3-6</sup>, provided the interionic forces to be properly taken into account. On the other hand, the interionic forces are derived in the pseudopotential method that describes the electron-ion interaction, by using the linear response formalism<sup>7</sup> to include electron screening. Because this theory is not based on Bloch's theorem, it is valid either for periodic or for disordered structures and has received much attention over the last 25 years in this field of research.

The quantitative improvement of the description of metals lies in the use of very reliable interionic potentials<sup>2</sup>. The most important feature of potentials is the shape around the nearest neighbor distance, which depends on the interplay between the Coulomb repulsion of the neighboring ions and the attractive oscillatory part subject to the explicit form of the pseudopotential as well as the electron screening. Therefore, we have to focus our attention on the modelling of pseudopotentials and the better understanding of the exchange-correlation effects of the electron gas at metallic densities<sup>8</sup>. However, well-known difficulties along these lines, which are (i) the transferability of pseudopotentials between the solid and liquid phases and (ii) the computer simulations of strongly coupled plasma to obtain the radial distribution function of the electron gas, are a serious impediment to the description of the whole phase diagrams of metals.

Recently, Fiolhais *et al.*<sup>9</sup> have proposed an analytical structured local pseudopotential for simple metals, whose parameters are fitted on the thermodynamic properties of the solid state, with three dominant density parameters as the only input values. The aim of the present paper is to demonstrate that such a pseudopotential, with no adjustable parameter used to optimize the agreement with experiment, is transferable to the liquid state by calculating successfully the structural and thermodynamic properties above the melting point. For the purpose, we took interest in the alkali metal series for which we have previously done similar calculations<sup>5</sup> with a generalized empty-core local pseudopotential<sup>10</sup>. Moreover, in deriving the interionic potentials, we use a recently proposed<sup>11</sup> semianalytical

form for the local-field function, which guarantees a good quantitative agreement with the experiment.

In section II, we outline the theoretical basis of our work ; on one hand, we derive the effective pair potential for the alkali metals by using Fiolhais' pseudopotential as well as our new local-field correction, and, on the other hand, we briefly present the HMSA integral equation and the thermodynamic quantities considered in the present paper. In section III, we display and discuss our results and, finally, we conclude.

## II. THEORY

### A. Pseudopotential theory

The effective interionic potential in the metal can be expressed *via* the second-order pseudopotential-perturbation method by

$$u(r) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi} \int F_N(q) \frac{\sin qr}{qr} dq. \quad (1)$$

The right hand side of Eq. (1) is the sum of (i) the direct Coulomb repulsive interaction between two ions and (ii) the attractive oscillatory indirect interaction, which depends on the normalized energy-wavenumber characteristic  $F_N(q)$ . For a metal of valence  $Z$  and atomic volume  $\Omega$ , it reads

$$F_N(q) = \left( \frac{q^2 \Omega}{4\pi Z} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{\epsilon(q)} \right] \left( \frac{1}{1 - G(q)} \right) w^2(q), \quad (2)$$

containing the local form factor  $w(q)$  of the pseudopotential depending only upon the scattering momentum  $q$ , the Hartree dielectric function  $\epsilon(q)$  and the local-field function  $G(q)$ . In the present work, we use the recent local pseudopotential proposed by Fiolhais *et al.*<sup>9</sup>

$$w(r) = -\frac{Z}{R} \left\{ \frac{1}{x} \left[ 1 - (1 + \beta x) e^{-\alpha x} \right] - A e^{-x} \right\}, \quad (3)$$

where  $x = r/R$ ,  $R$  being the core decay length. This model has two features : (i) the continuity of  $w(r)$  and its derivatives that guarantees the convergence of the sum over the reciprocal lattice vectors, and (ii) the core repulsion represented by an exponential factor, called the evanescent core, which is expected from the orthogonalization construction of the pseudopotential. It is worth noting that these properties are not present in some well-known local and non-local pseudopotentials such as empty-core models<sup>12,10</sup> or Shaw's model potential<sup>13</sup>. Moreover, the Fourier transform of Eq. (3) has an analytical form :

$$w(q) = 4\pi ZR^2 \left[ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR)^2 + 1]^2} \right], \quad (4)$$

giving a simplified treatment of the pair potential. The parameters  $A$  and  $\beta$  are determined in terms of  $\alpha$  as

$$\beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)}, \quad (5)$$

$$A = \alpha^2/2 - \alpha\beta, \quad (6)$$

so that the form factor  $w(q)$  falls off like  $q^{-8}$  as  $q$  tends to infinity. The values of  $\alpha$  and  $R$  are those obtained on a physical ground from the equilibrium condition of the solid state, in the framework of the local density approximation<sup>9</sup>. Therefore this model potential is free of adjustable parameter.

The other stringent quantity for the physical properties of metals is the local-field correction  $G(q)$  incorporated in the dielectric formulation of the degenerate electron liquid. Many approximations for  $G(q)$  in the interacting electron-gas problem are available in the literature, and a notable progress is achieved when both the exchange and correlation effects are taken into consideration. Incidentally, in this paper we compare the Vashishta-Singwi<sup>14</sup> (VS) and the Ichimaru-Utsumi<sup>15</sup> (IU) corrections, based on modifications of the random phase approximation (RPA) screening function, to our novel correction<sup>11</sup> obtained from extensive diffusion Monte Carlo simulations. In the latter, we follow the STLS theory of Singwi *et al.*<sup>16</sup> to express the general form of  $G(q)$  in terms of radial distribution function of the homogeneous electron gas

$$G(\eta) = -\frac{1}{\pi\eta} \int_0^\infty dx \cdot x (g_e(x) - 1) \int_1^\eta dy \cdot y^2 \int_{-1}^{+1} dz \int_0^\infty \frac{\sin \eta' x}{\eta' + yz} d\eta', \quad (7)$$

where  $\eta = q/k_F$  and  $x = k_F r$  are dimensionless variables,  $k_F$  being the Fermi wavevector. Then, by taking the asymptotic behavior of  $G(q)$  as well as its long-wavelength limit into account, and by incorporating the analytical representation of the radial distribution function  $g_e(r)$  of the electron gas drawn from the paper of Ortiz and Ballone<sup>17</sup>, we derived the semianalytical form (referred to as OB in the text)

$$G(q) = 1 - g_e(0) - e^{-z} \sum_{\mu=0}^6 C_\mu {}_1F_1(1 - \mu/2, 3/2; z). \quad (8)$$

${}_1F_1$  is the degenerated hypergeometric function. The interested reader will find the definition of all the parameters ( $z, C_\mu, \mu = 0, \dots, 6$ ) in Ref.<sup>11</sup>.

## B. Liquid state theory

For a metal in a state defined by the number density  $\rho$  and the temperature  $T$ , the thermodynamic properties can be expressed in terms of pair potential  $u(r)$  and pair-correlation function  $g(r)$ , which is the Fourier transform of the structure factor  $S(q)$  measured by neutron scattering or X-ray diffraction methods. We consider here the internal energy per atom

$$\frac{E}{\langle N \rangle} = \frac{3}{2}k_B T + U(\rho) + 2\pi\rho \int u(r)g(r)r^2 dr, \quad (9)$$

which consists of, respectively, the kinetic energy, the structure-independent energy and the structure-dependent contribution. The two first derivatives of the internal energy with respect to the density are respectively the virial pressure

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{\partial U(\rho)}{\partial \rho} + 2\pi\rho^2 \int \left\{ \rho \frac{\partial u(r)}{\partial \rho} - \frac{r}{3} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right\} g(r)r^2 dr \quad (10)$$

and the bulk modulus

$$\left. \frac{1}{k_B T} \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T = 2 \frac{P}{\rho k_B T} - 1 + \frac{2\pi\rho}{k_B T} \int \rho \frac{\partial u(r)}{\partial \rho} g(r)r^2 dr + \frac{\rho^2}{k_B T} \frac{\partial^2 U(\rho)}{\partial \rho^2} + \sum_{k=1}^4 B_k, \quad (11)$$

where

$$B_1 = -\frac{2\pi\rho}{k_B T} \int r^2 g(r; \rho) \frac{r\rho}{3} \frac{\partial^2 u(r; \rho)}{\partial \rho \partial r} dr, \quad (12)$$

$$B_2 = \frac{2\pi\rho}{k_B T} \int r^2 g(r; \rho) \rho^2 \frac{\partial^2 u(r; \rho)}{\partial \rho^2} dr, \quad (13)$$

$$B_3 = -\frac{2\pi\rho^2}{k_B T} \int r^2 \frac{\partial g(r; \rho)}{\partial \rho} \frac{r}{3} \frac{\partial u(r; \rho)}{\partial r} dr, \quad (14)$$

$$B_4 = \frac{2\pi\rho^2}{k_B T} \int r^2 \frac{\partial g(r; \rho)}{\partial \rho} \rho \frac{\partial u(r; \rho)}{\partial \rho} dr. \quad (15)$$

Ever since the interactions between ions are known, the pair-correlation function of the liquid metal can be determined by the integral equation method. It consists in solving numerically<sup>18</sup> the set of equations, with the unknown functions  $g(r)$  and the direct correlation function  $c(r)$ , formed by the Ornstein-Zernike relation

$$g(r) - 1 = c(r) + \rho \int d\mathbf{r}' (g(r') - 1) c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (16)$$



and a closure relation involving the pair potential. In the present work, we make use of the so-called hybridized-mean spherical approximation<sup>19,20</sup> (HMSA), which has been tested successfully for alkali<sup>4,5</sup> as well as transition metals<sup>21,6,22</sup>. It reads

$$g(r) = \exp(-\beta u_1(r)) \left\{ 1 + \frac{\exp [f_0 (g(r) - 1 - c(r) - \beta u_2(r)) - 1]}{f_0} \right\} \quad (17)$$

where  $\beta = (k_B T)^{-1}$  and the potential  $u(r) = u_1(r) + u_2(r)$  is split at the first minimum, into the short-range part,  $u_1(r)$ , and the long-range part,  $u_2(r)$ , according to the scheme of Weeks *et al.*<sup>23</sup>. The parameter  $f_0$  is chosen to ensure the thermodynamic self-consistency of the compressibility coming from the virial route represented by Eq. (11) and the compressibility route

$$\frac{1}{k_B T} \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T = \frac{1}{S(0)} \quad (18)$$

where  $S(0)$  is the long-wavelength limit of the structure factor. Beside the problem of the thermodynamic self-consistency, the electronic inconsistency<sup>24</sup>, arising from the second-order perturbation method, induces large negative values of the pressure. Therefore, the zero-pressure condition is imposed<sup>5</sup> by omitting the first term in the right-hand side of relation (11), which has the virtue of reducing the effects of the electronic inconsistency and the numerical inaccuracies.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

We present in Table I the input data of Na, K, Rb and Cs essential to the calculations of the physical properties. The atomic volume  $\Omega$  and the temperature  $T$  correspond to the thermodynamic states just above the melting point, the parameters  $\alpha$  and  $R$  predicting the binding energies, the bulk moduli and the pressure derivatives of the bulk moduli for the metals in the solid state are drawn from Fiolhais' papers<sup>9,25</sup>, and  $f_0$  is the thermodynamic self-consistent parameter of the HMSA integral equation. Practically, for a given value of  $f_0$ , the system formed by Eqs. (16) and (17) is solved numerically to obtain the pair-correlation function  $g(r)$  and the related thermodynamic functions. The values of the compressibility coming from the two independent routes are compared, taking the zero-pressure condition into account. When relation (18) is satisfied, the iterative process is stopped and the final results are held, otherwise it continues one step further by varying  $f_0$ .

In Figure 1, we compare the pair potential of sodium, which has been calculated by using different commonly used local-field functions  $G(q)$ , namely, the local density approximation (LDA) of the density functional theory with the parameters given by Perdew and Zunger<sup>26</sup> as well as the VS, IU, and OB forms. It appears that the VS local-field function gives rise to a deep potential well and small Friedel oscillations, while the others yield a shallow well. Nevertheless, beyond the first neighbor shell, the potential calculated with OB screening decays more weakly than the others. This is the general feature observed with these ingredients for all the alkali elements, with a more marked difference as we go towards the heaviest metals.

In Figs. 2 to 5, the structure factor  $S(q)$  have been plotted and compared to the experimental data<sup>27-29</sup>. In Fig. 2, we present the structure factor of Na as representative of the alkali metals, which has been calculated with the pair potentials defined in terms of model potential and various local-field functions mentioned above. The reason for these calculations is to see the influence of the exchange and correlation effects on  $S(q)$  and to prove that there is no impediment to use any forms for  $G(q)$ , even if the parameters of Fiolhais' model potential have been determined by using the LDA. Despite the differences between the pair potentials, the four results of  $S(q)$  are not very different from each other. Besides, it may be seen that the height of the main peak of the structure factor is in better agreement with the X-ray diffraction data of Waseda<sup>27</sup> than with the neutron scattering experiments of Copley and Rowe<sup>29</sup> or Huijben and van der Lugt<sup>28</sup>. The LDA and VS screenings give the poorer results for  $S(q)$  with an underestimated first peak - it is also the case for the other alkali metals. The OB and IU screenings yield very similar results, both in good agreement with the experimental curve, though the pair potential determined with OB screening seems to be more similar to that of LDA than that of IU.

Although  $S(q)$  reported for K undergoes a substantial shift towards large  $q$  (Fig. 3), an overall good agreement for  $S(q)$  is obtained for the alkali metals by using the OB local-field correction : (i) the low- $q$  region fits very well the experiment that will reflect on the ensuing thermodynamic functions, and (ii) the oscillations of  $S(q)$  are fairly well reproduced though the first minimum is slightly overestimated. In view of the shape of the respective curves of  $G(q)$ , it is far from obvious that the four local-field functions under study, so different from each other, are able to generate very similar structure factors, unless the details of  $G(q)$  beyond  $2k_F$  are of no practical importance. As a matter of fact, it is known that the large  $q$  limit of the LDA  $G(q)$  is completely wrong, while the IU  $G(q)$  exhibits a hump around  $2k_F$

and that the OB  $G(q)$  rather behaves like that of Geldart and Vosko<sup>30</sup>. Therefore, it seems that all reasonable theories of the degenerate electron gas that satisfy the long-wavelength limit of  $G(q)$  are expected to predict the ionic structure factor of the alkali metals with a good degree of precision.

We come now to the thermodynamic functions and display in Table II the different contributions to the total energy, derived from the second-order pseudopotential theory, according to Eq. (9). As expected, the volume term represents the major contribution, while the ideal and structure-dependent parts are always small. The values of the resulting total energy, predicted by using Fiolhais' pseudopotential and the OB local-field function, are very close to the experimental ones<sup>32</sup> with a discrepancy that does not exceed 2.5% for all the elements. It is not the case of the results with other screening functions that we have reported only for Na as an illustration in Table III. The pressure (Eq. 10) and the long-wavelength limit of the structure factor related to the isothermal compressibility by relation (18), are given in Table IV. Because of the electronic inconsistency, the pressures show negative values as the volume and structural contributions do not compensate each other, but the values of  $S(0)$  coincide remarkably well with the experiment<sup>32</sup>.

These results leads us to the conclusion that the present *ab initio* calculations represent an amelioration of our previous calculations<sup>5</sup> for Na, K, Rb and Cs, even though the generalized empty-core model (GEC)<sup>10</sup> we used yields thermodynamic properties with an accuracy comparable to those presented here, as a consequence of the use of an adjustable parameter fitted on the isothermal compressibility.

#### IV. CONCLUSION

In the present work, the local pseudopotential proposed by Fiolhais *et al.*<sup>9,25</sup> has been used to predict the structure and thermodynamic properties of liquid alkali metals by means of a very efficient integral equation theory. Good results have been obtained, assessing that the Fiolhais' structured model potential, which predicts the thermodynamic properties of simple metals in the solid state, is transferable to the liquid state with the same values of the parameters. This, of course, has to be seen in this context, *i e.* that the model potential is based on first principle arguments and do not represent an attempt to obtain agreement with experiment at all costs. To increase our confidence in the present model potential it is worthwhile, then, to demonstrate how well different physical properties are predicted with.

Whereas reasonable results are obtained whatever the local-field function used, we have shown that the OB  $G(q)$  gives the best results among all the  $G(q)$  discussed here. Although the use of our new analytical formula for  $G(q)$  does not lead to quantitatively sizable change in the structure factor, it substantially improves the thermodynamic properties. We therefore recommend it in preference to any other because it is calculated with the spin antiparallel radial distribution function obtained from the diffusion Monte Carlo results of Ortiz and Ballone<sup>17</sup>.

It appears by the light of our calculations that the pseudopotential must have the essential physical features of the metallic system for the transferability, while the properties of the electron gas ensure its quantitative structural and thermodynamic description. However, the alkali metals, with one valence electron per atom, have relatively high  $r_s$  values. Consequently, the influence of the local-field correction is not so important for the structure as for the subsequent thermodynamic quantities. On the contrary, for polyvalent metals, with small  $r_s$  values,  $G(q)$  has a drastic influence on the structure factor. We studied<sup>33</sup> this statement in the case of gallium and we found that the local-field correction is the relevant quantity to predict the shoulder of the first peak of  $S(q)$ .

The scheme used, in which we combine an effective pseudopotential, depending on three dominant density parameters and including an evanescent core, with a new local-field correction, seems to be promising to study the phase diagrams of alkali metals as well as physical phenomena such as solid-liquid interfaces and complex phases like glassy states. Works along these lines are under way.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

The C.I.R.I.L. (Centre Interuniversitaire de Ressources Informatiques de Lorraine), where a part of the numerical calculations have been done, is gratefully acknowledged for providing us with computer time.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams* (Springer Verlag 1987)
- <sup>2</sup> W.H. Young, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 1769 (1992)
- <sup>3</sup> G. Pastore and G. Kahl, *J. Phys. F : Metal Phys.* **17**, L267 (1987)
- <sup>4</sup> G. Kahl and G. Pastore, *Europhys. Lett.* **7**, 37 (1988)
- <sup>5</sup> J.L. Bretonnet and N. Jakse, *Phys. Rev. B* **50**, 2880 (1994)
- <sup>6</sup> N. Jakse and J. L. Bretonnet, *J. Phys. : Condens. Matter* **7**, 3803 (1995)
- <sup>7</sup> W.A. Harrison, *Pseudopotential in the Theory of Metals* (Benjamin New York 1966)
- <sup>8</sup> G. Senatore and N.H. March, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 445 (1994)
- <sup>9</sup> C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995)
- <sup>10</sup> M. Hasegawa, K. Hoshino, M. Watabe and W. H. Young, *J. Non-Crystalline Solids* **117-118**, 300 (1990)
- <sup>11</sup> J.L. Bretonnet and M. Boulahbak, *Phys. Rev. B* **53**, 6859 (1996)
- <sup>12</sup> N.W. Ashcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966)
- <sup>13</sup> R. W. Shaw, *Phys. Rev.* **174**, 769 (1968)
- <sup>14</sup> P. Vashishta and K.S. Singwi, *Phys. Rev. B* **6**, 875 (1972)
- <sup>15</sup> S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981)
- <sup>16</sup> K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land and S. Sjölander, *Phys. Rev.* **176**, 589 (1968)
- <sup>17</sup> G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994)
- <sup>18</sup> S. Labík, A. Malijevský and P. Vonka, *Mol. Phys.* **56**, 709 (1985)
- <sup>19</sup> G. Zerah and J.P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986)
- <sup>20</sup> J.L. Bretonnet and N. Jakse, *Phys. Rev. B* **46**, 5717 (1992)
- <sup>21</sup> C. Hausleitner, G. Kahl and J. Hafner, *J. Phys. : Condens. Matter* **3**, 1589 (1991)

- <sup>22</sup> N. Jakse, J. F. Wax, J. L. Bretonnet and A. Pasturel, *J. Non-Crystalline Solids* **205-207**, 434 (1996)
- <sup>23</sup> D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971)
- <sup>24</sup> E.G. Brovman and Y. Kagan, *Sov. Phys. - JETP* **30** 721 (1970)
- <sup>25</sup> C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **53**, 13193 (1996)
- <sup>26</sup> J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048, (1981)
- <sup>27</sup> Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGrawHill, N.Y. 1980)
- <sup>28</sup> M. J. Huijben and W. van der Lugt, *Acta Crystallogr. Sect.* **A35**, 431 (1979)
- <sup>29</sup> J. R. D. Copley and J. M. Rowe, *Phys. Rev.* **A9**, 1656 (1974)
- <sup>30</sup> D. J. W. Gelgart and S. H. Vosko, *Can. J. Phys.* **44**, 2137 (1966)
- <sup>31</sup> H. Ruppertsberg and W. Speicher, *Z. Naturf.* **31a**, 47 (1976)
- <sup>32</sup> G. M. B. Webber and R. W. B. Stephens, *Physical Acoustics* **4B**, (Mason Academic Press, New York 1968)
- <sup>33</sup> M. Boulahbak, J.-F. Wax, N. Jakse and J.-L. Bretonnet, *J. Phys. : Condens. Matter* **9**, 4017 (1997 )
- <sup>34</sup> K. A. Gschneidner, *Solid State Phys.* **16**, 304 (1966)

## CAPTIONS

**Table I** : Input data : atomic volume  $\Omega$ , temperature  $T$ , pseudopotential parameters  $\alpha$  and  $R$ , and thermodynamically self-consistent parameter  $f_0$  of the HMSA integral equation.

**Table II** : Contributions to the internal energy  $E/\langle N \rangle$  given in  $10^{-3}$  a.u. compared to the experimental values  $E^{\text{exp}}$  of Gschneidner<sup>34</sup>.

**Table III** : Calculated values of the thermodynamics of Na with various local-field functions.

**Table IV** : Calculated values of the pressure  $P$  and of the long-wavelength limit of  $S(q)$ , according to Eqs. (10) and (18), respectively. The experimental data  $S^{\text{exp}}(0)$  are taken from Webber and Stephens<sup>32</sup>.

**Figure 1** : Effective pair potential  $u(r)$  of Na calculated with Fiolhais' pseudopotential<sup>9</sup> and various local-field functions : solid line, OB ; dotted line, LDA ; dashed line, IU ; chain curve, VS.

**Figure 2** : Structure factor  $S(q)$  for Na calculated with pair potentials obtained with different local-field corrections (same captions as in Fig. 1). Full dots : experimental data of Huijben and van der Lugt<sup>28</sup> and empty dots : experimental data of Waseda<sup>27</sup>.

**Figure 3** : Structure factor  $S(q)$  for K calculated with the pair potential obtained with the OB local-field correction. Full dots : experimental data of Huijben and van der Lugt<sup>28</sup> and empty dots : experimental data of Waseda<sup>27</sup>.

**Figure 4** : Same as in Fig 3, for Rb excepted for the full dots, which correspond to the experimental data of Copley and Rowe<sup>29</sup>.

**Figure 5** : Same as in Fig 3, for Cs.



TABLES

	$\Omega$ (u.a.) <sup>3</sup>	$T(K)$	$\alpha$	$R$	$f_0$
Na	277.62	378	3.074	0.528	0.556
K	530.43	343	2.806	0.745	0.500
Rb	661.39	313	2.749	0.823	0.200
Cs	810.22	303	2.692	0.919	0.224

TABLE I.

	$E_{id}$	$E_{str}$	$U(\rho)$	$E/\langle N \rangle$	$E^{exp}$
Na	1.80	5.05	-233.51	-226.66	-232.00
K	1.63	3.47	-197.42	-192.32	-195.60
Rb	1.49	2.80	-186.97	-182.68	-187.00
Cs	1.44	2.86	-175.84	-171.54	-175.00

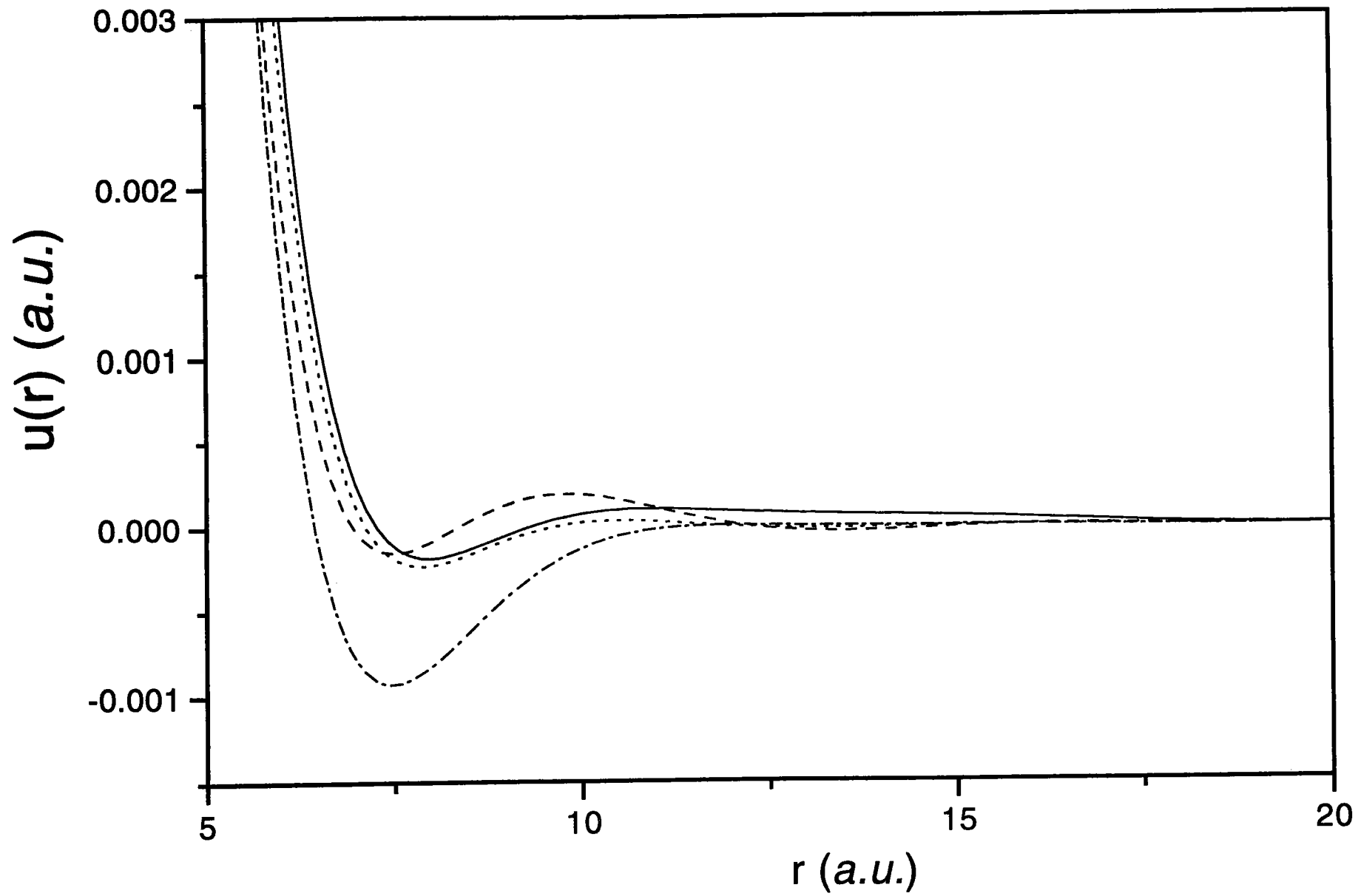
TABLE II.

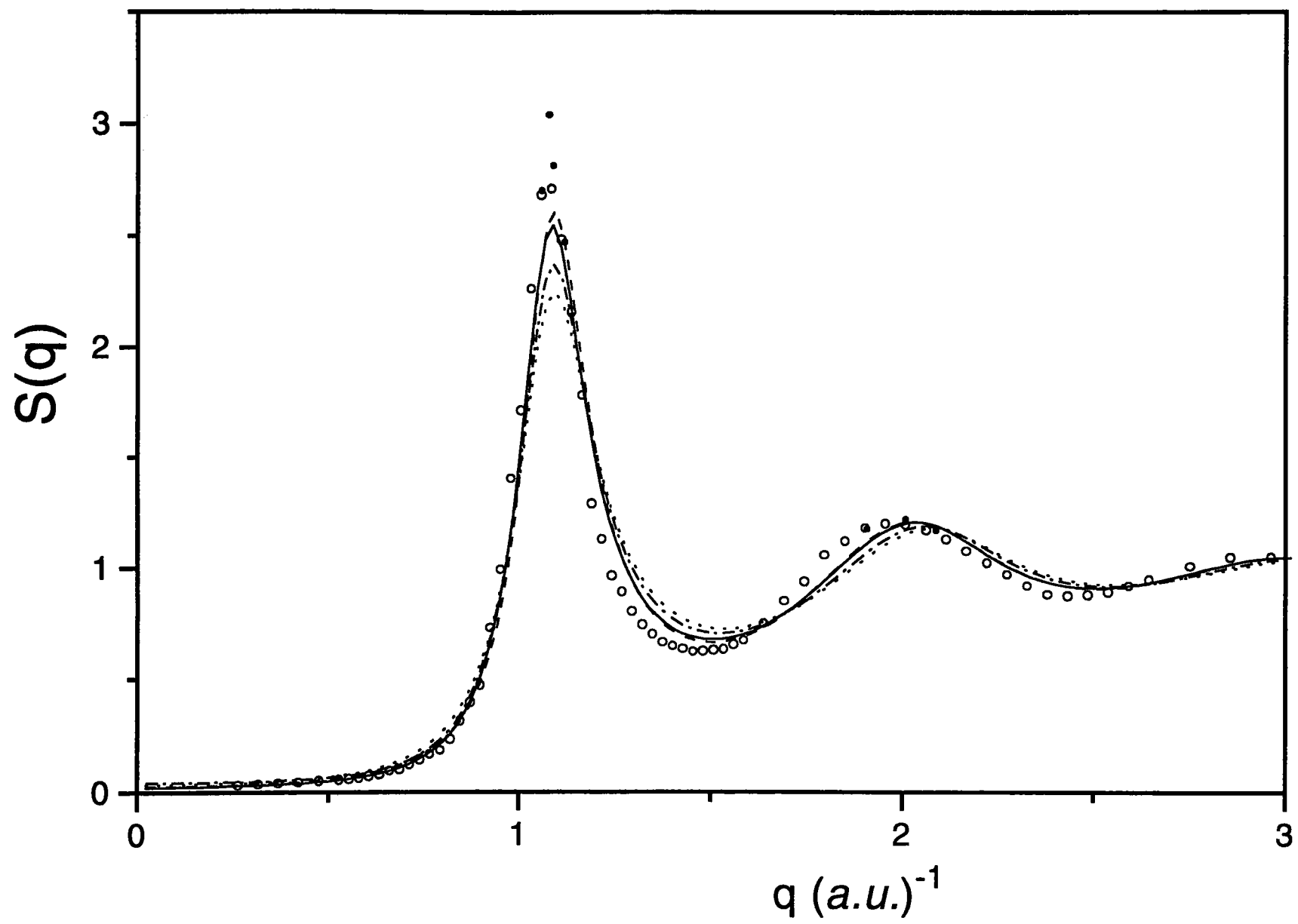
$G(q)$	$\frac{E}{\langle N \rangle}$	$\frac{P}{\rho K_B T}$	$S^{cal}(0)$	$f_0$
LDA	-189.25	-3.34	0.036	0.944
IU	-189.33	-5.34	0.028	0.250
VS	-185.10	-0.39	0.047	0.710
OB	-226.66	-5.48	0.023	0.556

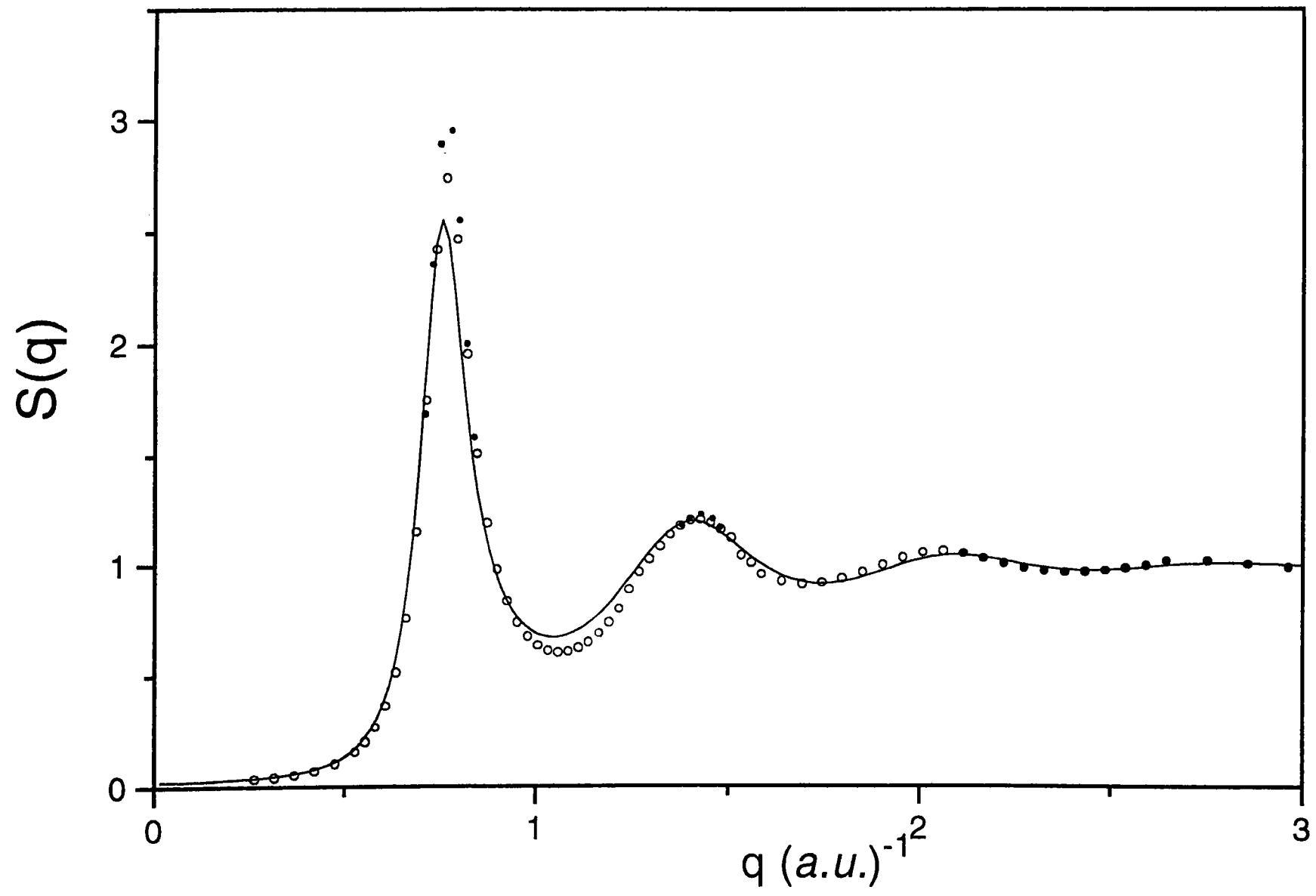
TABLE III.

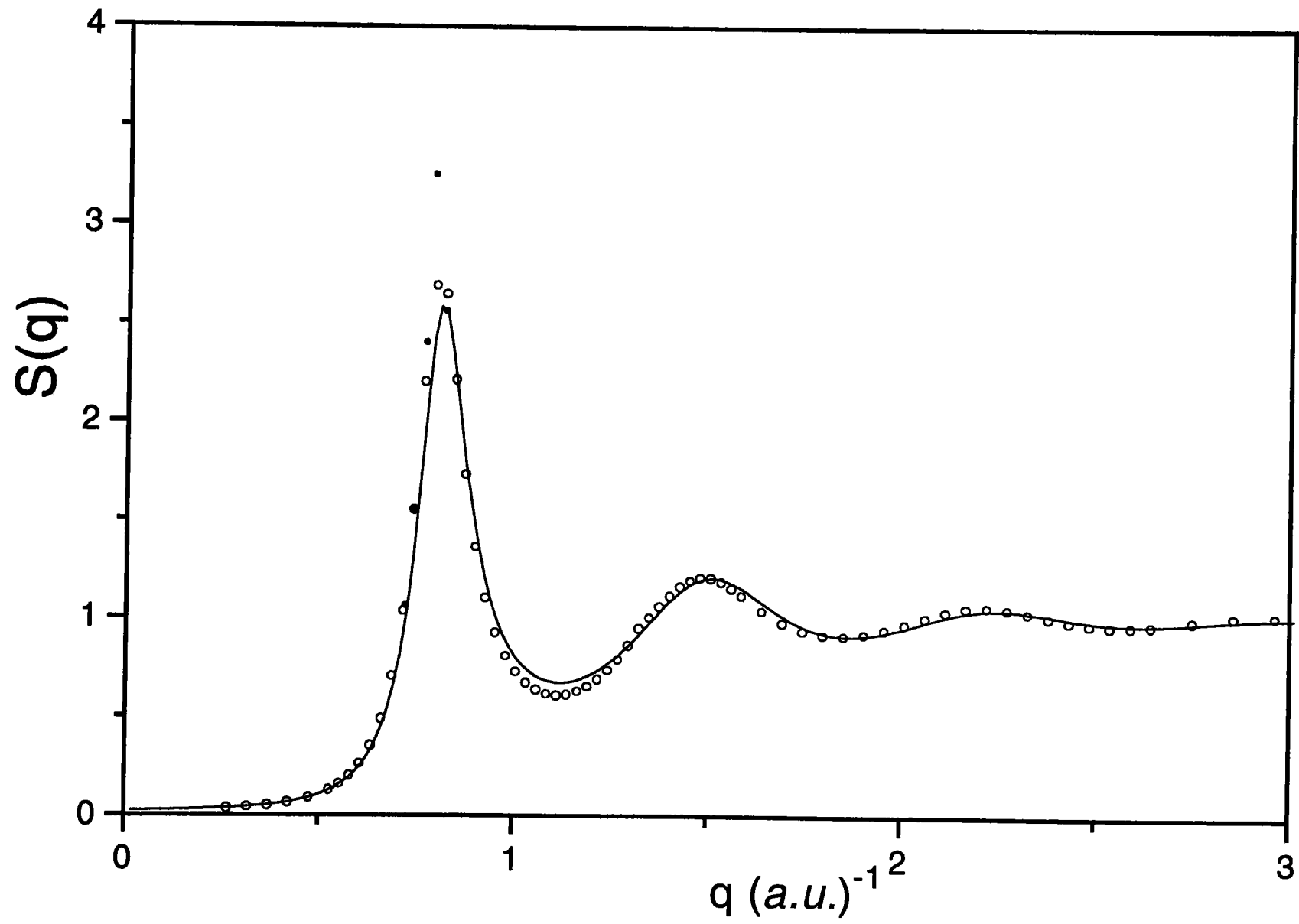
	$\frac{P}{\rho K_B T}$	$S^{\text{cal}}(0)$	$S^{\text{exp}}(0)$
Na	-5.48	0.023	0.023
K	-5.80	0.027	0.024
Rb	-7.88	0.023	0.022
Cs	-8.07	0.023	0.024

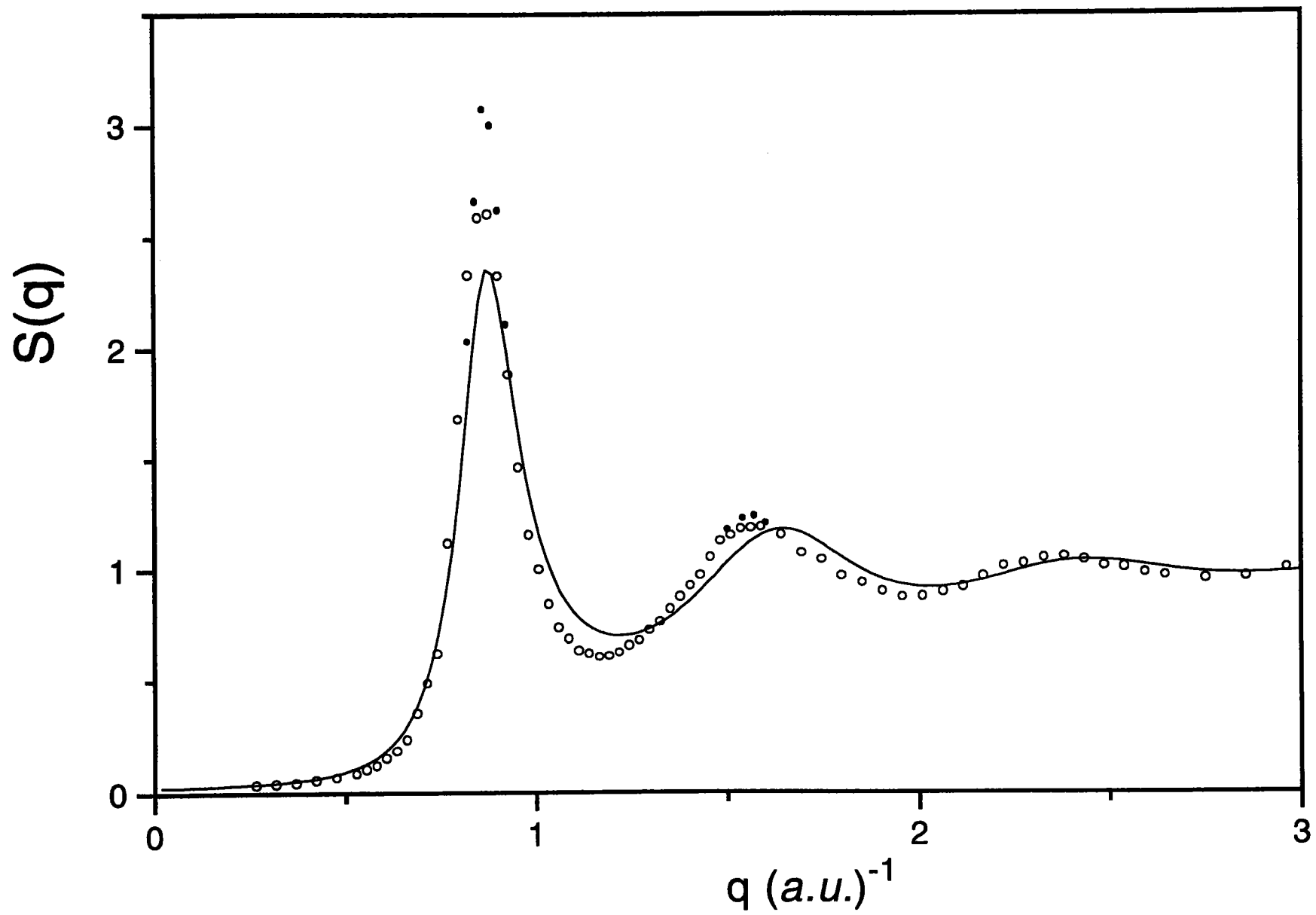
TABLE IV.











### 3.4 Structure du rubidium et du césium au voisinage du point critique

Les facteurs de structure du Rb et du Cs sont calculés le long de la courbe de co-existence liquide-gaz à partir du point de fusion et jusqu'au point critique à l'aide de l'équation intégrale SMSA développée par Madden et Rice [65]. Nous utilisons les potentiels de paire obtenus à partir du nouveau pseudopotentiel local proposé par Fiolhais *et al.* [32]. Ces potentiels effectifs ont donné de bons résultats pour les liquides proches du point de fusion. Nous allons tester leur validité jusqu'au voisinage du point critique, là où le comportement des électrons de conduction s'éloigne du modèle des électrons presque libres. Il est clair que près de la transition métal-non-métal, lorsqu'on se rapproche du point critique, la théorie des électrons presque libres ne convient plus. De tels calculs ont été effectués par plusieurs auteurs, en particulier par Tanaka [87] qui a déterminé le facteur de structure du Rb par la dynamique moléculaire avec le potentiel de Shaw *et al.*, récemment, par Jakse et Bretonnet [53] qui ont montré que l'on peut obtenir de bons résultats pour le Rb expansé avec le pseudopotentiel local de Hasegawa *et al.* [44].

La limite d'application de la théorie des pseudopotentiels est atteinte lorsqu'apparaît une divergence du facteur de structure aux petits vecteurs de diffusion. Puisque la structure atomique d'un liquide dépend bien évidemment du potentiel d'interaction, il en résulte que le potentiel effectif doit être modifié à la transition métal-non métal et remplacé par un potentiel non métallique qui gomme les oscillations de Friedel causées par la présence du gaz d'électrons.

Le potentiel effectif que nous avons utilisé dans ce calcul est représenté sur les figures (3.4) et (3.5). La plus importante remarque qu'on peut formuler est que la profondeur du premier minimum de  $u(r)$  augmente avec la température jusqu'à  $T = 1900\text{K}$  pour Rb et  $1373\text{K}$  pour Cs et que sa position est décalée vers les petites distances. De plus, les potentiels les plus durs sont ceux qui correspondent au potentiel individuel.

Sur les figures (3.6) et (3.7), nous comparons nos résultats du facteur de structure avec l'expérience pour Rb [34] et Cs [98] en expansion à différentes températures.



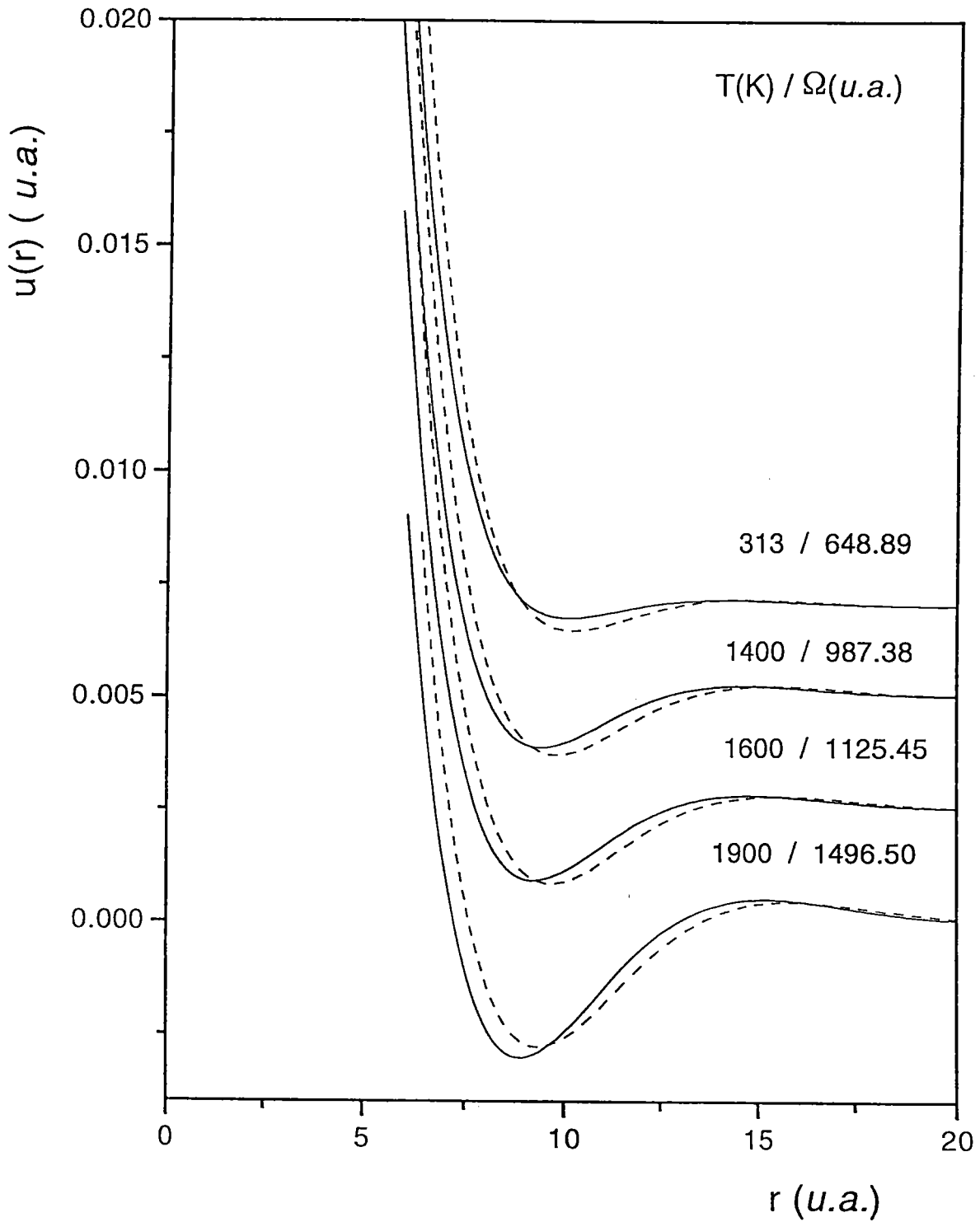


Figure 3.4 : potentiels effectifs obtenus à partir du pseudopotentiel de Fiolhais pour Rb liquide à différentes températures, obtenus avec le potentiel universel (—) et avec le potentiel individuel (---).

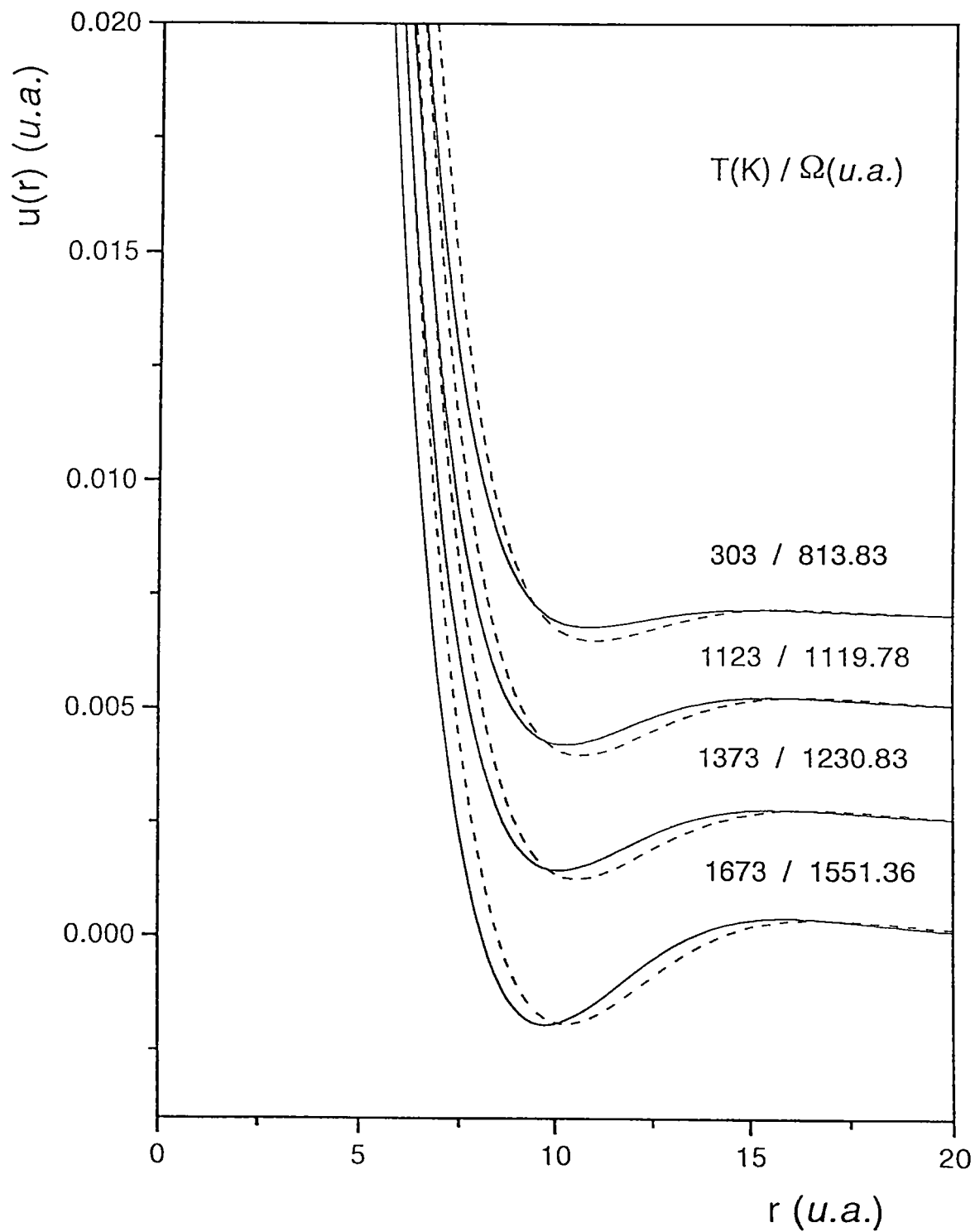


Figure 3.5 : potentiels effectifs obtenus à partir du pseudopotentiel de Fiolhais pour Cs liquide à différentes températures. Même légende que la figure 3.4.

Nous remarquons que les facteurs de structure provenant du pseudopotentiel de Fiolhais individuel sont plus éloignés des valeurs expérimentales que les facteurs de structure obtenus avec le pseudopotentiel universel. Au point de fusion, si les oscillations de Friedel sont ignorées, ni le pic principal du facteur de structure, ni les petites valeurs de  $q$  ne sont affectées. Par contre, à haute température et à basse densité, la présence des oscillations de Friedel est particulièrement visible sur le comportement de  $S(q)$  aux petits vecteurs de diffusion.

La hauteur des pics principaux de  $S(q)$  et de  $g(r)$  (cf. figures (3.6) à (3.9)) est fortement réduite tandis que la largeur s'accroît de plus en plus avec la diminution de la densité. Ceci est le reflet, en particulier, de la variation du nombre de premiers voisins, bien que l'explication physique soit sensiblement plus compliquée.

Aux densités métalliques ordinaires ( $d > 0,85 \text{ g/cm}^3$  pour Rb et  $d > 1,20 \text{ g/cm}^3$  pour Cs), le potentiel coulombien entre les ions est fortement écranté à cause de la présence du gaz d'électrons de conduction, et les interactions électron-électron sont relativement faibles. Mais, quand on s'approche graduellement de la transition métal-non-métal, les interactions et les effets de la corrélation entre les électrons deviennent prépondérants ; en dessous des densités métalliques ordinaires, ceci change la nature du potentiel interionique. Plus précisément, les oscillations du Friedel, causées par la brusque variation des états électroniques sur la surface de Fermi, doivent progressivement s'estomper quand apparaît la transition métal-non-métal [91]. Cela a été confirmé par les expériences sur la susceptibilité qui subit une transition continue d'un état faiblement ferromagnétique à un autre faiblement antiferromagnétique [91], ainsi que par l'échec de la théorie du transport électronique de Faber-Ziman [49] lorsque la densité varie des états métalliques aux états non-métalliques.

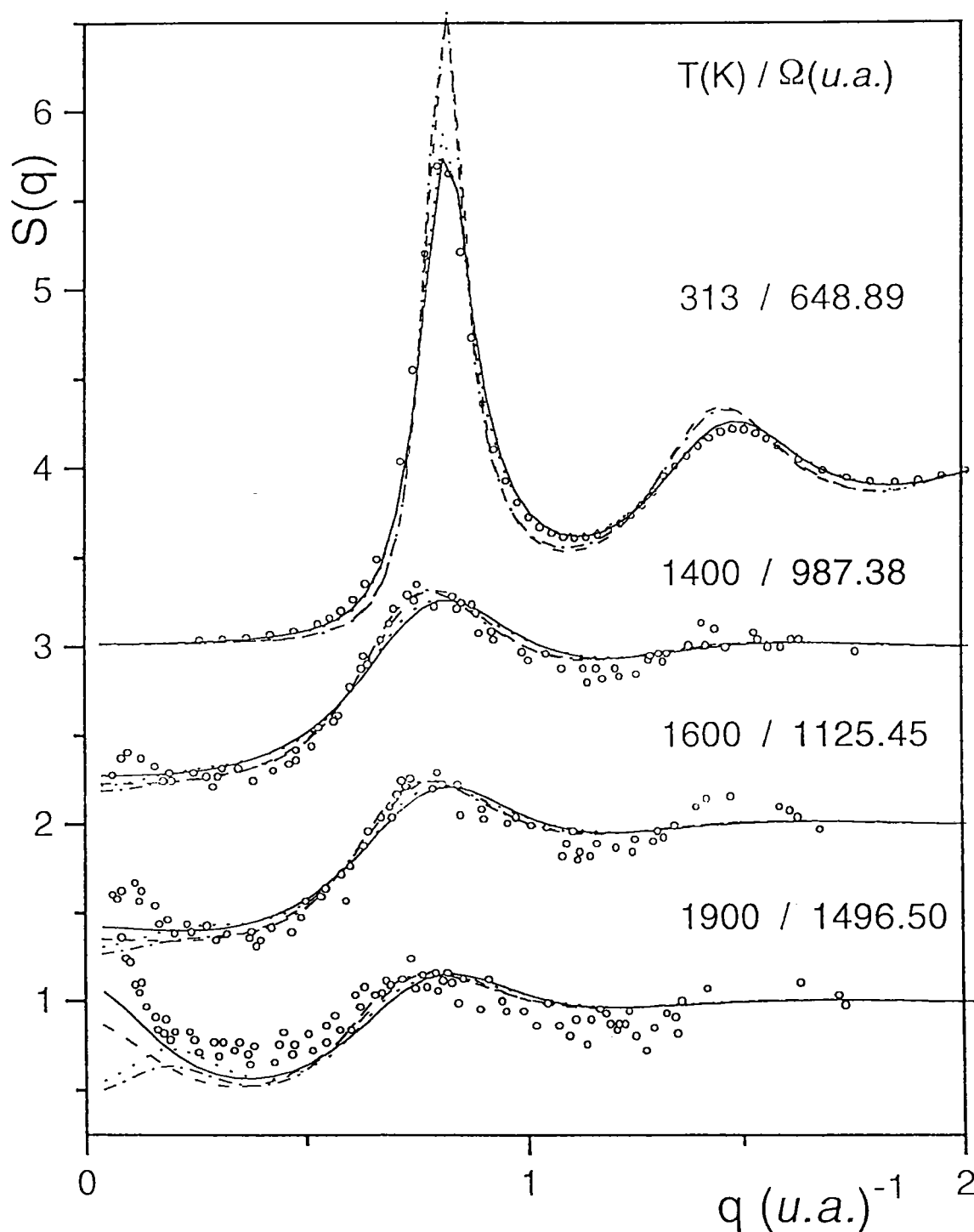


Figure 3.6 : facteur de structure de Rb liquide expansé pour différentes températures, obtenus avec le potentiel de Fiolhais universel total ( $\cdots$ ), le potentiel individuel total ( $-\cdot-$ ), le potentiel universel tronqué au second nœud ( $-$ ) et le potentiel individuel tronqué au second nœud ( $- -$ ). Les résultats expérimentaux sont ceux de Franz *et al.*[34].

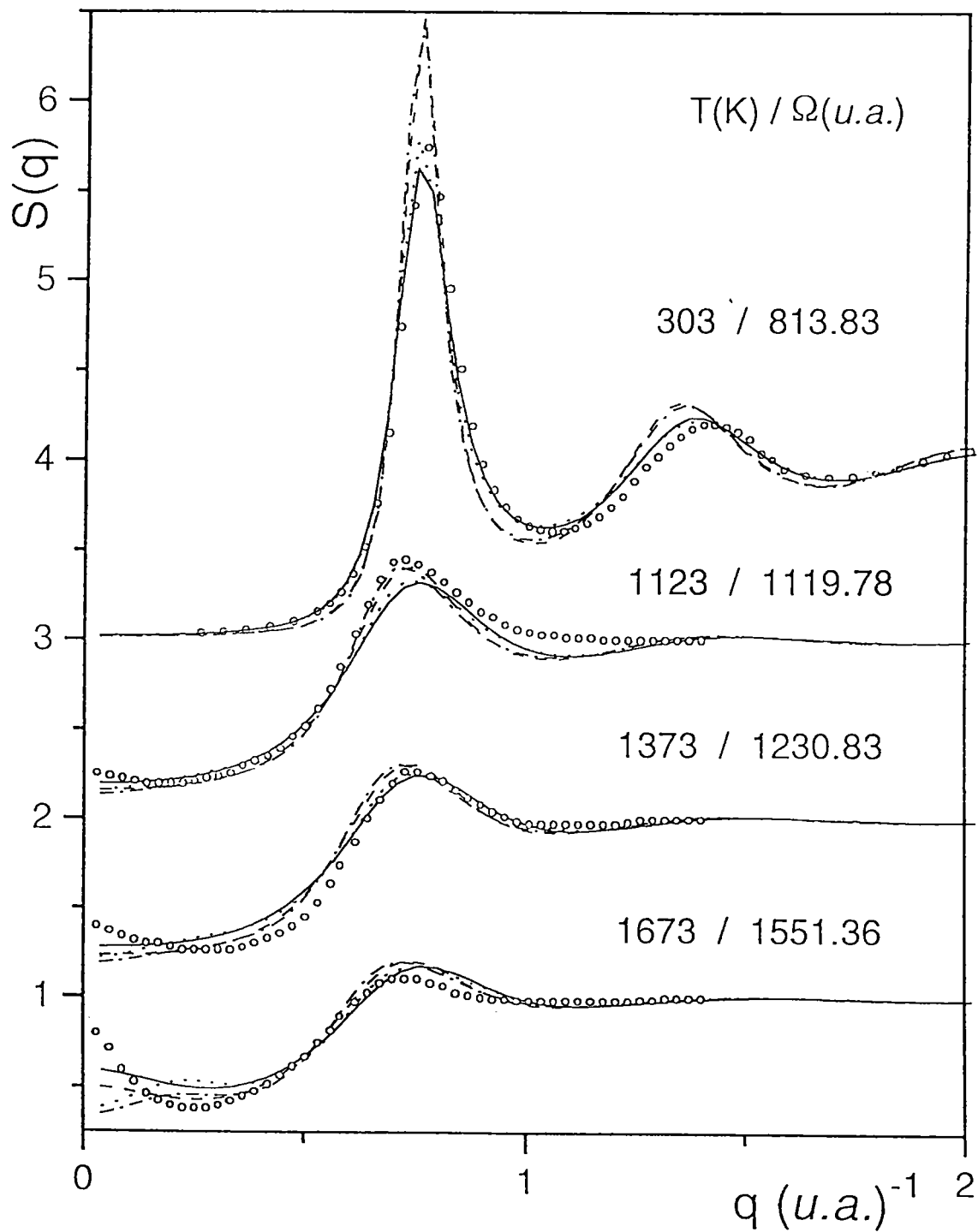


Figure 3.7 : facteur de structure de Cs liquide expansé pour différentes températures. Même légende que la figure 3.6. Les résultats expérimentaux sont ceux de Winter *et al.*[98].

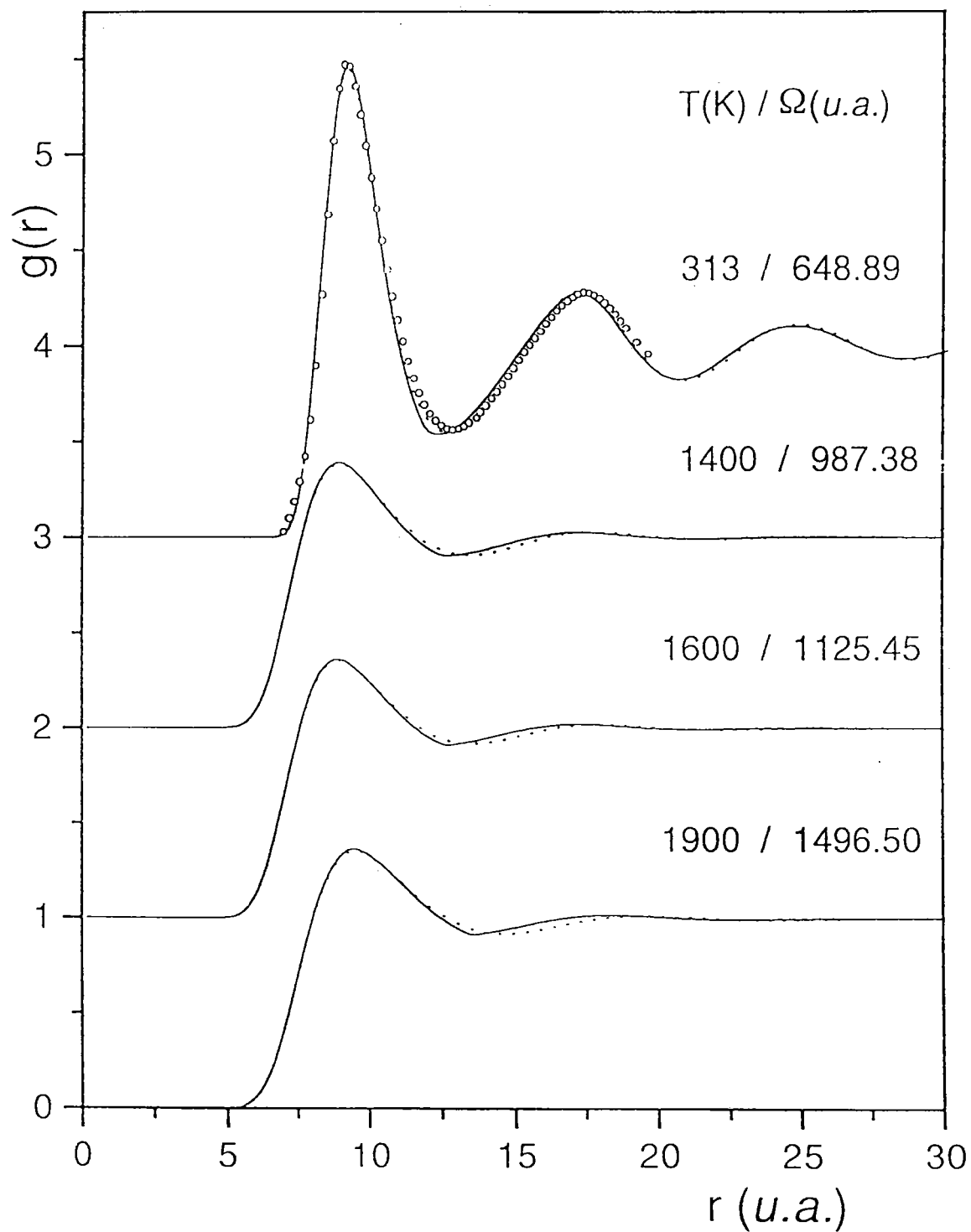


Figure 3.8 : fonctions de distribution radiale de Rb liquide expansé pour différentes températures, obtenues avec le potentiel de Fiolhais universel total (···) et avec le potentiel universel tronqué au second nœud (—).

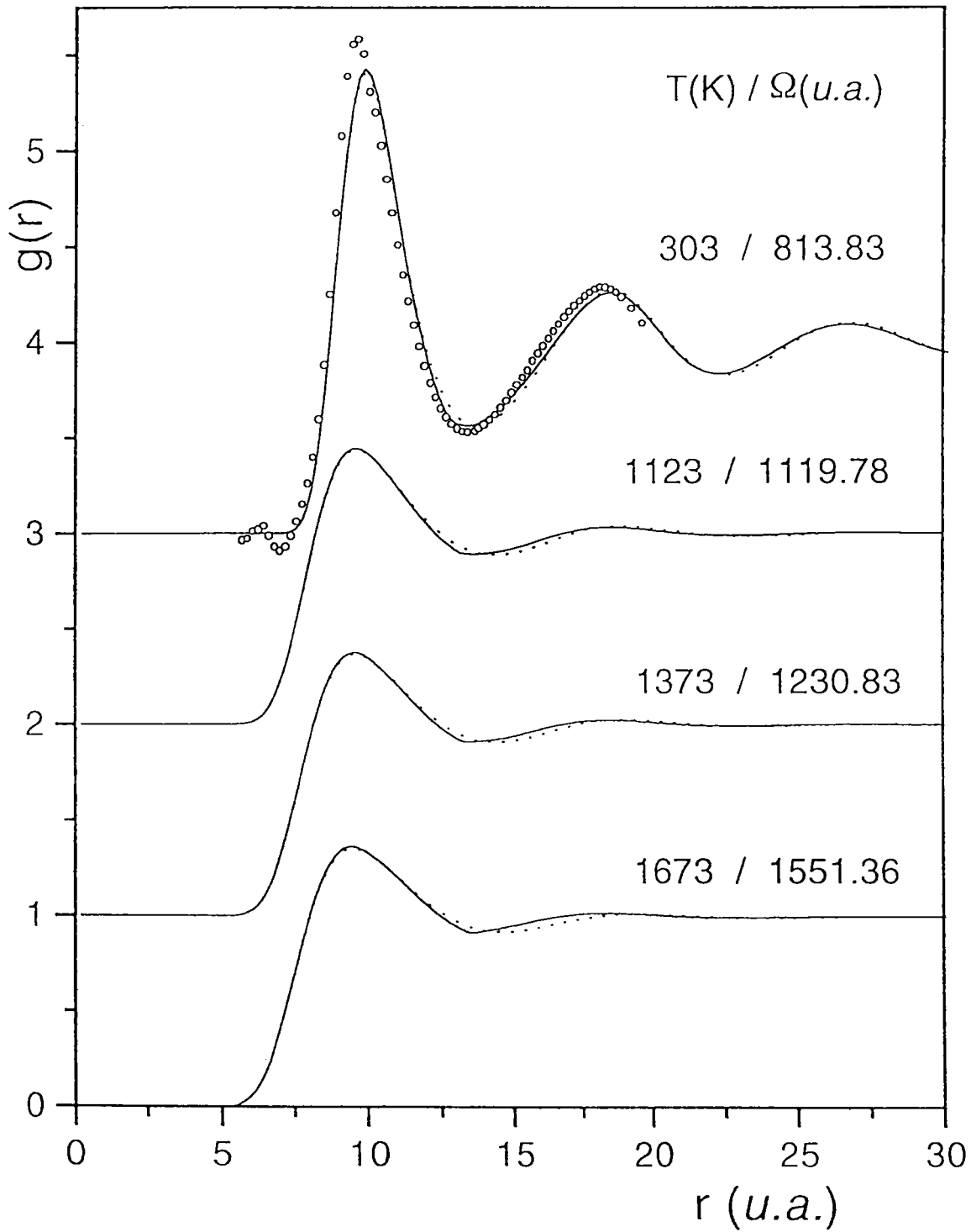
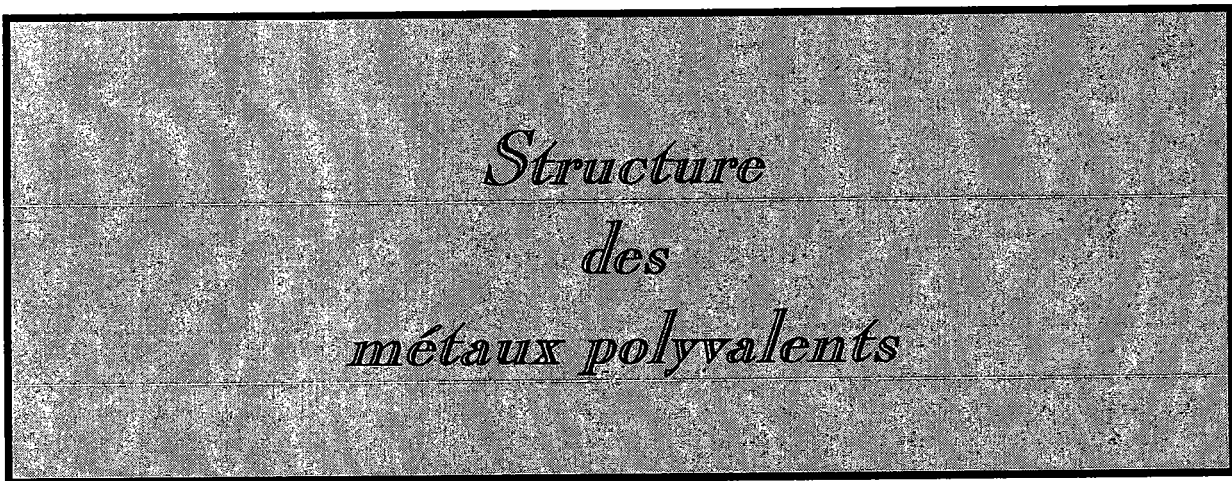


Figure 3.9 : fonctions de distribution radiale de Cs liquide expansé pour différentes températures. Même légende que la figure 3.8.

# CHAPITRE IV



*Structure  
des  
métaux polyvalents*



# Chapitre 4

## Structure des métaux polyvalents

### 4.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons vu que la détermination du potentiel interionique dépendait du choix du pseudopotentiel et de la fonction diélectrique. Cette dépendance apparaît dans l'interaction coulombienne indirecte entre les ions par l'intermédiaire de la fonction caractéristique  $F_N(q)$ . Désormais, le problème majeur est de choisir le pseudopotentiel et la fonction diélectrique qui conviennent le mieux parmi les multiples solutions proposées dans la littérature. Après avoir testé différents pseudopotentiels pour étudier la structure de certains métaux polyvalents, nous avons trouvé que celle-ci est mieux prédite avec le potentiel de Shaw, lequel a déjà fourni la preuve de ses prédispositions à décrire correctement les propriétés physiques des métaux solides, à conditions de bien choisir les paramètres déterminants du modèle, que ce soit ceux qui sont liés au modèle de potentiel (masse effective, lacune de charge,...), ou ceux qui sont liés aux propriétés de volume (échange-corrélation).

Dans ce travail, nous utilisons le potentiel de Shaw en tenant compte de la correction de masse effective. Nous étudions l'influence de l'écrantage sur la structure et, plus particulièrement, l'effet de la fonction diélectrique d'OB [70] que nous avons adaptée récemment.

Une fois le potentiel effectif calculé par un traitement purement quantique, nous utiliserons la physique statistique (cf. chapitre 2) pour obtenir la structure, soit par les équations intégrales, soit par la dynamique moléculaire. Nous confronterons ensuite nos résultats à ceux d'expériences de diffraction ou de diffusion.

Ce chapitre se décompose de la façon suivante. Dans la section (4.2) nous in-

diquons tout d'abord quelques résultats obtenus, sur Al, avec les potentiels de BHS et de Fiolhais. Comme nous allons le constater, ils sont malheureusement tous deux inadaptés à la description des propriétés structurale et thermodynamique des métaux liquides polyvalents. Dans la section (4.3.1), nous analysons ensuite l'influence de l'échange-corrélation sur le profil du potentiel effectif. Nous examinons aussi l'influence de la densité sur le potentiel effectif des métaux polyvalents obtenu avec le potentiel de Shaw. Dans la section (4.3.2), nous présentons les fonctions de distribution radiale et les facteurs de structure de ces métaux déterminés, grâce à la DM et à SMSA, avec les potentiels effectifs calculés précédemment. La section (4.4) est consacrée au facteur de structure électron-ion du gallium obtenu à partir du facteur de structure ion-ion, de la densité électronique et de la valence.

## 4.2 Résultats avec les potentiels de BHS et de Fiolhais

Avec les paramètres qui ont été publiés dans l'erratum de l'article de Fiolhais *et al.* [33], nous avons essayé de déterminer la structure des polyvalents à l'état liquide et, comme exemple, nous nous sommes intéressés au calcul de la structure d'Al au voisinage du point de fusion. Nous avons remarqué que ce potentiel (cf. figure 1.4b) présente une partie répulsive très dure, ce qui ne permet pas d'obtenir la convergence de l'équation intégrale SMSA. Ainsi, nous concluons que le pseudopotentiel de Fiolhais présente un degré de transférabilité acceptable pour les métaux alcalins (voir chapitre 3), mais pas pour les métaux polyvalents.

Après avoir testé le pseudopotentiel de BHS pour les métaux alcalins, nous avons également choisi de le tester sur Al pour les raisons exposées au paragraphe (1.5). La première chose qui apparaît sur les courbes des potentiels effectifs issus des deux approches (Shaw et Heine-Abarenkov) et écranté avec la fonction diélectrique d'OB (cf. figure 4.1a), c'est qu'elles ont même allure et qu'elles ne possèdent pas de puits principal fortement négatif. Un agrandissement non représenté ici de ces courbes aux grandes valeurs de  $r$  fait apparaître des oscillations de Friedel aux amplitudes trop grandes, en particulier dans le cas de l'approche de Shaw.

De toute évidence, le déphasage de la partie répulsive des potentiels effectifs obtenus par les deux approches se répercute sur la position du premier pic de la fonction de distribution radiale avec un bon accord lorsque l'approche de Shaw est

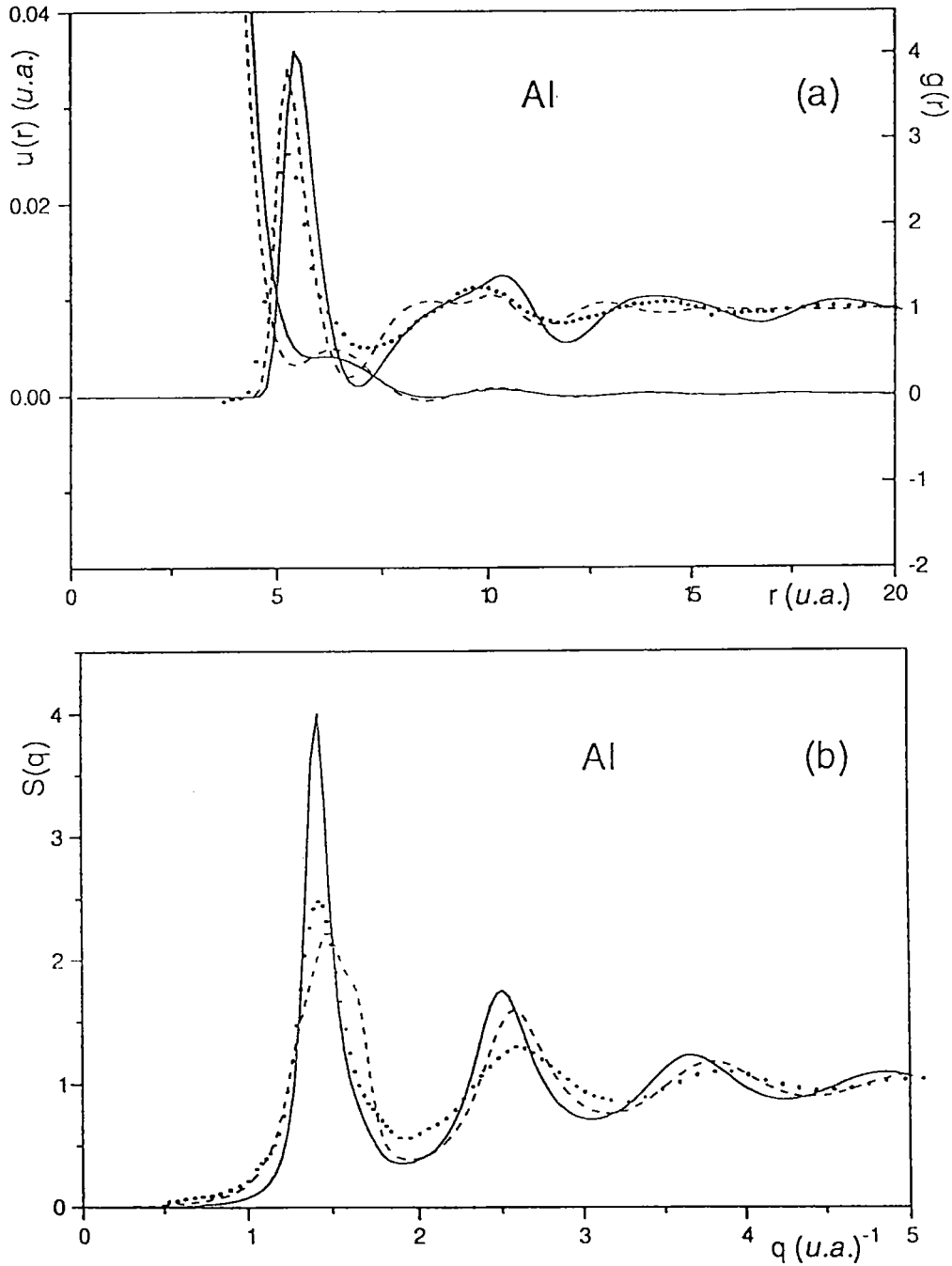


Figure 4.1 : (a) potentiel effectifs et fonctions de distribution radiale, (b) facteurs de structure d'Al obtenus avec le pseudopotentiel de BHS-OB : (—) approche de Heine-Abarenkov, (---) approche de Shaw et les résultats expérimentaux sont ceux de Waseda [92].

utilisée. Ainsi, avec cette approche, on peut prévoir la position exacte des premiers voisins. Par contre, on observe un premier minimum de  $g(r)$  trop profond avec les deux approches et des oscillations successives de  $g(r)$  considérablement amplifiées.

La figure (4.1b) compare les mesures expérimentales aux facteurs de structure obtenus par les deux approches. Les remarques qu'on peut tirer de ces courbes sont les suivantes. Les oscillations de  $S(q)$  obtenues par SMSA avec les deux approches sont plus importantes que celles de la courbe expérimentale. Dans l'approche de Heine-Abarenkov, cela se voit également sur la hauteur du premier pic et, aux grandes valeurs de  $q$ , on observe un déphasage des oscillations vers les petits vecteurs d'onde. Par contre, la position du premier pic coïncide parfaitement avec l'expérience. Dans le cas de Shaw, on trouve l'inverse, c'est-à-dire que la hauteur du premier pic est moins importante, sa position est décalée vers la droite et les oscillations sont en phase avec la courbe expérimentale.

Le potentiel de BHS a été largement utilisé pour les solides par de nombreux auteurs, en particulier pour l'étude de la structure électronique [85] avec la technique de minimisation du gradient conjugué, ainsi que pour le calcul des énergies d'excitation et d'ionisation [76]. Malheureusement, il faut se rendre à l'évidence que sa transférabilité n'est pas applicable aux métaux liquides, que ce soit les métaux alcalins, polyvalents et certainement aussi de transition.

## 4.3 Structure ionique d'Al, Sn et Ge

### 4.3.1 Influence de l'écrantage sur les potentiels effectifs des polyvalents

Suivant la représentation qui a été donnée au chapitre 1, nous avons introduit une fonction qui décrit les effets purement quantiques qui sont, d'une part, l'échange entre électrons de spins parallèles dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique et, d'autre part, la corrélation provenant de la répulsion de Pauli entre électrons de spins antiparallèles. Ces deux effets sont contenus dans la fonction  $G(q)$  appelée correction du champ local.

Cette fonction  $G(q)$ <sup>1</sup> est toujours positive et a pour conséquence d'atténuer l'écrantage du potentiel nu. Elle a des effets particulièrement marqués aux fortes densités

<sup>1</sup> Si on pose  $G(q) = 0$ , on retrouve l'approximation de Hartree qui est valable en couplage faible et pour un gaz électronique très dilué.

électroniques et mesure l'écart des fonctions réponse qui incluent et n'incluent pas les effets d'échange et corrélation. De nombreuses formes de  $G(q)$  ont été proposées dans la littérature, mais dans ce travail, nous ne considérons que des déterminations d'échange-corrélation pour lesquelles la compressibilité et la fonction de distribution radiale du gaz d'électrons de conduction sont décrites de façon optimale, c'est-à-dire celles de VS [90], de IU [51] ou plus récemment d'OB [70, 18].

Après avoir analysé les courbes des corrections de champ local, nous avons constaté que la grande différence se situe au niveau de  $q \simeq 2k_F$ , comme cela a été noté par Hedin et Lundquist [45]. Aux grandes valeurs de  $q$ , le comportement du champ local n'est pas important car la polarisabilité chute très rapidement au voisinage de  $q = 2k_F$ . Les différences les plus marquées sont situées entre  $1.5k_F$  et  $2k_F$ , région très sensible à la nature des forces interatomiques. Les figures (4.2) et (4.3) donnent les potentiels effectifs des polyvalents Al, Ga, Ge et Sn calculés en utilisant le potentiel de Shaw et trois fonctions  $G(q)$ . Dans nos calculs, nous nous intéressons seulement à la distribution uniforme de la lacune de charge. Il a été montré qu'elle donne une bonne description du potentiel effectif lorsqu'elle est utilisée avec la correction de masse effective. Nous remarquons que la forme des potentiels effectifs au voisinage du premier voisin dépend fortement de la fonction d'échange-corrélation considérée. Ainsi, on a reporté les valeurs de la position  $r_0$  des zéros du potentiel dans le tableau (4.1).

Pour tous les métaux, la description obtenue avec la fonction diélectrique de Hartree est très différente de celles qui tiennent compte de  $G(q)$ , car le premier nœud des potentiels associés est décalé vers les plus grandes distances. La même remarque s'applique aux potentiels de Ga et de Ge avec la fonction diélectrique d'OB, mais deux légères oscillations apparaissent aux courtes distances qui sont la conséquence de l'écrantage qui réduit la répulsion du cœur. Les potentiels effectifs calculés avec la fonction VS ont un premier minimum plus profond dans tous les métaux et leur premier zéro se situe à une abscisse  $r_0$  inférieure à celles des potentiels calculés avec les deux autres fonctions diélectriques (tableau 4.1). Ces effets sont d'autant plus marqués que la valence du métal est élevée. En effet, dans le cas de l'aluminium, le potentiel possède un puits (négatif) attractif à courte distance, quelle que soit l'approximation envisagée. Ce puits devient une barrière (positive) dans le cas du gallium et de l'étain, excepté avec VS. Enfin, dans le cas du germanium, cette barrière disparaît et est remplacée par un point d'inflexion.

Métal	$T(K)$	$\Omega(u.a.)^3$	$G(q)$	$r_0(u.a.)$	$r_{\min}(u.a.)$	$V_{\min}(10^{-3}u.a.)$
Al	943	126.697	VS	4.775	5.252	-3.65
			IU	5.186	5.289	-0.07
			OB	5.235	5.445	-0.19
			LDA	5.033	5.335	-0.82
Ga	323	132.694	VS	4.669	5.134	-2.28
			IU	7.499	5.249	2.44
			OB	11.31	5.431	1.19
Ge	1210	148.286	VS	4.871	5.163	-1.24
			IU	7.249	5.478	5.20
			OB	10.77	5.817	3.06
Sn	523	191.089	VS	5.115	5.627	-3.11
			IU	7.908	6.010	3.42
			OB	7.476	5.981	1.16

Tableau 4.1: Caractéristiques du premier minimum du potentiel effectif des liquides polyvalents. Les notations sont définies dans le texte.

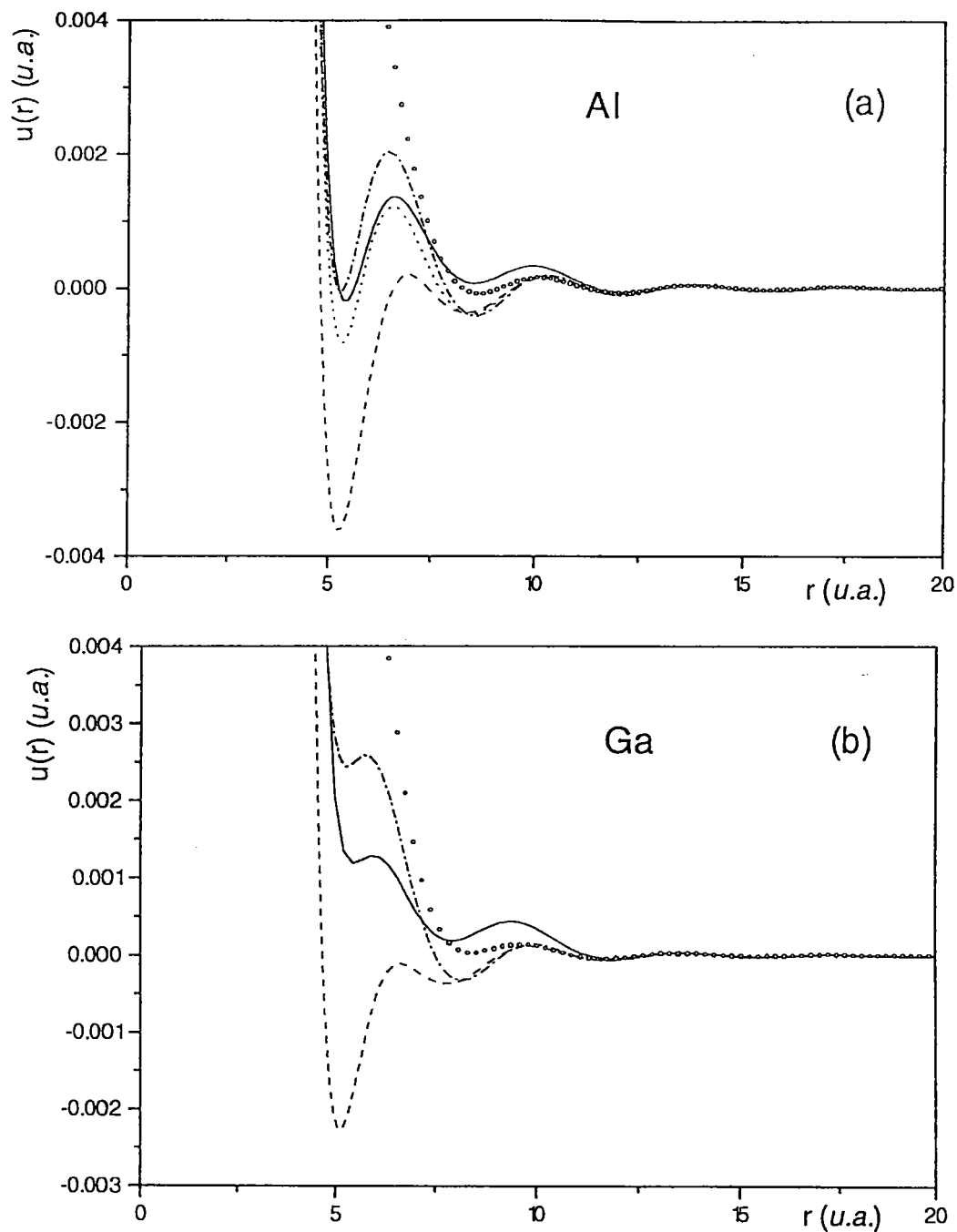


Figure 4.2: Potentiels effectifs de l'aluminium (a) et du gallium (b) au voisinage de point de fusion obtenus avec le modèle OMP et différentes fonctions diélectriques. (oo) Hartree, (- -) VS, (-.-) IU, (· · ·) LDA et celle d'Ortiz et Ballone (—).

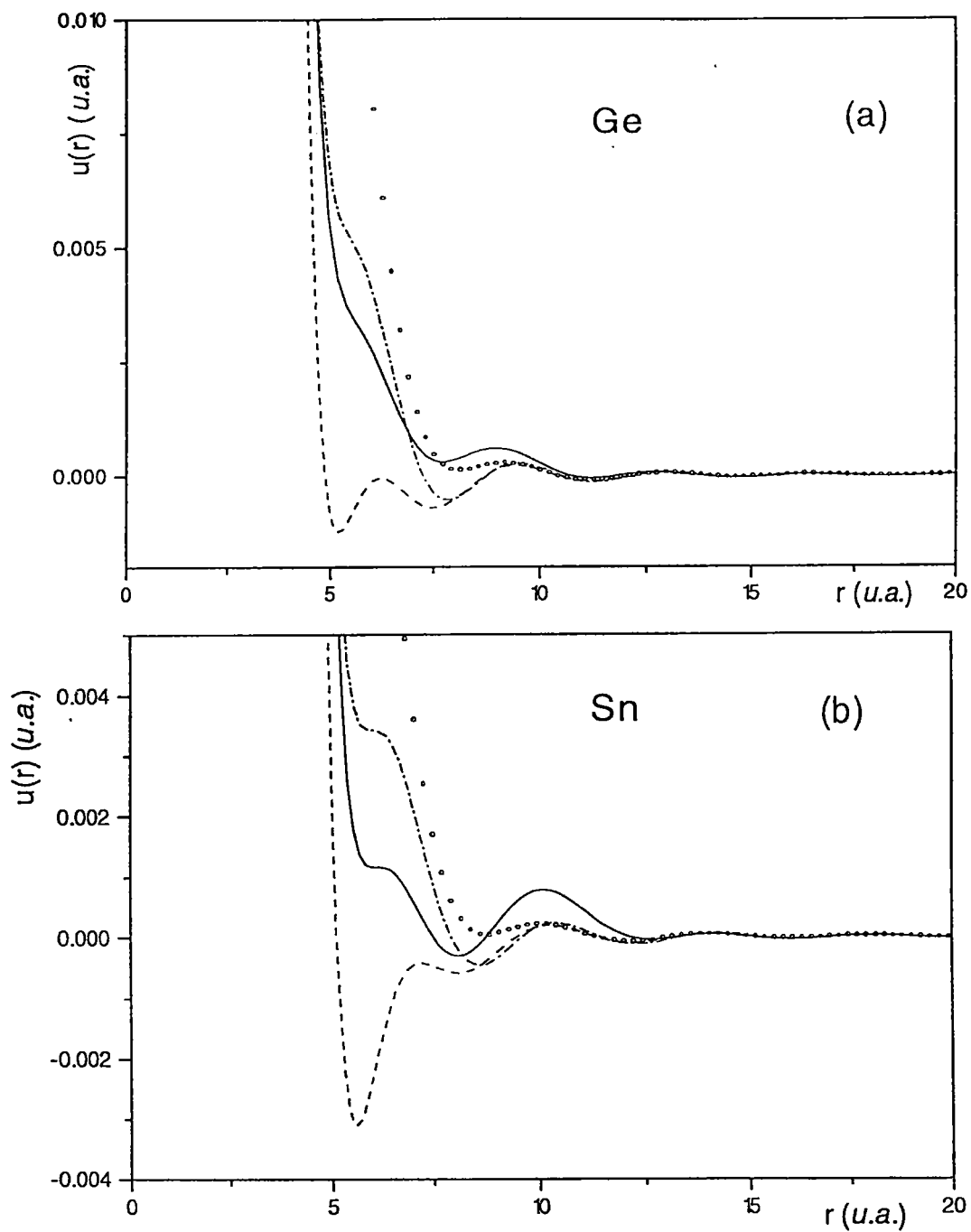


Figure 4.3: Potentiels effectifs du germanium (a) et de l'étain (b) au voisinage de point de fusion obtenus avec le modèle OMP et différentes fonctions diélectriques. Même légende que la figure 4.2.



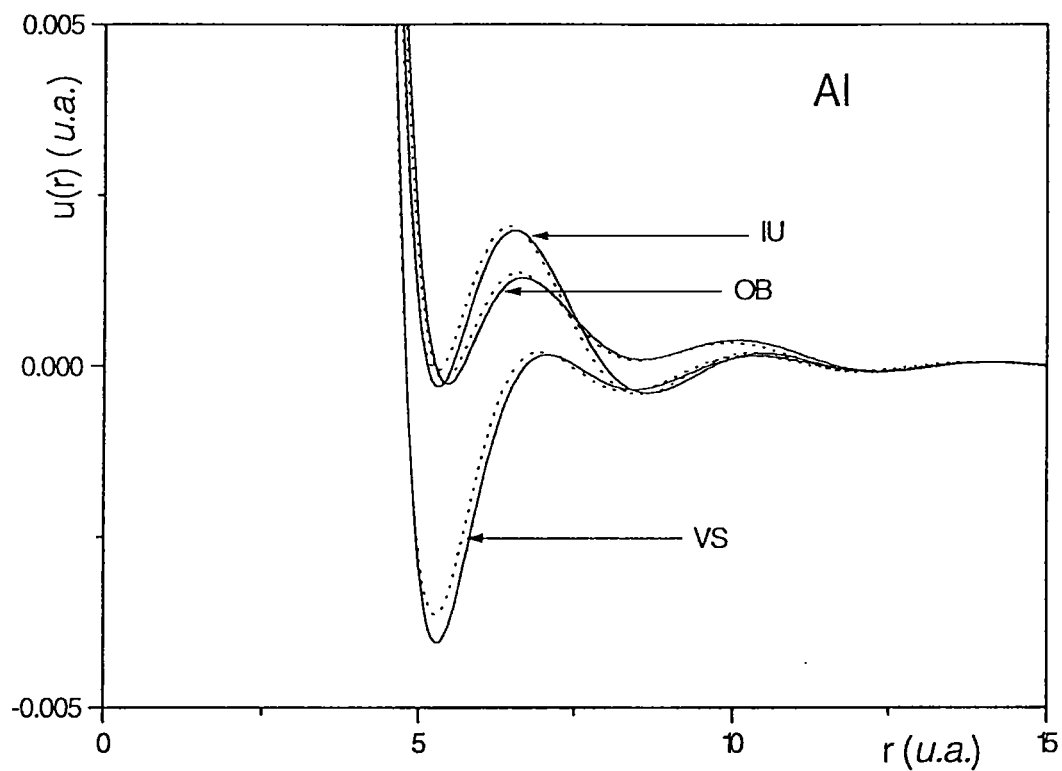


Figure 4.4: Variations du potentiel effectif de l'aluminium avec la température pour les modèles OMP-VS, OMP-IU et OMP-OB. (—) correspond à  $T=1323$  K et ( $\cdots$ ) à  $T=943$  K.

La dépendance en densité du potentiel effectif induite par une variation de température est présentée pour Al sur la figure (4.4). Les oscillations de Friedel sont en phase et elles ont à peu près la même amplitude. L'influence de la densité sur  $u(r)$  apparaît seulement aux distances intermédiaires. Pour de hautes densités, il présente un premier minimum moins profond, surtout visible avec la fonction diélectrique de VS (on rappelle que l'écrantage varie en fonction de  $r_s^{-\frac{1}{2}}$ ).

### 4.3.2 Résultats pour la structure ion-ion

#### Comparaison expérience-calcul

Si on compare les courbes de  $g(r)$  obtenues à partir du modèle de Shaw, on observe un meilleur accord avec l'expérience dans le cas d'un trivalent comme Al (cf. figures (4.5) et (4.6)), qu'avec Ge ou Sn (cf. figures (4.7) à (4.9)) qui présentent tous deux de fortes singularités. Pour Ge par exemple (cf. figures (4.7) et (4.8a)), il apparaît que la région la mieux décrite est celle du premier maximum de  $g(r)$ . Au-delà, on constate un déphasage entre les oscillations des fonctions de distribution radiale expérimentale et théoriques. Cet élément a été étudié par diffraction de rayons X [92] et de neutrons [15]. Il présente plusieurs particularités : le nombre de coordination est faible ( $N_c \simeq 6.5$ ) par rapport à la valeur courante ( $N_c \simeq 11$ ); il existe un maximum intermédiaire entre les deux premiers pics de  $g(r)$  et un épaulement à droite du facteur de structure. Ces anomalies ont été interprétées par Kahl et Hafner [39, 56] en utilisant un potentiel local (ECM) pour décrire l'interaction électron-ion et ORPA pour calculer la structure du liquide [4]. Aers *et al.* [2], employant l'équation intégrale Modified HyperNetted-Chain (MHNC) pour calculer la structure du germanium, ont ajusté le rayon du cœur de ECM et le paramètre densité  $r_s$  jusqu'à obtenir les courbes expérimentales. S'agissant de l'étain (cf. figures (4.8b) et (4.9)), l'accord expérience-calcul n'est obtenu qu'à partir de  $r_0 = 10$  u.a. lorsque la fonction diélectrique d'OB est utilisée. Pour des distances inférieures à 10 u.a., on note un décalage entre le pic principal des fonctions de distribution radiale mesurée et calculée.

#### Comparaison équation intégrale-dynamique moléculaire

A partir des potentiels effectifs présentés au paragraphe précédent, nous avons utilisé l'équation intégrale SMSA qui décrit bien les fluides de Lennard-Jones au voisinage

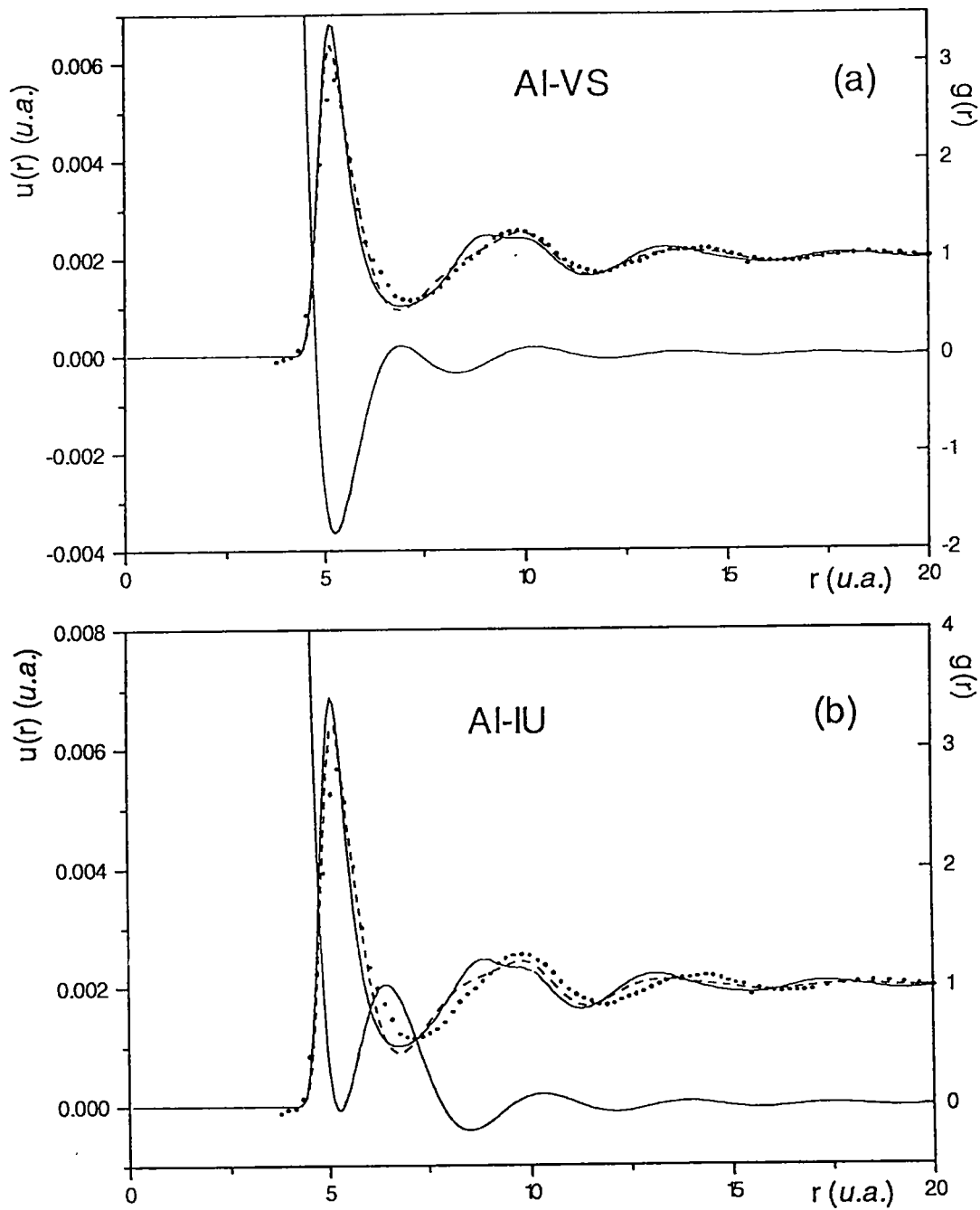


Figure 4.5: Potentiels effectifs et fonctions de distribution radiale de l'aluminium avec le modèle OMP-VS (a) et OMP-IU (b): (- -) SMSA, (—) DM et expérience (••) [92].

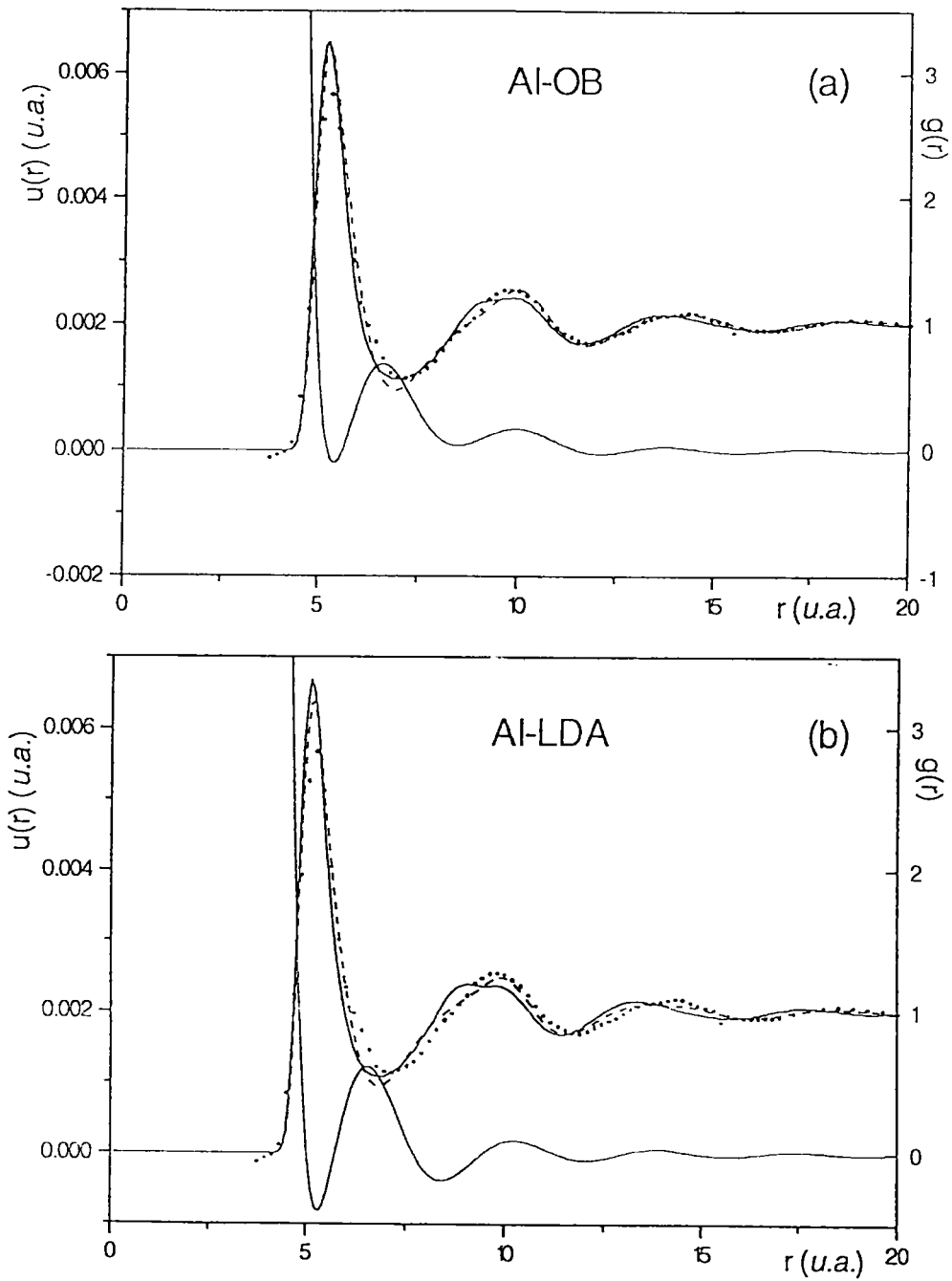


Figure 4.6: Potentiels effectifs et fonctions de distribution radiale de l'aluminium avec le modèle OMP-OB (a) et OMP-LDA (b). Même légende que la figure 4.5.

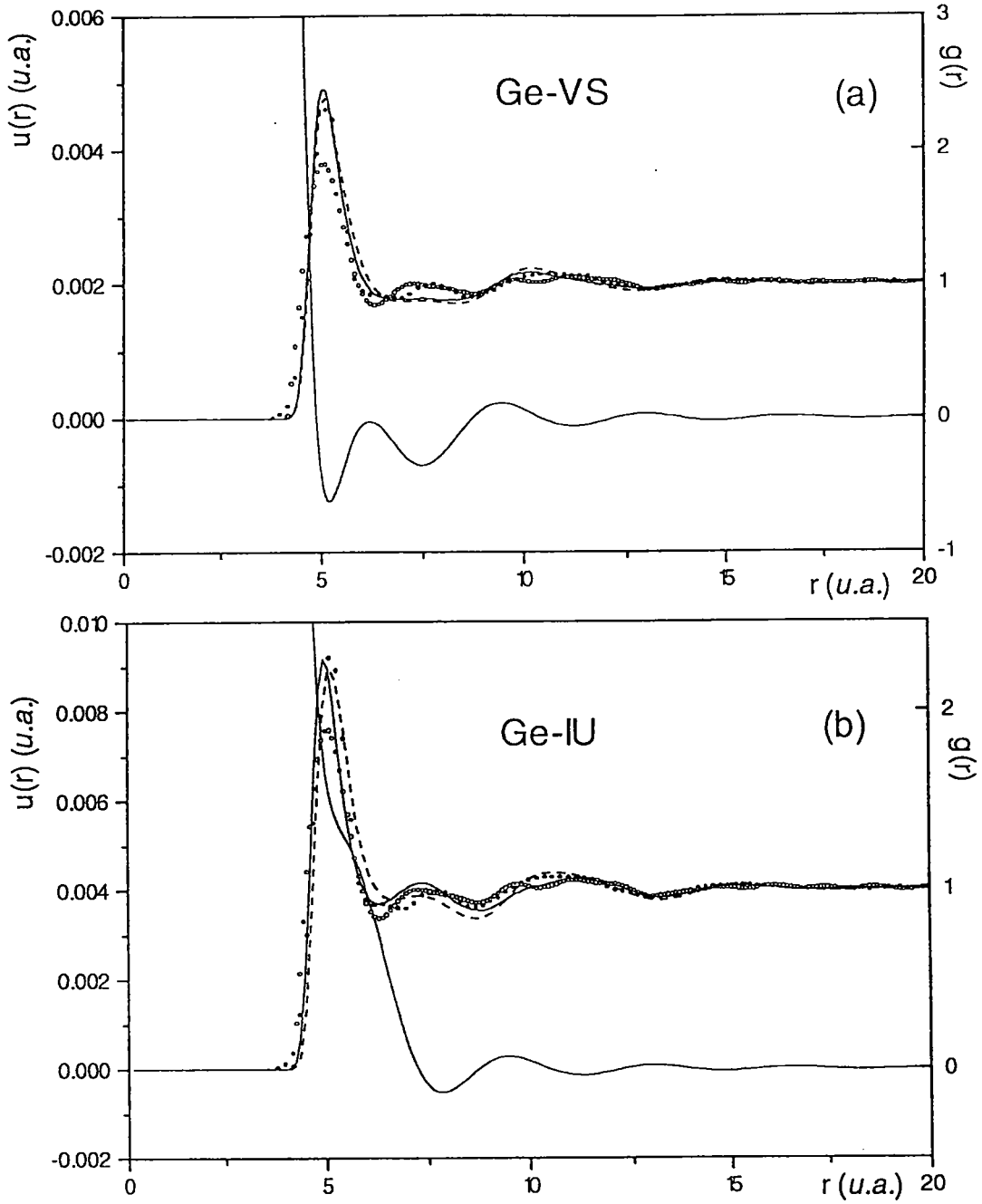


Figure 4.7: Potentiels effectifs et fonctions de distribution radiale du germanium avec le modèle OMP-VS (a) et OMP-IU (b). Les résultats expérimentaux sont extraits de [15] (○) et de [92] (●). Même légende que la figure 4.5.

du point triple (cf. figure (2.2) du chapitre 2), ainsi que les métaux alcalins [93]. Afin de tester la validité de SMSA dans le cas des polyvalents, nous avons confronté nos résultats à ceux de dynamique moléculaire (DM). Cette méthode est indépendante de toute approximation d'ordre physique telle que celles qui sont utilisées dans la plupart des théories analytiques.

En effet, la DM permet de suivre l'évolution d'un système le long de sa trajectoire dans l'espace des phases. C'est donc une méthode purement déterministe qui nécessite l'établissement et l'intégration des équations du mouvement des particules formant le système. Le temps de calcul nécessaire est très sensible au choix de l'algorithme, des conditions initiales et du temps d'observation, ainsi qu'aux effets de surface qui peuvent être éliminés en utilisant les conditions aux limites périodiques corrigées par la notion d'image minimum. Les résultats ne dépendent alors que du potentiel d'interaction entre les particules et de l'état thermodynamique (température, densité) simulé.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les courbes des fonctions de distribution radiale des métaux polyvalents obtenues par DM et par la méthode intégrale avec différents écrantages. Sur les mêmes courbes, nous avons tracé les potentiels effectifs qui ont permis d'obtenir les  $g(r)$  présentés (figures (4.5) à (4.9)). La position des premiers voisins qui correspond au maximum de  $g(r)$  coïncide à peu près avec le puits de potentiel dans le cas de l'Al, et avec la barrière et le point d'inflexion dans le cas de Sn et de Ge respectivement. Cette partie du potentiel est considérée très souvent comme un élément prépondérant pour déterminer la structure des liquides. On constate que, même si la forme géométrique diffère suivant l'approximation utilisée pour décrire l'échange et la corrélation,  $g(r)$  converge vers la même solution quelque soit la technique employée.

Avec la fonction diélectrique d'OB, on remarque que les pics principaux de  $g(r)$  obtenus par l'équation intégrale sont généralement légèrement décalés à droite par rapport à ceux qui sont obtenus par la DM, leurs hauteurs pouvant être considérées comme égales. On note également, dans le cas d'Al, un léger dédoublement du deuxième pic de  $g(r)$  obtenu par la DM, quelles que soient les fonctions  $G(q)$  employées, et qui disparaît quand on augmente la température (cf. figure 4.10).

Si on s'intéresse uniquement à la hauteur du pic principal obtenu par les deux techniques de calcul, on constate que, pour tous les métaux, seule la fonction diélectrique

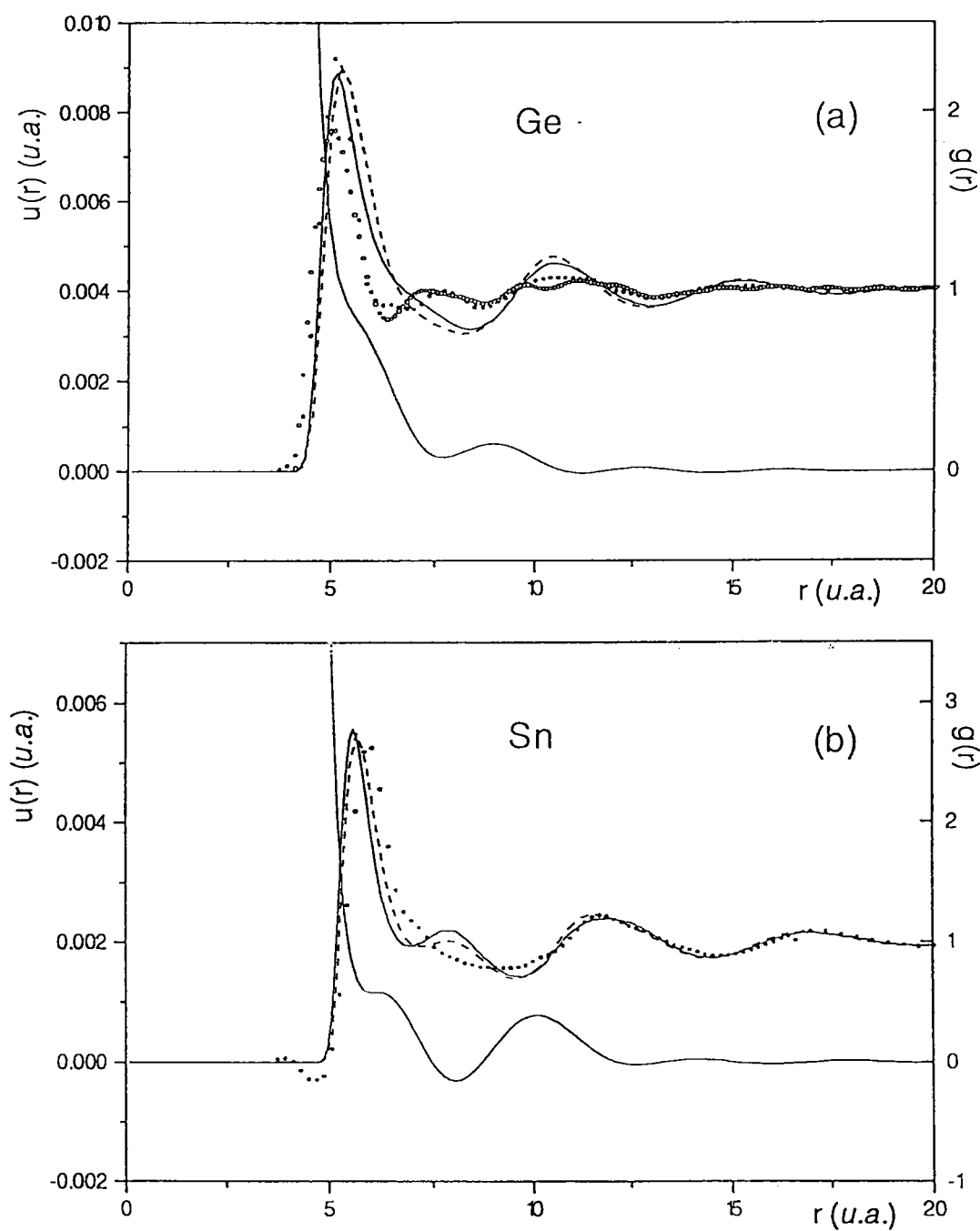


Figure 4.8: Potentiels effectifs et fonctions de distribution radiale du germanium (a) et de l'étain (b) avec le modèle OMP-OB. Les résultats expérimentaux du Ge sont extraits de [15] (○) et de [92] (●). Même légende que la figure 4.5.

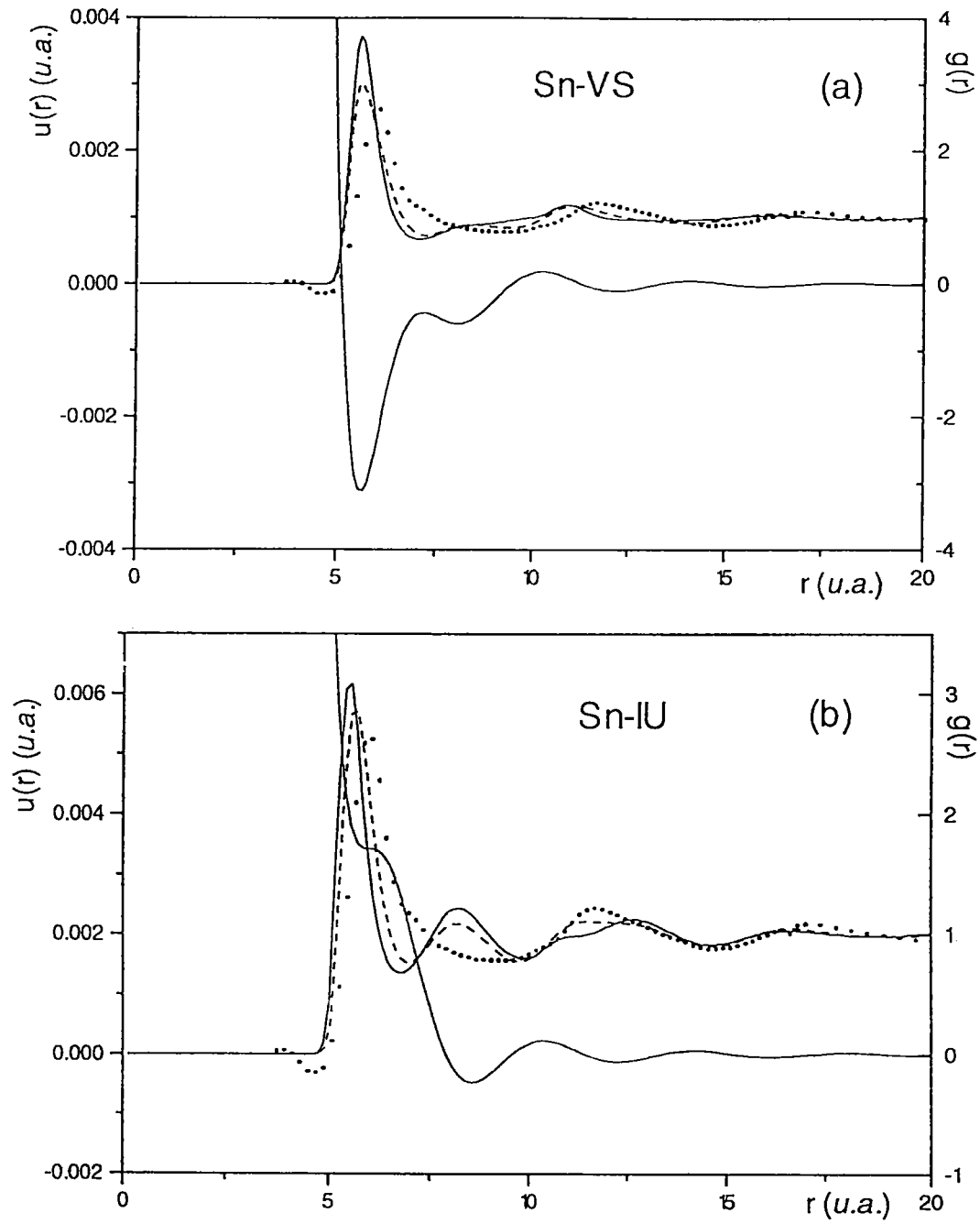


Figure 4.9: Potentiels effectifs et fonctions de distribution radiale de l'étain avec le modèle OMP-VS (a) et OMP-IU (b). Même légende que la figure 4.8.



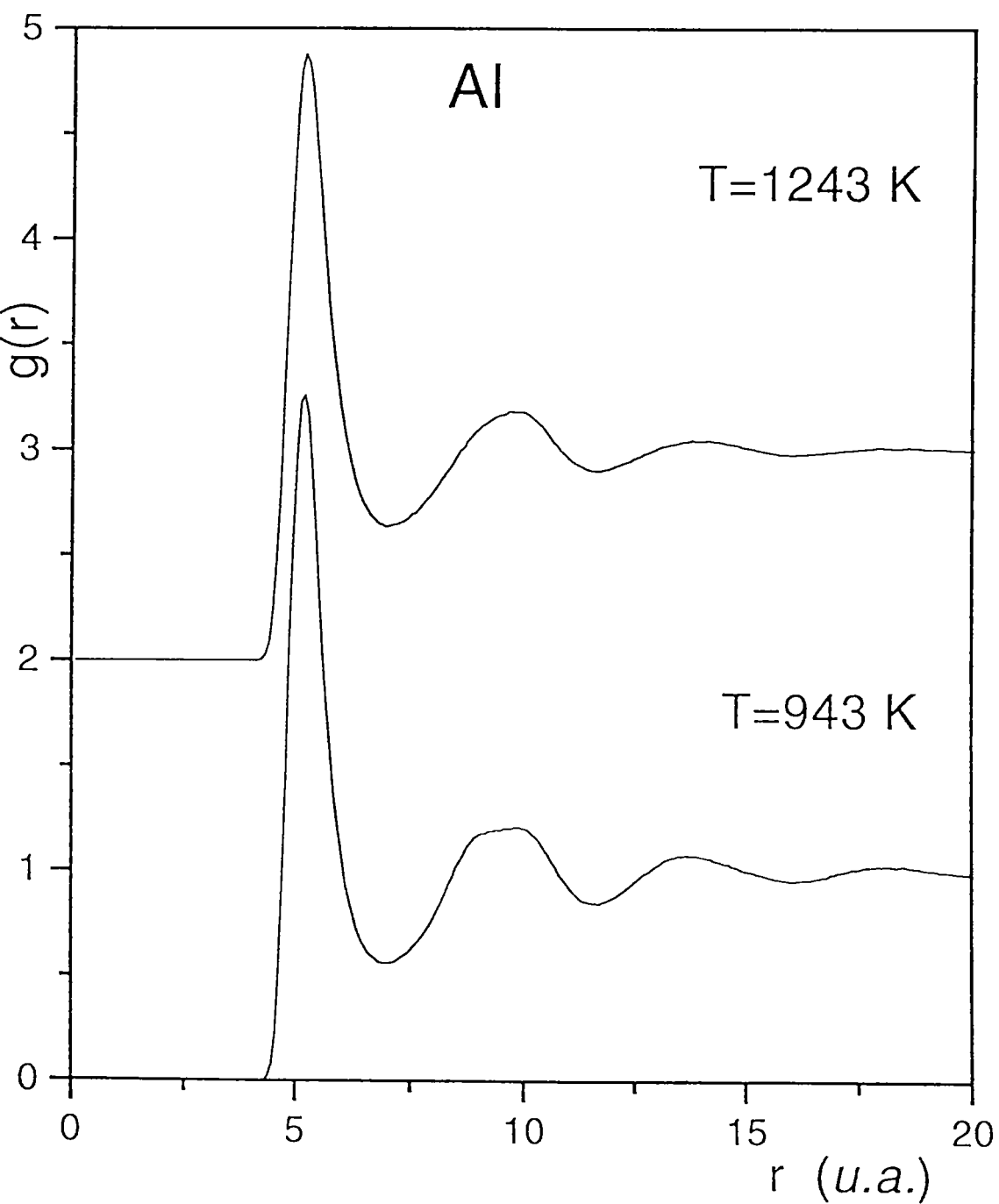


Figure 4.10: Variations de la fonction de distribution radiale de l'aluminium avec la température pour le modèle OMP-OB, obtenues par la méthode de dynamique moléculaire.

d'OB permet d'avoir une bonne concordance entre les résultats de l'équation SMSA et la DM, alors qu'avec VS et IU, les hauteurs des premiers pics de  $g(r)$  obtenu par la DM sont un peu trop importantes par rapport à celles de l'équation intégrale. Concernant les positions des pics principaux de  $g(r)$ , un bon accord est obtenu entre les deux méthodes pour l'écrantage de VS. Par contre, IU et OB ne permettent pas de retrouver la position correcte.

Dans le cas de Ge, si on trouve un très bon accord entre la DM et SMSA au niveau de la hauteur et de la position du pic principal de  $g(r)$  dans les représentations d'OB et de VS, dans celle d'IU, l'accord DM-SMSA porte sur le maximum intermédiaire situé entre les deux premiers pic de  $g(r)$ .

### **Influence de l'écrantage sur la structure**

Au voisinage de la température de fusion, le facteur de structure des métaux liquides, obtenu par diffusion de rayons X [92] ou de neutrons, [15] peut, en général, être expliqué par un modèle de sphères dures [8], alors que pour les polyvalents comme Ga, Ge et Sn, ce modèle est trop rudimentaire. Il ne permet pas de rendre compte de l'épaule existant sur le pic principal de  $S(q)$ . Par contre, à partir du modèle de potentiel de Shaw et en tenant compte de diverses représentations des effets d'échange et corrélation des électrons, nous montrons d'une part que l'on peut raisonnablement obtenir ce que le modèle de sphères dures est incapable de reproduire, à savoir la bosse sur le coté droit du premier pic de  $S(q)$ . D'autre part, nous pouvons voir l'influence des fonctions  $G(q)$  sur l'amplitude de  $S(q)$  dans la région des grandes longueurs d'ondes ( $q \rightarrow 0$ ).

Les figures (4.11) et (4.12) montrent que le facteur de structure calculé avec la fonction diélectrique d'OB reproduit honorablement la position du pic principal expérimental des métaux polyvalents par rapport aux autres fonctions diélectriques (VS et IU). Celui de Sn, qui est meilleur avec l'approximation d'IU, fait exception. De plus, la hauteur du premier pic de  $S(q)$  de Sn et Al coïncide avec celle des mesures expérimentales dans le cas d'OB, alors qu'elle est trop importante pour Ge. Pour Ge et Sn, les pics principaux de  $S(q)$  sont décalés vers les grandes valeurs de  $q$  dans le cas de VS. Pour Al, les valeurs expérimentales sont correctement reproduites en position et en hauteur, mais le deuxième maximum de  $S(q)$  est légèrement surévalué. Pour Sn, les pics successifs de  $S(q)$ , sont décalés vers les grandes valeurs de  $q$  par rapport à l'expérience, pour toutes les fonctions diélectriques, alors que c'est l'inverse pour Ge.

<b>Métal</b>	$T(K)$	$G(q)$	$S(0)$	$S^{\text{exp}}(0)$
<b>Al</b>	943	VS	0.032	0.017[94] 0.20[92]
		IU	0.023	
		OB	0.017	
		LDA	0.022	
<b>Ga</b>	323	VS	0.070	0.0048[26] 0.010[92]
		IU	0.014	
		OB	0.011	
<b>Ge</b>	1210	VS	0.058	/
		IU	0.021	
		OB	0.025	
<b>Sn</b>	523	VS	0.11	0.007[94]
		IU	0.018	
		OB	0.019	

Tableau 4.2: Comportement de  $S(q)$  au voisinage de zéro pour les liquides polyvalents. A notre connaissance, la valeur expérimentale du germanium n'a pas été publiée.

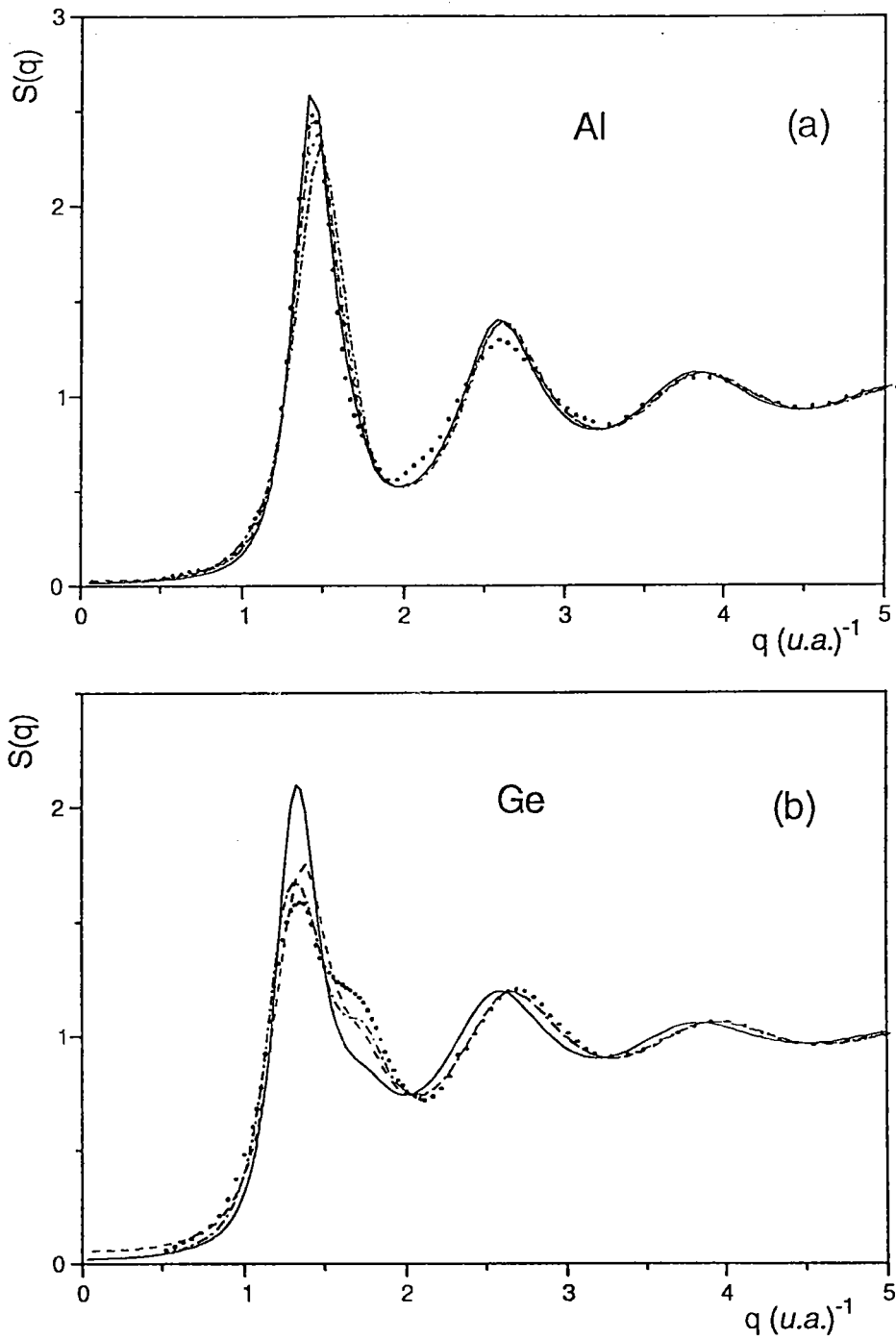


Figure 4.11: Variation du facteur de structure de l'aluminium (a) et du germanium (b) avec la fonction d'échange-corrélation. (- -) VS, (-.-) IU, (···) LDA, (—) OB et expérience (••) [92].

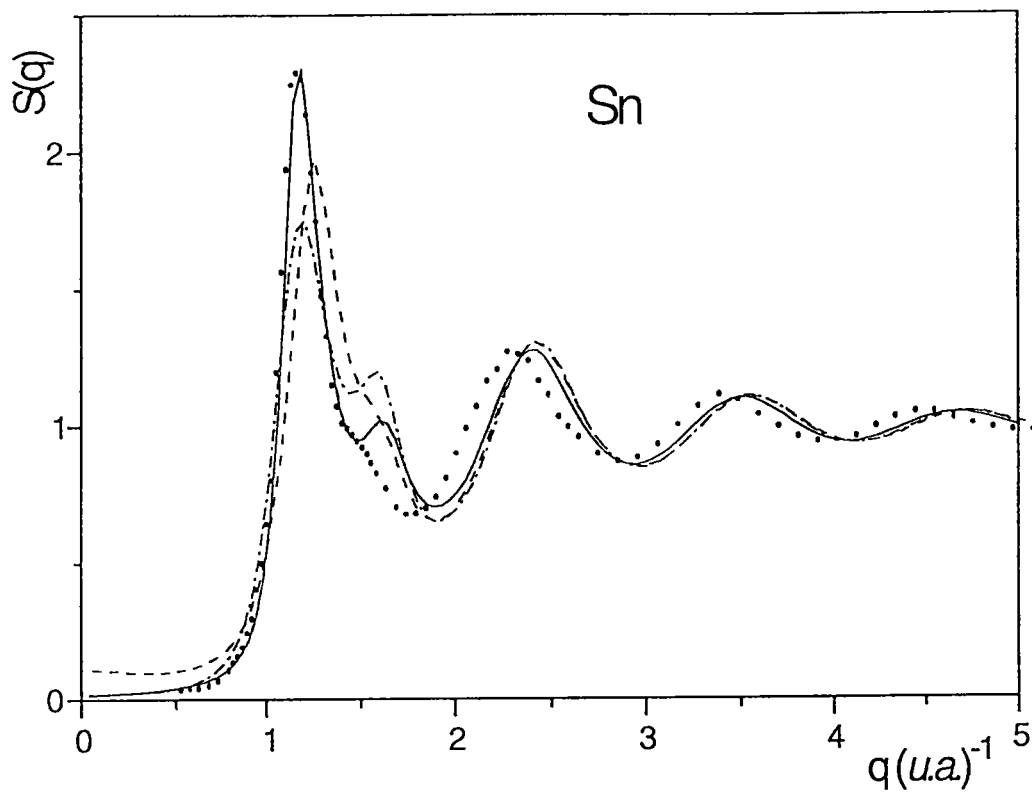


Figure 4.12: Variation du facteur de structure du l'étain avec la fonction d'échange-corrélation. Même légende que la figure 4.11.

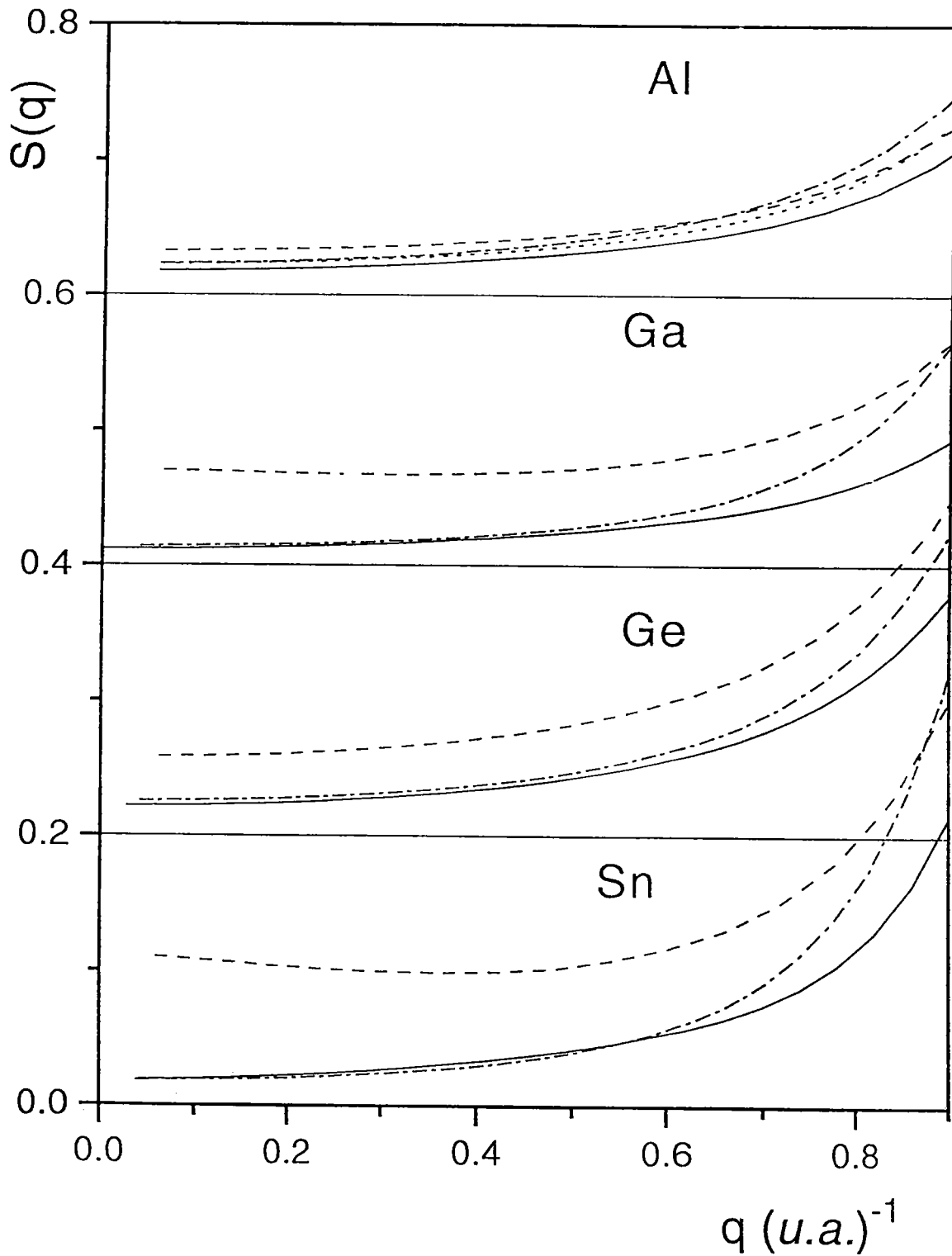


Figure 4.13: Comportement en  $q \rightarrow 0$  des facteurs de structure des métaux polyvalents obtenus avec diverses fonctions diélectriques au moyen de l'équation intégrale SMSA. Même légende que la figure 4.11.

En ce qui concerne l'épaulement caractéristique du facteur de structure de certains polyvalents, on remarque que dans le cas de Ge, toutes les fonctions diélectriques fournissent l'épaulement mais aucune d'elles ne le reproduit au bon endroit ni même en amplitude. Dans le cas de Sn, on note un réel dédoublement du premier pic du facteur de structure lorsque les approximations d'IU et d'OB sont employées.

La figure (4.13) montre le comportement du facteur de structure des métaux polyvalents aux petites valeurs de  $q$  avec différentes formes de l'écrantage, et le tableau (4.2) contient les valeurs limites de  $S(q)$  obtenues par l'équation intégrale SMSA, pour chaque écrantage, ainsi que les valeurs expérimentales déduites de la compressibilité du liquide.

Les valeurs de  $S(0)$  que nous trouvons subissent une diminution lorsque l'on passe de VS à IU puis à OB. Les valeurs obtenues avec ces deux dernières fonctions, dont l'écart relatif ne dépasse pas 35 pourcents, proviennent cependant de potentiels effectifs qui sont très semblables à celui issu de l'approximation de VS et dont les valeurs de  $S(0)$  obtenues pour ces métaux peuvent varier jusqu'à 80 pourcents. On conclut donc que l'écrantage a un effet notable sur  $S(0)$  qui dépend fortement de la partie du potentiel située aux distances intermédiaires. En ce qui concerne l'accord expérience-théorie, on note que seule la représentation d'OB, permet de reproduire correctement le facteur de structure d'Al.

## 4.4 Structure électron-ion du Ga

(voir l'article soumis pour publication, page suivante).

## **Ion–ion and electron–ion correlations in liquid gallium**

M Boulahbak, J-F Wax, N Jakse and J-L Bretonnet

Institut de Physique, Université de Metz 1, Boulevard Arago 57078, Metz Cédex 3, France

Received 9 December 1996

**Abstract.** The ionic and electron–ion structures of liquid Ga are investigated. The ionic pair potential is calculated using Shaw's optimized model potential and three different local-field corrections: Vashishta and Singwi's, Ichimaru and Utsumi's, and the very recent Ortiz and Ballone one. This latter, unlike both of the others, gives pair potentials that predict very well the experimental structure factor of liquid Ga. Investigation of the electron–ion structure factor and the pair distribution function shows an anomalous behaviour that is discussed.

### **1. Introduction**

Liquid Ga exhibits a particular structure factor with a shoulder on the right-hand side of the first peak. It is now clear that this feature is not due to inaccuracy in the experimental results, since the data obtained by many investigators show only small differences (see Bellissent-Funel *et al* (1989) and references 1 to 5 therein). This specificity has to be linked with some other of its physical properties: its low temperature of fusion, its pronounced tendency towards undercooling, the increase of its density on melting by about 3%, the fact that it can solidify in at least four crystalline metastable phases, and so on. Besides this, the shoulder moves to a subsidiary peak during the undercooling (Bizid *et al* 1974).

Many attempts to reproduce these structural anomalies using effective pair potentials constructed on the basis of model potentials have been reported. Fairly good results are obtained with empirical model potentials possessing adjustable parameters (Regnaut *et al* 1980, Mon *et al* 1979), but the results remain disappointing when non-local model potentials free of fitted parameters are used (Bretonnet and Regnaut 1985). In liquid metals, the effective pair potential is notoriously sensitive to the choice of the model potential as well as of the screening function including the exchange–correlation corrections, and a glance at various papers indicates that the potential can differ by an order of magnitude in the region of its first minimum. Hafner and Jank (1990) pointed out that the use of an oversimplified form for the potential such as Ashcroft's raises difficulties for metals like Ga. Let us recall that, at the scale of the atom, Ga is a trivalent metal with the  $s^2p^1$  valence shell configuration and ten  $d$  electrons in the outer shell of the ion, leading to non-negligible core-polarization effects (Mon *et al* 1979). Consequently, the interaction of a valence electron with a Ga core should be complex, and the potential used to describe it is required to be very realistic. Moreover, when dealing with Ga, Bretonnet and Regnaut (1985) noticed the crucial importance of the choice of the dielectric function.

In this paper, we present our results on the structure obtained for Ga when considering the non-local optimized model potential (Shaw 1968) (OMP), free of adjustable parameters, and a new local-field correction. Although not too recent, the OMP can still be considered



the most realistic *ab initio* representation available for simple liquid metals, since it is constructed to reproduce the spectral lines of the free ion. In addition, the exchange–correlation correction used here seems to possess the supplementary features necessary for predicting the structural anomalies of Ga. This local-field function is based on recent Monte Carlo calculations made by Ortiz and Ballone (1994) (OB), who used large systems and took into account the partial spin polarization of the electrons.

The ionic structure factor is calculated using an integral equation based on the soft-core mean-spherical approximation (SMSA) (Madden and Rice 1980) that has successfully described the structure factor of alkali metals (Jakse and Bretonnet 1993a, b). The reliability of the SMSA is equally well established by comparison with molecular dynamics (MD) simulations (Wax *et al* 1997).

We also take advantage of the adequacy of our model potential calculations in evaluating the electron–ion structure factor,  $S_{ei}(q)$ , that was obtained experimentally by Takeda *et al* (1986). If one knows the ionic structure factor  $S(q)$ , theoretical determination of  $S_{ei}(q)$  is straightforward, and it can provide help in elucidating features of the screening electronic density, hidden in experimental results that are not sufficiently accurate yet. Moreover, it could explain why liquid Ga is a good electrical conductor (Ginter *et al* 1986) and presents a nearly-free-electron-like electronic structure (Indlekofer *et al* 1988), though exhibiting structural peculiarities.

This article is structured as follows. In its second section, we recall essential topics related to the determination of the effective ionic-pair potential from Shaw's OMP and OB's local-field correction. In the third section, the implementation of the ionic structure factor with the SMSA and of the electron–ion structure is explained. Our results are presented and discussed in section 4. Finally, we give our conclusions in section 5.

## 2. From electron–ion interaction to ion–ion interaction

Unlike local model potentials that, in a way, depend on adjustable parameters, non-local model potentials deal only with the spectrometric term energies of the free ion. In the present work, we use the non-local OMP proposed by Shaw (1968), which consists of a local coulombic electron–ion interaction plus a non-local part (we use atomic units,  $\hbar = e = m = a_0 = 1$ ):

$$w_0(r, E) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \Theta[R_l(E) - r] \left[ A_l(E) - \frac{Z}{r} \right] \hat{P}_l$$

where  $\Theta(r)$  is the unit step function, and  $\hat{P}_l$  denotes the projector on the  $l$ th angular momentum states of the core electrons. In this model, the well depths  $A_l(E)$  and the radii  $R_l(E)$  are related by the optimization condition  $A_l(E)R_l(E) = Z$ . The bare form factor is then given by

$$w_0(\mathbf{k}, q) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w_0 | \mathbf{k} \rangle = v(q) + f(\mathbf{k}, q)$$

where

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

and

$$f(\mathbf{k}, q) = -4\pi \frac{N}{V} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) P_l(\cos \theta) \int_0^{R_l} j_l(k'r) \left[ A_l(E) - \frac{Z}{r} \right] j_l(kr) r^2 dr.$$

According to Shaw (1970), the screened form factor can be written as the sum of the Hartree contribution and of the correction due to electron exchange and correlation effects, namely

$$w(\mathbf{k}, q) = w_H(\mathbf{k}, q) + \Delta w(\mathbf{k}, q)$$

where

$$w_H(\mathbf{k}, q) = \frac{v(q) + v_d(q)}{\epsilon_H(q)} + f(\mathbf{k}, q) + g(q) \tag{1}$$

and

$$\Delta w(\mathbf{k}, q) = -\frac{G(q)}{\epsilon(q)} [w_H(\mathbf{k}, q) - w_0(\mathbf{k}, q)].$$

Here,  $\epsilon_H(q)$  is Lindhard's dielectric function, and the many-electron effects are incorporated owing to the electron screening function

$$\epsilon(q) = 1 + [1 - G(q)][\epsilon_H(q) - 1]$$

where  $G(q)$  is the local-field correction for the conduction electrons and depends on which type of treatment is adopted. We will come back later to the relative performances of different tractable forms of  $G(q)$ .

When evaluating the local contribution  $v_d(q)$  due to the depletion hole  $\rho_d$ , we assume a uniform spatial charge distribution in a sphere of radius  $R_M$ , which leads to the relation

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

with

$$\rho_d = -\sum_{k < k_F} \langle k | \frac{\partial w_0}{\partial E} | k \rangle$$

and

$$M(q) = \frac{3}{q R_M} \left[ \frac{\sin q R_M}{(q R_M)^2} - \frac{\cos q R_M}{q R_M} \right]$$

where  $R_M = (R_0 + 3R_1 + 5R_2)/9$  is a weighted mean of the core radii  $R_i$ . The depletion hole is a consequence of the energy dependence of the model potential, and the modulating function  $M(q)$  takes into account its spatial distribution. When omitted, the form factor exhibits oscillations at large  $q$  that produce an unphysical interionic pair potential.

The last term of equation (1) represents the non-local screening contribution

$$g(q) = \frac{4}{\pi^2 q^2 \epsilon_H(q)} \int \frac{f(\mathbf{k}, q)}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k}.$$

**Table 1.** Values of the quantities used in this work. Atomic units are used. The parameters  $A_i$  of Shaw's OMP are given at the Fermi energy.  $Z^*$ ,  $m_E$ , and  $m_k$  are respectively the effective valence and the two effective masses as defined in the text, while  $k_F$ ,  $\Omega_0$ , and  $T$  have their usual meaning.

$A_0$	$A_1$	$A_2$	$dA_0/dE$	$dA_1/dE$	$dA_2/dE$
1.601	1.854	1.522	-0.386	-0.220	0.015
$k_F$	$T$	$\Omega_0$	$Z^*$	$m_E$	$m_k$
0.8748	323	132.694	3.1846	0.9447	0.7430

In deriving an expression for the ion-ion interaction by standard pseudopotential theory, it is necessary to define the scalar function  $F_N(q)$ , called the normalized energy-wavenumber characteristic, which is written similarly to the screened form factor as

$$F_N(q) = F_N^H(q) + \Delta F_N(q)$$

with

$$F_N^H(q) = - \left[ \frac{q^2}{4\pi Z^* N} \right]^2 \left\{ \left[ \frac{1 - \varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} \right] [v(q) + v_d(q)]^2 + g(q) [v(q) + v_d(q)] + \varepsilon_H(q) g^2(q) + h(q) \right\}$$

and

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

where

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

The OMP is not transferable and some care must be taken with its energy dependence. Thus, the well depths  $A_l(E)$  have to be determined at the observed temperature and density of the liquid metal. We followed the procedure proposed by Ese and Reiland (1973) to obtain them. In addition, our calculations include the two masses  $m_E$  and  $m_k$ , which are a consequence of the energy dependence and of the non-locality, respectively. These masses, appearing as renormalization factors in the dielectric function and in the depletion hole, have been found to give rise to sensible corrections in the screened form factor and in the normalized energy-wavenumber characteristic (Bretonnet and Regnaut 1985). Within OMP theory, it turns out that  $m_E$  can be incorporated in the effective valence  $Z^* = Z - \rho_d/m_E$ . The values of the quantities entering all of these formulae and used in this work are summarized in table 1.

Finally, the interionic potential  $u(r)$  can be readily obtained as the sum of a direct ion-ion interaction and of an indirect contribution stemming from the presence of the electron gas:

$$u(r) = \frac{Z^*2}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right].$$

At this stage of the presentation of the OMP, it is convenient to give the Fourier transform of the screening electron density around an ion that will be necessary for the calculation of the electron-ion correlations:

$$n_{sc}(q) = \frac{q^2}{4\pi} \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} [w_H(\mathbf{k}, q) - w_0(\mathbf{k}, q)]. \quad (2)$$

Now, we come to the question of the local-field correction. Since the simplest form of the dielectric function  $\varepsilon_H(q)$  suffers from the absence of exchange-correlation effects, which are found to have a great influence on the liquid structure, we must include them properly by means of the function  $G(q)$ . Many expressions for  $G(q)$  have been proposed in the literature, even recently (Moroni *et al* 1995, Richardson and Ashcroft 1994), but here we focus on just three of them: the local-field functions of Vashishta and Singwi (1972) (VS), of Ichimaru and Utsumi (1981) (IU) and of OB. The first two, known to satisfy the self-consistency conditions in the compressibility sum rule for the uniform electron

gas, are tractable and have been extensively used during the last decade. The third local-field correction is drawn from the calculations of Ortiz and Ballone (1994) based on the latest developments of the quantum Monte Carlo method that provide a very sophisticated description of the many-body properties of the homogeneous electron gas. Bretonnet and Boulahbak (1996) proposed the following analytical form for the OB  $G(q)$ :

$$G(q) = 1 - g(0) - \exp(-z) \sum_{n=0}^6 C_{\mu 1} F_1(1 - \mu/2, 3/2, z)$$

where

$$z = \frac{1}{4} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{q^2}{ak_F^2}$$

and

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{B}{2} \sqrt{\pi/a} \\ C_1 &= \frac{C - aA}{a} \\ C_2 &= \frac{3D - 2aB}{4} \sqrt{\pi/a^3} \\ C_3 &= \frac{2E - aC}{a^2} \\ C_4 &= \frac{3}{8} (5F - 2aD) \sqrt{\pi/a^5} \\ C_5 &= -\frac{2E}{a^2} \\ C_6 &= -\frac{15}{8} F \sqrt{\pi/a^5}. \end{aligned}$$

All relevant parameters are given in table 1 of their paper. The degenerate hypergeometric function  ${}_1F_1(1 - \mu/2, 3/2, z)$  has to be implemented up to the eighth order in  $z$ , so that the stability of  $G(q)$  is reached. Incidentally, it is easy to see that the present expression for  $G(q)$  can be written in a form recalling that of VS, when the degenerate hypergeometric function is developed.

### 3. Ion-ion and electron-ion correlation functions

We now outline the steps followed in obtaining a good approximation to the correlations in liquid Ga whose ions interact via the effective pair potential given in section 2. The integral equation under consideration is based on a combination of the Ornstein-Zernicke relation

$$g(r) - 1 = c(r) + \rho \int [g(r) - 1] c(|r - r'|) dr'$$

with the auxiliary equation of the SMSA for the direct correlation function

$$c(r) = \{1 - \exp[\beta u_1(r)]\} g(r) - \beta u_2(r).$$

It has been shown (Madden and Rice 1980) that the SMSA is an integral equation particularly appropriate for dense fluids interacting with Lennard-Jones potentials or with potentials for liquid metals, if the decomposition of the potential  $u(r)$  is that of Andersen

*et al* (1972). In effect, for continuous potentials, it is well recognized that the most useful separation must be done at the position of the first potential minimum  $r_0$ :

$$u_1(r) = \begin{cases} u(r) - V_{min} & \text{if } r < r_0 \\ 0 & \text{if } r > r_0 \end{cases}$$

and

$$u_2(r) = \begin{cases} V_{min} & \text{if } r < r_0 \\ u(r) & \text{if } r > r_0. \end{cases}$$

The reason for the success of this decomposition lies in the fact that  $u_1(r)$  gives rise to a purely repulsive force responsible for the packing constraints on the arrangement of ions, while  $u_2(r)$  corresponds to a long-range one that greatly influences the thermodynamics.

It is worth mentioning that the SMSA does not involve any variational parameter or mixing function ensuring thermodynamical consistency. As a first consequence, the only unambiguous test to which we can subject this integral equation is the comparison of its structure factor results with those of simulation for the same effective pair potential. Secondly, the SMSA does not allow one to determine the thermodynamic properties of the actual system, in contrast to, for instance, the hybridized mean-spherical approximation (Bretonnet and Jakse 1992). Here, we did not use such an alternative improved integral equation requiring the knowledge of the internal energy or of the pressure, for the simple reason that the calculation of the volume-dependent energy with the non-local OMP of Shaw is intractable.

To gain precision and save time, we use the combination of the Newton-Raphson and the successive-substitution methods, proposed by Labik *et al* (1985), for solving the integro-differential equation set. This procedure, presented by Bretonnet and Jakse (1994), has already demonstrated its rapidity and its efficiency.

Once the ion-ion pair correlation function is obtained with the SMSA, the ionic structure factor can be calculated by Fourier transformation:

$$S(q) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] e^{iq \cdot r} dr. \quad (3)$$

In fact, pure liquid metals are known to be binary mixtures of ions and electrons, and it is well established that both ion-ion and electron-ion structure factors can be determined from neutron scattering and x-ray diffraction experiments if they are carried out with sufficient accuracy (Egelstaff *et al* 1974). Since recent improvements were made in these techniques, several experimental determinations of electron-ion correlation have been published by a Japanese group, especially for liquid Ga (Takeda *et al* 1986). On the other hand, there have been some theoretical approaches to the correlation functions for ions and electrons in liquid metals (Hoshino and Watabe 1992, Chihara 1987). It turns out that the information contained in the electron-ion correlation refers equally to the screening electron density  $n_{sc}(q)$  and the ionic structure factor  $S(q)$ , which must be determined in a self-consistent way. Within the linear screening approach, the electron-ion pair correlation function  $g_{ei}(r)$  and the electron-ion structure factor  $S_{ei}(q)$  are given by (Cusack *et al* 1976, Hoshino and Watabe 1992)

$$g_{ei}(r) = 1 + \frac{Z^{1/2}}{\rho} \frac{1}{8\pi^3} \int S_{ei}(q) e^{iq \cdot r} dq$$

and

$$S_{ei}(q) = Z^{-1/2} n_{sc}(q) S(q)$$

where  $n_{sc}(q)$  and  $S(q)$  are those of equation (2) and equation (3), respectively. Theoretical determination of  $g_{ei}(r)$  can thus provide a useful comparison with experiments, although certain precautions must be taken when analysing the curve of  $g_{ei}(r)$  in the core region, since the pseudo-wave-function is used instead of the actual wave-function in the model potential theory. So, the charge density calculated within the cores with this formalism is not the real one, but a pseudo-density.

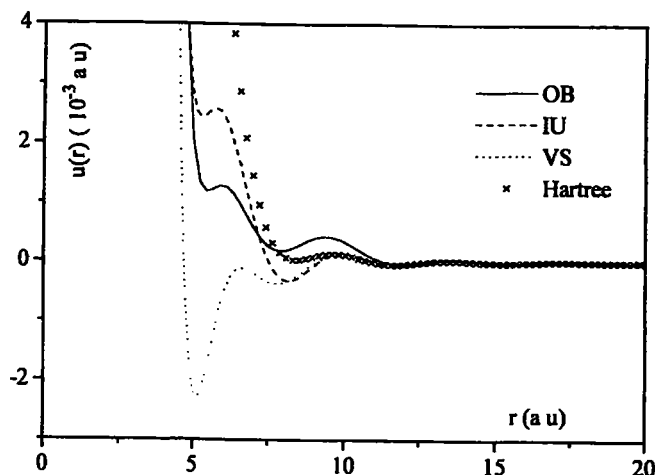


Figure 1. Interionic pair potentials obtained with the three dielectric functions considered. Hartree's screening does not include any exchange or correlation effect.

#### 4. Results and discussion

In figure 1, we show the sensitivity of the pair potential to three different local-field functions. Among them, two have been extensively used for simple metals—namely, the screening function of VS, which has the virtue of satisfying the self-consistency conditions over the entire range of metallic densities, and that of IU that reproduces the Monte Carlo results. In addition, the third local-field function, discussed in section 2 and referred to as the OB function, is used for the first time in the present form (Bretonnet and Boulahbak 1996). It is worth mentioning that most local-field corrections are significantly different from one another, especially beyond  $k_F$  (figure 2). This non-uniqueness of  $G(q)$  is the mark of our ignorance about the exact nature of the exchange–correlation effects within the uniform electron gas. Such differences in  $G(q)$  are responsible for the great uncertainty concerning the interionic potential in the region around the first and second neighbours.

Going from one to another local-field function significantly changes the character of the potential in the range 5 to 10 au for Ga. The features of the potentials with VS's and IU's local-field functions are now well known, with a first-minimum depth considerably smaller for IU's than for VS's screening. With OB's local-field function, the interesting point to be noted is a surprisingly unconventional pair potential with two positive first minima located at 5 and 8 au, respectively. Comparing the potentials corresponding to IU's function and OB's function, one notices a similar first minimum and an identical sign for  $du/dr$  between the first two minima. As will be seen later, this behaviour drastically modifies the profile of the main peak of  $S(q)$ . For Ga, having a low melting point, the weak ionic kinetic energy

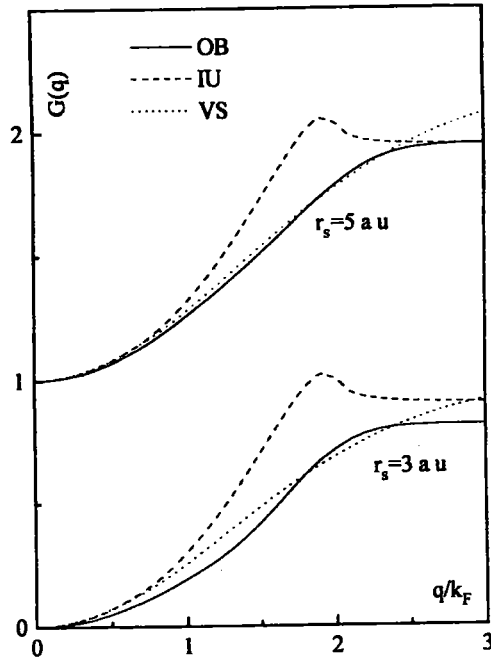


Figure 2. Local-field corrections  $G(q)$  evaluated following various schemes. The parameter  $r_s$  is the radius of the average volume per electron, and its value is 2.1939 au for Ga.

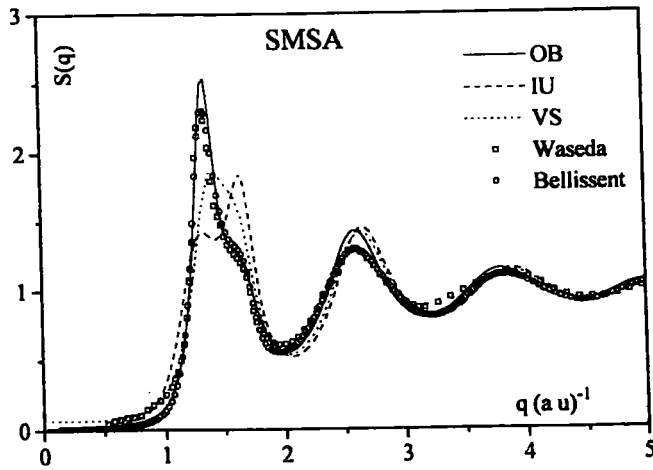


Figure 3. Ionic structure factors obtained using the three dielectric functions mentioned, and compared with the experimental results of Waseda (1980) and of Bellissent-Funel *et al* (1989).

( $\frac{3}{2}k_B T \simeq 1.5 \times 10^{-3}$  au if  $T = 300$  K) is not always sufficient to overcome such potential barriers and, therefore, the liquid structure is very sensitive to the shape of the ion-ion potential in that region.

The impact of the different interionic potentials on the ionic structure factor, when calculated using the SMSA, is clearly illustrated in figure 3. Important differences appear

over the whole  $q$ -range, but they are more pronounced in the first-peak region. This is specific to Ga, since in the cases of alkali metals or of Al, the influence of  $G(q)$  is sensitive only in the low- $q$  region of  $S(q)$ . Both VS's and IU's screenings give rise to first peaks of  $S(q)$  whose shapes are greatly different from experimental results. Such shapes were already observed by Bretonnet and Regnaut (1985). On the other hand, OB's screening function allows one to reproduce remarkably well the shoulder on the main peak of  $S(q)$ , leaving the amplitudes of the oscillations and of the first peak still uncertain.

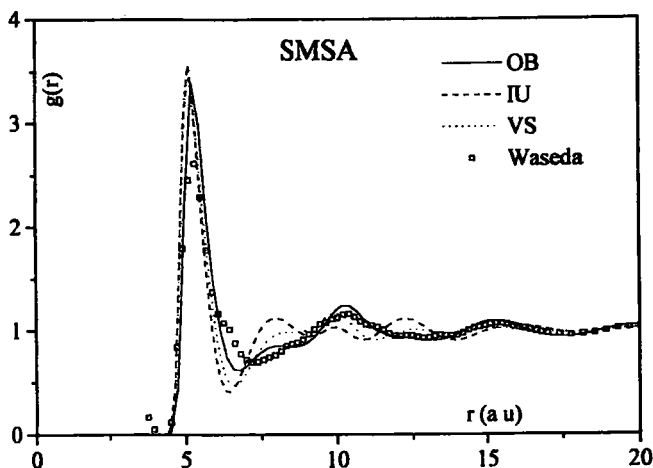


Figure 4. Ionic pair distribution functions obtained with the SMSA and the three dielectric functions mentioned, and compared with Waseda's experimental results (Waseda 1980).

We now turn to examining the pair correlation function calculated with the SMSA, for the three interionic potentials under consideration (figure 4). The positions and heights of the first peak are similar for the three screening functions, and the differences occur mainly in the phase of the oscillations. It is not surprising to observe the strong change beyond the first peak, for the simple reason that it corresponds to the region where the potential is affected by the exchange-correlation effects. As far as the agreement between theory and experiment is concerned, one can easily see that the curve stemming from the OB function fits the second and third peaks of  $g(r)$  fairly well. The remaining part of the curve, and in particular the range between the first two peaks, is not satisfactorily predicted, although OB's screening seems to give the best results. This indicates the great difficulty encountered in describing and explaining the properties of Ga.

In fact, there is the standard question of the validity of the results when obtained with an approximate integral equation. A useful test of the approximation can be realized if they can be compared with some 'exact results' from computer experiments based on the same realistic interionic potential. Therefore, we performed MD simulations of liquid Ga with the same potentials (figure 5). A comparison of the MD and SMSA results with experiment shows that both IU's and VS's results have worsened while OB's results are quite stationary when using MD. This confirms the fact that OB's screening gives better results than both of the others.

The improved agreement of the experimental structure factor and that calculated with OB's function emphasizes the importance of using a realistic dielectric function. As regards the remaining disparities in  $S(q)$ , irrespective of the agreement that we have obtained with



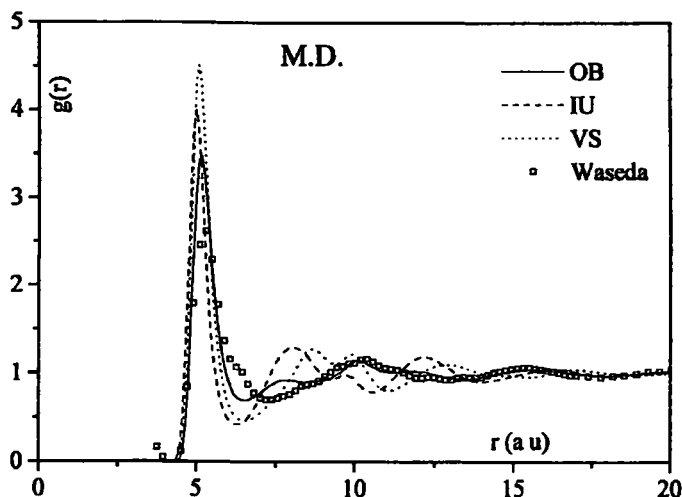


Figure 5. Ionic pair distribution functions obtained with MD and the three dielectric functions mentioned, and compared with Waseda's experimental results (Waseda 1980).

the new local-field function of OB, we cannot, unfortunately, provide a definitive judgment.

Now, coming to the electron-ion correlation, we take advantage of both the electronic screening density and ionic structure factor to determine the electron-ion structure factor  $S_{ei}(q)$ , which describes the correlation between the local density of electrons and that of ions. As recalled in section 3, a reliable determination of the electron-ion correlation in liquid metals is, in principle, possible by combining high-resolution measurements performed with the neutron scattering and x-ray diffraction methods. Recent progress in these diffraction techniques has motivated some investigators (Takeda *et al* 1986) to carry out an experimental determination of  $S_{ei}(q)$  for Ga. However, care must be taken when dealing with these results, since the indicated experimental uncertainty ( $\Delta S_{ei} = \pm 0.2$ ) is, in the case of Ga, of the order of the amplitude of the long-range oscillations and of half the height of the first peak. Consequently, the delicate experimental determination of electron-ion correlation in liquid metals is especially difficult in the case of liquid Ga, and these results can only be considered as indicative.

Since the determination of  $S_{ei}(q)$  requires the knowledge of the electronic screening density,  $n_{sc}(q)$ , and of the ionic structure factor,  $S(q)$ , we performed the calculations of  $S_{ei}(q)$  in a consistent manner, with  $S(q)$  and  $n_{sc}(q)$  determined with the same screening. We have plotted  $n_{sc}(q)$  and  $S_{ei}(q)$  in figure 6. While for  $n_{sc}(q)$  the particular screening function used seems immaterial,  $S_{ei}(q)$  is very sensitive to the choice of  $G(q)$ , and this is mainly due to  $S(q)$ . The curves for  $S_{ei}(q)$  obtained show a sharp positive peak followed by a small negative minimum. They are quite different from those obtained for alkali metals by Wax *et al* (1997), who followed the same approach. If we compare our results with the experiments of Takeda *et al* (1986), the curves appear to be very different. This is not surprising, in view of the high value of the experimental uncertainties. This has already been pointed out by Ishitobi and Chihara (1992), who demanded a better accuracy in the experimental determination of  $S_{ei}(q)$ , so as to be able to discuss their analytical results. Moreover, it is worth mentioning that, in order to refine their experimental results for Mg, Takeda *et al* (1994) applied the back-Fourier-transform technique to smooth the curve and damp the spurious oscillations. The corrected curve appears then to be very different from

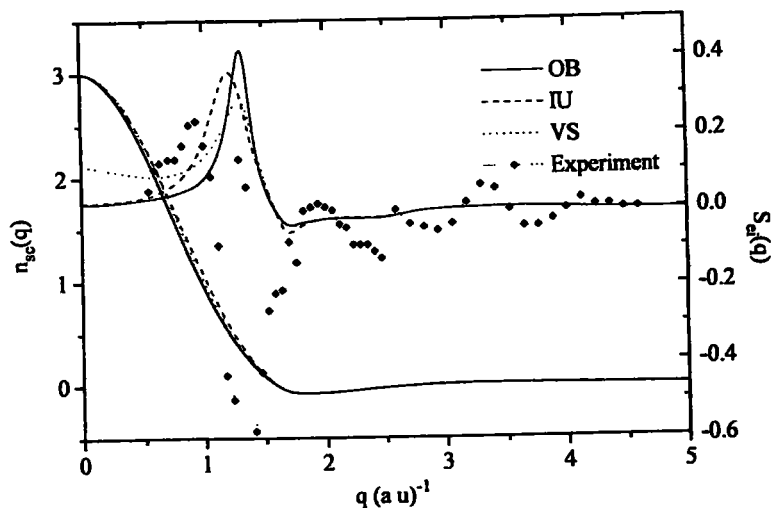


Figure 6. The reciprocal screening charge density  $n_{sc}(q)$  and electron-ion structure factor  $S_{ei}(q)$  for three types of dielectric screening. The experimental results of Takeda *et al* (1986) are shown for information. The experimental uncertainty reported by these authors is  $\Delta S_{ei} = \pm 0.2$ .

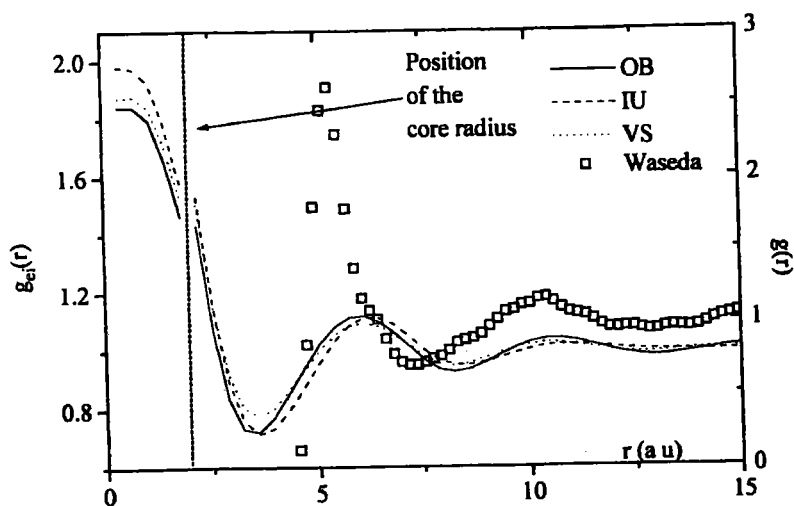


Figure 7. Calculated electron-ion pair distribution functions  $g_{ei}(r)$  obtained using three dielectric functions, and the experimental ionic pair distribution function from Waseda (1980).

the unrefined one and has a shape very similar to our calculated one for Ga. Consequently, we should not reject our results simply on the basis of a comparison of them with their unrefined experimental counterparts.

To get better insight into the electron-ion correlation, we present  $g_{ei}(r)$  and  $g(r)$  in figure 7. An important point that we have to remember is that, since  $g_{ei}(r)$  is calculated with the pseudo-wave-function associated with the pseudopotential, it has no real meaning inside the core, since the pseudo-wave-function departs from the true one in the core volume. Furthermore, the use of an energy-dependent potential introduces a depletion hole charge

localized in the ion core. We supposed it to be uniformly distributed within a core radius  $R_M = 1.84$  au. Therefore, a discontinuity of  $g_{ei}(r)$  appears at  $r = R_M$  that reflects the step function used to describe the distribution of the depletion hole charge in the core. So, we have to concentrate in our discussion on the part of the curve corresponding to  $r > R_M$ . First, we can notice that, though  $S_{ei}(q)$  is very sensitive to  $G(q)$ ,  $g_{ei}(r)$  is rather less affected by it. But the most striking feature is the fact that, contrary to what happens in the case of alkali metals, the maximum of  $g(r)$  does not coincide with the first minimum of  $g_{ei}(r)$ , but rather with its first peak. This means that the valence electrons are located at distances that correspond to the position of the first ionic neighbours. It seems rather improbable that electrons are concentrated inside the ionic cores, and we envisage two possible explanations of this peculiarity of the electron-ion structure. The first one is built up from an experimental observation by Gramsch *et al* (1991), who interpreted their positron annihilation measurements for liquid Ga as being a consequence of the creation of trapping centres on melting, though the real nature of these traps is not currently understood. So, electrons could occupy such interstitial volumes. The second one involves consideration of the fact that Ga cores carry a charge three times higher than that carried by the alkali ones. Consequently, they are more attractive, and electrons are closer to the cores. What we observe would not be electrons inside the cores, but rather electrons 'stuck' around them. Nevertheless, our results remain surprising, and require further experimental, as well as theoretical, investigations before they can be considered as confirmed.

## 5. Conclusion

The purpose of the present investigation was to predict the anomalies of the ionic structure of liquid Ga. It turns out that the use of the OMP with the OB local-field function provides a reliable interionic potential capable of giving the structure factor with a very good agreement. The calculations are done in the context of a non-local model potential, and do not represent an attempt to obtain the best agreement with experiment by means of adjustable parameters.

There are, however, noticeable deviations from the experimental pair correlation functions in the range between the two first peaks. The difficulty in reproducing  $g(r)$  in that range may have several explanations.

(i) The possible drawbacks of the OMP—although this model potential, based on firm theoretical foundations, is an optimized potential incorporating full non-locality and energy dependence. It has shown a great ability to reproduce numerous physical properties for solid and liquid metals in the course of the last two decades. We put much faith in it.

(ii) Lacking terms in the interionic potential: in view of the paper of Mon *et al* (1979), one may anticipate that the interionic potential of Ga should be augmented with a term reflecting the core-core exchange repulsion, which can be sufficiently well approximated by the Born-Mayer potential, and another term corresponding to the core-valence exchange contributions. However, according to Dharma-wardana and Aers (1983), no significant improvement in the quality of  $S(q)$  is obtained for Al when such terms are included. At this time, it is not possible for us to judge the relative merit of these contributions.

(iii) The inaccuracy of the local-field function: the form of the interionic potential is very sensitive to the details of the structure of the homogeneous electron gas. Our results show that the improved self-consistent treatment of many-electron correlation effects due to OB brings the calculated structure of Ga into better agreement with experiments than the other local-field functions. Effort devoted to reconsideration of the screening effects together with exchange-correlation effects seems to be the way to improve this agreement.

Our complementary study of the electron-ion correlation gives interesting results. Though a comparison with experiment is difficult because of experimental uncertainties, and even if the determination of  $g_{ei}(r)$  is valid only for  $r > R_M$  because of formalism requirements, our calculations have pointed out an outstanding feature. Indeed, it appears that  $g_{ei}(r)$  has a maximum at the position of the first peak of  $g(r)$ . This striking property requires confirmation by other investigations of both experimental and theoretical kinds, but it could be interpreted, following Gramsch *et al* (1991), in terms of interstitial free volumes that electrons could occupy.

### Acknowledgment

The CIRIL (Centre Interuniversitaire de Ressources Informatiques de Lorraine), where some of the numerical calculations were performed, is gratefully acknowledged for providing us with computer time.

### References

- Andersen H C, Chandler D and Weeks J D 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 3812  
 Bellissent-Funel M C, Chieux P, Levesque D and Weis J J 1989 *Phys. Rev. A* **39** 6310  
 Bizid A, Bosio L, Curien H, Defrain A and Dupont M 1974 *Phys. Status Solidi a* **23** 135  
 Bretonnet J L and Jakse N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 5717  
 ——— 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2880  
 Bretonnet J L and Boulahbak M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 6859  
 Bretonnet J L and Regnaut C 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5071  
 Chihara J 1987 *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** 295  
 Cusack S, March N H, Parrinello M and Tosi M P 1976 *J. Phys. F: Met. Phys.* **6** 749  
 Dharma-wardana M W C and Aers G C 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1701  
 Egelstaff P A, March N H and McGill N C 1974 *Can. J. Phys.* **52** 1651  
 Ese O and Reiland J A 1973 *J. Phys. F: Met. Phys.* **3** 2066  
 Ginter G, Gasser J G and Kleim R 1986 *Phil. Mag.* **B 54** 544  
 Gramsch E, Lynn K G, Throwe J and Kanazawa I 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1282  
 Hafner J and Jank W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11530  
 Hoshino K and Watabe M 1992 *J. Phys. Soc. Japan* **61** 1663  
 Ichimaru S and Utsumi K 1981 *Phys. Rev. B* **24** 7385  
 Indlekofer G, Oelhafen P, Lapka R and Güntherodt H J 1988 *Z. Phys. Chem., NF* **157** 465  
 Ishitobi M and Chihara J 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 3679  
 Jakse N and Bretonnet J L 1993a *Phys. Status Solidi b* **176** 299  
 ——— 1993b *J. Non-Cryst. Solids* **156–158** 149  
 Labik S, Malijevsky A and Vonka P 1985 *Mol. Phys.* **56** 709  
 Madden W G and Rice S A 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 4208  
 Mon K K, Ashcroft N W and Chester G V 1979 *Phys. Rev. B* **19** 5103  
 Moroni S, Ceperley D M and Senatore G 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 689  
 Ortiz G and Ballone P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 1391  
 Regnaut C, Dupont M and Badiali J P 1980 *J. Physique C8* 603  
 Richardson C F and Ashcroft N W 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8170  
 Shaw R W 1968 *Phys. Rev.* **174** 769  
 ——— 1970 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** 1140  
 Takeda S, Harada S, Tamaki S and Waseda Y 1986 *J. Phys. Soc. Japan* **55** 3437  
 Takeda S, Inui M, Tamaki S, Maruyama K and Waseda Y 1994 *J. Phys. Soc. Japan* **63** 1794  
 Vashishta P and Singwi K S 1972 *Phys. Rev. B* **6** 875  
 Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (New York: McGraw-Hill)  
 Wax J F, Jakse N and Bretonnet J L 1997 *Phys. Rev. B* at press



CONCLUSION  
GENERALE

# Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude, d'une part, des propriétés thermodynamiques et structurales des métaux alcalins avec le pseudopotentiel local de Fiolhais et, d'autre part, de la structure des métaux polyvalents avec le pseudopotentiel non-local de Shaw.

Dans un premier temps, nous avons exposé les grandes lignes de la théorie des pseudopotentiels qui sert à décrire les interactions au sein du métal. Pour y parvenir, nous sommes partis de modèles de potentiels dépourvus de paramètre ajustable et qui sont souvent de type premiers principes. Nous avons considéré les deux classes de pseudopotentiels qui correspondent respectivement aux expressions scalaires (locales) ou matricielles (non-locales) de cet opérateur. Parmi les applications préliminaires, nous avons étudié l'influence de ces deux classes de pseudopotentiels sur le potentiel effectif. Nous avons noté que les principales différences observées sur ce dernier sont situées au niveau des premiers voisins, en particulier pour les métaux de valence élevée. Il en est de même lorsqu'on change la représentation d'échange et de corrélation des électrons de conduction.

Puis, au moyen de l'équation intégrale de mélange de Zérah et Hansen [102] (HMSA) qui combine deux équations intégrales standard (SMSA et HNC) grâce à une constante de mélange dont le rôle est d'éliminer l'incohérence thermodynamique, nous avons pu calculer simultanément les grandeurs thermodynamiques (l'énergie totale, la pression et la compressibilité isotherme) et la structure des métaux alcalins au voisinage du point de fusion. Mais à cette incohérence thermodynamique, s'ajoute une incohérence électronique, décrite par Brovman et Kagan [19] lors du calcul de l'énergie totale. Dans nos calculs, nous les avons éliminées toutes les deux en imposant d'égaliser les équations d'états obtenues par les équations du viriel et de la compressibilité et en imposant la condition de pression nulle.

Le potentiel local de Fiolhais [32], écranté par la fonction diélectrique d'Ortiz et

Ballone [70, 18] nous a permis d'obtenir de bons résultats pour la thermodynamique des alcalins, ainsi qu'une bonne description du facteur de structure.

Toujours avec le potentiel de Fiolhais écranté par la même fonction diélectrique, nous avons étudié la structure du rubidium et du césium au voisinage du point critique par l'équation intégrale standard (SMSA). Nous avons pu reproduire le comportement du facteur de structure expérimental aux petits vecteurs d'onde à condition d'ignorer les oscillations de Friedel.

Nous en avons conclu que le modèle de potentiel de Fiolhais est un modèle transférable de l'état solide à l'état liquide qui décrit correctement la structure et la thermodynamique des alcalins, étant donné que notre démarche n'utilise aucun paramètre ajustable. Par contre, avec les paramètres fournis par Fiolhais *et al.* [32] pour l'état solide, on n'aboutit pas à la même conclusion pour les polyvalents.

Avec le potentiel de BHS [13], nous avons essayé de calculer la structure de différents métaux mais il se trouve que la transférabilité n'est bonne que dans le cas du sodium, et cela en utilisant l'approche de Shaw [81] ou celle de Heine-Abarenkov [47].

Dans un troisième temps, nous avons utilisé le potentiel de Shaw pour calculer la structure de quelques métaux polyvalents. Ce potentiel reste toutefois difficile à mettre en œuvre à cause de la dépendance en énergie de ses paramètres et de la non-localité. L'accord entre la théorie et l'expérience est assez satisfaisant pour les trivalents comme l'aluminium et le gallium, avec certaines fonctions diélectriques, mais peu satisfaisant pour les tétravalents. Pour cette raison, nous avons cherché à clarifier ce problème en examinant l'influence de l'écrantage dans le calcul de la structure et nous avons remarqué que la fonction diélectrique d'Ortiz et Ballone permet d'obtenir des résultats dans l'ensemble assez satisfaisants, en particulier quant à la valeur du facteur de structure aux petits vecteurs d'onde de diffusion.

Nous avons aussi analysé la dépendance en température de la fonction de distribution radiale de l'aluminium et montré qu'en augmentant la température, le dédoublement du second pic de  $g(r)$  caractéristique de l'état surfondu disparaît.

Nous disposons à présent d'un outil puissant, adapté à une description assez satisfaisante des interactions entre particules, basé sur la théorie des pseudopotentiels

au deuxième ordre. Le travail que nous avons accompli nous ouvre plusieurs horizons. Avoir le courage de pousser le développement en perturbation jusqu'à un ordre supérieur peut s'avérer fort intéressant afin d'améliorer les résultats ainsi obtenus. De même, on peut envisager l'extraction du potentiel des métaux à partir du facteur de structure expérimental au voisinage du point critique, là où l'application de la théorie des pseudopotentiels est limitée. Enfin, cette étude nous offre des perspectives intéressantes d'extension au cas des alliages.





*BIBLIOGRAPHIE*

# Bibliographie

- [1] Abarenkov I. et Heine V., *Phil.Mag.*, **12**, 529 (1965)
- [2] Aers G. C., Dharma-Wardana M. W. C., Gibb M. et Perot F., *Phys. Rev. B*, **33**, 4307 (1986)
- [3] Alonzo J. A. et March N. H., *Electrons in Metals and Alloys*, (éd. Academic Press 1989)
- [4] Andersen H. C., Chandler D. et Weeks J. D., *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 105 (1976)
- [5] Animalu A. O. E., *Phil. Mag.*, **11**, 379 (1965)
- [6] Animalu A. O. E. et Heine V., *Phil. Mag.*, **12**, 1249 (1965)
- [7] Ashcroft N. W., *Phys. Lett.*, **23**, 48 (1966)
- [8] Ashcroft N. W. et Lekner J., *Phys. Rev.*, **145**, 23 (1966)
- [9] Ashcroft N. W. et Langreth D. C., *Phys. Rev.*, **155**, 682 (1967)
- [10] Ashcroft N. W. et Langreth D. C., *Phys. Rev.*, **156**, 685 (1967)
- [11] Ashcroft N. W. et Langreth D. C., *Phys. Rev.*, **159**, 500 (1967)
- [12] Austin B. J., Heine V. et Sham L. J., *Phys. Rev.*, **127**, 276 (1962)
- [13] Bachelet G. B., Hamann D. R. et Schlüter M., *Phys. Rev. B*, **26**, 4199 (1982)
- [14] Baston P.E. et Silcox J., *Phys. Rev. B*, **27**, 5224 (1983)
- [15] Bellissent-Funel M. C. et Bellissent R., *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 383 (1984)
- [16] Born M. et Green H. S., *Proc. R. Soc. Londres*, **A191**, 168 (1947)
- [17] Bretonnet J. L. et Regnaut C., *Phys. Rev. B*, **31**, 5071 (1985)

- [18] Bretonnet J. L. et Boulahbak M., *Phys. Rev. B*, **53**, 6859 (1996)
- [19] Brovman E. G. et Kagan Y., *Sov. Phys. - JETP*, **30**, 721 (1970)
- [20] Callaway J. et Laghos P., *Phys. Rev.*, **187**, 192 (1969)
- [21] Chihara J., *Prog. Theor. Phys.*, **50**, 409 (1973)
- [22] Chihara J., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **17**, 295 (1987)
- [23] Cohen M. H. et Heine V., *Phys. Rev.*, **122**, 1821 (1961)
- [24] Cohen M. H., *J. Phys. Radium (Paris)*, **23**, 643 (1962)
- [25] Cusac S., March N. H., Parrinello M. et Tosi M. P., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **6**, 749 (1976)
- [26] Defrain A., *J. Chem. Phys.*, **74**, 851 (1977)
- [27] Egelstaff P. A., March N. H. et McGill N. C., *Can. J. Phys.*, **52**, 1651 (1974)
- [28] Egelstaff P. A., *An Introduction to the Liquid State*, (éd. Oxford University Press) (1992)
- [29] Fernando G. W., Davenport J. W., Watson R. E. et Weinert M., *Phys. Rev. B*, **40**, 2757 (1989)
- [30] Fernando G. W., Fiolhais C., He J., Perdew J. P. et Rubio A., *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 287 (1992)
- [31] Fiolhais C. et Perdew J. P., *Phys. Rev. B*, **45**, 6207 (1992)
- [32] Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M. et Brajczewska M., *Phys. Rev. B*, **51**, 14001 (1995)
- [33] Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q., MacLaren J. M. et Brajczewska M., *Phys. Rev. B*, **53**, 13193 (1996)
- [34] Franz G., Freyland W., Gläzer W., Hensel F. et Schneider E., *J. Phys. (Paris)* **C8-194**, 41, (1980)
- [35] Friedel J., *Advan. Phys.*, **3**, 446 (1954)
- [36] Fries P. H. et Salamito B., *J. Phys.*, **49**, 1397 (1988)

- [37] Gillan M. J., *Mol. Phys.*, **38**, 1781 (1979)
- [38] Gubbins K.E., Smith W. R., Tham M.K. et Tiepel E.W., *Mol. Phys.*, **22**, 1089 (1971)
- [39] Hafner J. et Kahl G., *J. Phys. F. : Metal Phys.*, **14**, 2259 (1984)
- [40] Hafner J., *From Hamiltonians to phase Diagrams* (éd. Springer, Berlin, 1986)
- [41] Hallers J., Marien T. et van der Lugt W., *Physica*, **78**, 259 (1974)
- [42] Hansen J. P. et McDonnald I. R., *Theory of Simple Liquids*, 2nd édition, (éd. Academic press 1986)
- [43] Harrison W. A., *Pseudopotential in the Theory of Metals*, (éd. Benjamin, New York 1966)
- [44] Hasegawa M., Hoshino K., Watabe M. et Young W. H., *J. Non-Cryst. Solids*, **117-118**, 300 (1990)
- [45] Hedin L. et Lundquist S., *Solid State Phys.*, **23**, 1 (1969)
- [46] Hellmann H., *J. Chem. Phys.*, **3**, 61 (1935)
- [47] Heine V. et Abarenkov I., *Phil. Mag.*, **9**, 451 (1964)
- [48] Heine V. et Weaire D., *Solid State Phys.*, **24**, 250 (1970)
- [49] Hensel F., Jüngst S., Noll F. et Winter R., *Localization and Metal Insulator Transitions* (éd. Adler D. et Fritsche H. Plenum New York 1985, p-109)
- [50] Hohenberg P. et Kohn W., *Phys. Rev.*, **B136**, 864 (1964)
- [51] Ichimaru S. et Utsumi K., *Phys. Rev. B*, **24**, 7385 (1981)
- [52] Jakse N., *Thèse*, Université de Metz (1993)
- [53] Jakse N. et Bretonnet J. L., *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158**, 149 (1993)
- [54] Johnson M. D., Hutchinson P. et March N. H., *Proc. R. Soc.*, **282A**, 283 (1964)
- [55] Kahl G. et Hafner J., *Phys.Rev.*, **A29**, 3310 (1984)
- [56] Kahl G. et Hafner J., *Solid State Commun.*, **49**, 1125 (1984)

- [57] Kirkwood J.G., *J. Chem. Phys.*, **3**, 300 (1935)
- [58] Kohn W. et Sham L. J., *Phys. Rev.*, **A140**, 1133 (1965)
- [59] Krasko G.L. et Gurskii Z.A., *Fiz Tverd. Tela* (Leningrad), **13**, 2463 (1971)
- [60] Kresse G., Hafner J. et Needs R. J., *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 7451 (1992)
- [61] Labik S., Malijevsky A. et Vonka P., *Mol. Phys.*, **56**, 709 (1985)
- [62] Labik S. et Malijevsky A., *Mol. Phys.*, **67**, 431 (1989)
- [63] Lebowitz J. L. et Percus J. K., *Phys. Rev.*, **144**, 251 (1966)
- [64] Ling D. D. et Gelatt C. D., *Phys. Rev. B*, **22**, 557 (1980)
- [65] Madden W. G. et Rice S. A., *J. Chem. Phys.*, **72**, 4208 (1980)
- [66] Mazzone G., Sacchetti F. et Contini V., *Phys. Rev.*, **28**, 1772 (1983)
- [67] Mountain R. D., *J. Phys. F: Metal Phys.*, **8**, 1637 (1978)
- [68] Mountain R. D., *J. Phys.*, **41**, C8-297 (1980)
- [69] Ornstein L. S. et Zernick F., *Proc. Akad. Sci.*, **17**, 793 (1914)
- [70] Ortiz G. et Ballone P., *Phys. Rev. B*, **50**, 1391-1405 (1994)
- [71] Percus J. K. et Yevick G. J., *Phys. Rev.*, **110**, 1 (1958)
- [72] Perdew J. P. et Datta T., *Phys. Status Solidi B*, **102**, 283 (1980)
- [73] Perdew J. P. et Wang Y. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992)
- [74] Petrillo C. et Sacchetti F., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16**, L283 (1986)
- [75] Philips J. C. et Kleinman L., *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959)
- [76] Redondo A., Goddard III. W. A., et McGill T.C., *Phys. Rev. B*, **15**, 5038 (1976)
- [77] Roger F. J. et Young D. A., *Phys. Rev. A*, **30**, 999 (1984)
- [78] Rowlinson J. S., *Mol. Phys.*, **9**, 217 (1965)
- [79] Schülke W., Nagasawa H., Mourikas S. et Lanzki P., *Phys. Rev. B*, **33**, 6744 (1986)

- [80] Shaw R. W. et Harrison W. A., *Phys. Rev.*, **163**, 604 (1967)
- [81] Shaw R. W., *Thèse*, Université de Stanford (1968)
- [82] Shaw R. W., *Phys. Rev.*, **174**, 769 (1968)
- [83] Shaw R. W., *J. Phys. C : Solid St. Phys.*, **3**, 1140 (1970)
- [84] Starkloff T. et Joannopoulos J. D., *Phys. Rev. B*, **16**, 5212 (1977)
- [85] Štich I., Car R., Parrinello M. et Baroni S., *Phys. Rev. B*, **39**, 4997 (1988)
- [86] Stroud D. et Ashcroft N. W., *Phys. Rev. B*, **5**, 371 (1972)
- [87] Tanaka M., *J. Phys. F* **10**, 2581 (1980)
- [88] Thiele E., *J. Chem. Phys.*, **39**, 474 (1963)
- [89] Vanderbilt D., *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990)
- [90] Vashishta P. et Singwi K. S., *Phys. Rev. B*, **6**, 875 (1972)
- [91] Warren W.W., *J. Non-Crystalline Solids*, **117-118**, 460 (1990)
- [92] Waseda Y., *The Structure of Non-Crystalline Materials* (éd. McGrawHill, New York 1980)
- [93] Wax J.F., *Thèse*, Université de Metz (1994)
- [94] Webber G. M. B. et Stephens R. W. B., *Physical Acoustics* (éd. Mason. Academic. Press: New York, 1968)
- [95] Weeks J. D., Chandler D. et Andersen A. C., *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971)
- [96] Wertheim M. S., *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 321 (1963)
- [97] Wertheim M. S., *J. Math. Phys.*, **5**, 643 (1964)
- [98] Winter R., Hensel F., Bodensteiner T. et Gläzer W., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** 1327 (1987)
- [99] Young W. H., *J. Phys.*, **65**, 241 (1987)
- [100] Young W. H., *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 1769 (1992)

- [101] Yvon J., *Actualités Scientifiques et Industrielles* N° : 203 (éd. Herman et Cie Paris 1935)
- [102] Zerah G. et Hansen J. P., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2336 (1986)
- [103] Ziman. J. M., *Adv. Phys.*, **13**, 89 (1964)
- [104] Ballentine L.E. et Gupta O.P., *Can. J. Phys.* **49**, 1549 (1971)
- [105] Ham F.S., *Solid state Phys.*, **1**, 127 (1955)
- [106] Seitz F. *Théorie Moderne des solides.* (éd. Dunod Paris 1949)
- [107] Cohen M.H. and Heine V. *Solid state Phys* **24**, 30 (1970)
- [108] Pettifor D.G., in " *Physical Metallurgy*" (éd. R.W.cahn and P. Hansen. North-Holland Publi, amsterdam. Ch:3,(1983))
- [109] Evans R. and Hasegawa M., *J.Phys. C* **14**, 5225 (1981)
- [110] Hasegawa M., in " *Liquid and Amorphous metals*", (éd. W. Gläser, F.Hensel, and E.Lüscher., verlag GmbH München. p:445 (1986))
- [111] Faber T.E., " *An introduction to the Theory of Liquid Metals*", Cambridge University Press (1972)
- [112] Harrison, *Phys. Rev.* **181**, 3, 1036 (1969)
- [113] Moriarty *Phys. Rev.* **B6**, 4, 1239 (1972)

# ANNEXES



# Annexe A

## Détermination des paramètres du modèle de potentiel de Shaw

### A.1 Introduction

Pour déterminer les paramètres du modèle de l'ion libre pour le pseudopotentiel de Heine-Abarenkov et pour celui de Shaw <sup>1</sup>, nous utilisons la méthode du défaut quantique [105] en ajustant les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde externe et interne au cœur de l'ion. Les fonctions d'onde internes, pour  $r < R_M$ , sont simplement des fonctions de Bessel sphériques et les fonctions d'onde externes, pour  $r > R_M$ , ne sont définies que pour les énergies correspondant aux termes spectroscopiques ; pour ces énergies les solutions sont des fonctions de Whittaker de première espèce. On constate qu'aux couples de valeurs  $(E, R_M)$  correspondent des valeurs de  $A_\ell$  associées chacune à une fonction d'onde interne possédant un nombre différent de nœuds. On ne retient que la valeur de  $A_\ell$  qui correspond à la fonction d'onde qui ne présente aucun nœud, c'est-à-dire la valeur de  $A_\ell$  la plus faible. Pour l'étude des propriétés de transport, on est amené à calculer le facteur de forme à l'énergie de Fermi. Il faut donc connaître les paramètres du modèle de potentiel en  $E = E_F$ , c'est-à-dire les paramètres du modèle de l'ion dans le métal et par conséquent connaître  $E_F$ . Cependant, avant de déterminer celle-ci, il nous faut connaître la loi de variation de  $A_\ell$  en fonction de l'énergie. Elle est supposée linéaire :

$$A_\ell(E) = A_\ell(0) + E \frac{dA_\ell(E)}{dE}, \quad (\text{A.1})$$

où  $A_\ell(0)$  et  $\frac{dA_\ell(E)}{dE}$  sont les paramètres du modèle de potentiel de l'ion libre, fournis par les énergies spectroscopiques de l'ion excité.

---

<sup>1</sup> La recherche des paramètres est identique dans ces deux modèles.

## A.2 L'énergie de Fermi et la notion de core-shift

### A.2.1 Energie de Fermi

La détermination de l'énergie  $E_F$  d'un électron au niveau de Fermi n'est pas un problème simple. Animalu *et al.* [6] ont proposé d'utiliser une méthode due à Seitz[106] et d'écrire :

$$E_F = E_0 + \frac{k_F^2}{2m^*} \quad (\text{A.2})$$

où  $E_0$  est l'énergie du fond de la bande de conduction dans l'échelle absolue d'énergies.

Une des méthodes classiquement employées est inspirée du calcul de l'énergie de cohésion développé par Seitz pour les solides. "L'énergie de cohésion d'un solide est la différence entre l'énergie du cristal dans son état lié, normal, au zéro absolu, et la somme des énergies des atomes ou molécules qui le composent lorsqu'ils sont isolés".

$$E_{coh} = NE_{at} - E_{sol}. \quad (\text{A.3})$$

#### Calcul de $E_{at}$

Si on se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui suppose les noyaux immobiles, l'énergie atomique se réduit à la différence entre l'énergie de l'ion et celle de l'atome, assimilable à la somme des  $Z$  énergies d'ionisation successives, au signe près.

$$E_{at} = E_{ion} - E.I. \quad (\text{A.4})$$

#### Calcul de $E_{sol}$

Par contre, dans le cas du solide, il existe plusieurs contributions à l'énergie et pour les dénombrer, il est indispensable de s'appuyer sur certaines approximations. En effet :

- Si on suppose que les fonctions d'onde des électrons de cœur gardent leur caractère atomique dans le solide, la contribution purement ionique relative à un même cœur équivaut à  $NE_{ion}$ .
- Si on suppose que les cœurs ne se recouvrent pas, l'interaction entre ions se réduit à l'interaction électrostatique  $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{Z^2}{r_{ij}}$ .

- Si on assimile les électrons de valence à un gaz interagissant placé dans le champ  $V(r)$  créé par les ions, la somme des énergies d'interaction des électrons de valence entre eux et avec les ions correspondent à l'énergie de ce gaz. D'après Kohn et Sham [58], elle est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^{NZ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc} [n(\mathbf{r})] + \mu_{xc} [n(\mathbf{r})], \quad (\text{A.5})$$

où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc} [n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc} [n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = NZ(\varepsilon_x + \varepsilon_c)$ , dans l'approximation où  $n(\mathbf{r})$  varie lentement.  $\mu_{xc} [n(\mathbf{r})] = \frac{d}{dn} [E_{xc} [n(\mathbf{r})]] = NZ(\mu_x + \mu_c)$  est la contribution de l'échange et de la corrélation au potentiel chimique.  $\varepsilon_i$  est la valeur propre relative à la fonction propre monoélectronique  $\Psi_i(\mathbf{r})$  de l'équation :

$$\left[ T + V(r) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc} [n(\mathbf{r})] \right] |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle. \quad (\text{A.6})$$

La somme de ces trois contributions donne l'énergie du solide.

$$E_{sol} = NE_{ion} + NZ \left[ E_0 + \frac{3}{5} \frac{k_F^2}{2m^*} \right] - NZ \frac{0.6Z}{R_a} + NZ(\varepsilon_x + \varepsilon_c) - NZ(\mu_x + \mu_c). \quad (\text{A.7})$$

Dans cette expression, le deuxième terme n'est autre que la valeur moyenne de  $\varepsilon_i = E_0 + \frac{k_F^2}{2m^*}$  sur les états occupés. Quant au troisième terme il correspond à la quantité  $A = -\frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{Z^2}{r_{ij}}$  qui a été calculée en divisant le métal de volume  $V$  en  $N$  cellules de Wigner Seitz, assimilées à des sphères de rayon  $R_{WS}$  et en supposant que  $n(\mathbf{r}) = cte = \frac{NZ}{V}$ .

En utilisant (A.2), (A.3), (A.4) et (A.7) et en posant:  $ECH = \frac{E_{coh}}{NZ}$  et  $EIO = \frac{EI}{Z}$ , nous obtenons:

$$E_F = -ECH - EIO + \frac{2}{5} \frac{k_F^2}{2m^*} + \frac{0.6Z}{R_a} - \varepsilon_x - \varepsilon_c + \mu_x + \mu_c. \quad (\text{A.8})$$

### A.2.2 Notion de core-shift

Considérons l'équation qui décrit un électron dans le métal à l'énergie de Fermi :

$$\left[ T + \sum_i V(r - R_i) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc} [n(\mathbf{r})] \right] |\Psi_F\rangle = E_F |\Psi_F\rangle. \quad (\text{A.9})$$

Focalisons notre attention sur le  $j^{ème}$  ion. On pourra réécrire (A.9) :

$$[T + V(r - R_j)] |\Psi_F\rangle = [E_F - \Delta] |\Psi_F\rangle. \quad (\text{A.10})$$

Nous utilisons l'approximation des petits cœurs en supposant que

$$\Delta = \sum_{i \neq j} V(r - R_i) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc} [n(\mathbf{r})], \quad (\text{A.11})$$

est constant dans la région du cœur de  $j^{\text{ème}}$  ion.  $\Delta$  est le "core shift".

On peut transformer l'équation (A.10) de la même manière que pour passer de la formule (1.10) à (1.12) (chapitre 1)

$$[T + W(E_F - \Delta, r - R_j)] |\varphi_F\rangle = [E_F - \Delta] |\varphi_F\rangle. \quad (\text{A.12})$$

Dans la matière condensée, on remplace la vraie équation de Schœdinger par une équation de "modèle" avec  $A_\ell(E) = A_\ell(E_F - \Delta)$ , tout en conservant les valeurs propres de celle-ci. Le problème maintenant est de déterminer  $\Delta$ .

Cette énergie doit être fournie sur la même échelle que pour l'ion libre. En effet, considérons d'une part les équations (1.10) et (1.12) du chapitre 1 correspondant à l'ion libre et d'autre part (A.10) et (A.12) dans la matière condensée. Formellement, (1.12) est analogue à (A.12). Cependant, dans cette dernière, l'énergie qu'il convient de prendre en considération est abaissée de  $\Delta$  par rapport à l'énergie de l'électron dans le métal. Il est donc nécessaire d'utiliser l'énergie  $E'_F = E_F - \Delta$  dans l'équation (A.1) et non  $E_F$ . C'est l'énergie qu'il faut prendre en compte dans le calcul des  $A_\ell$  au niveau de Fermi.

Pour calculer le décalage du cœur, on reprend la même démarche entreprise lors du calcul de  $E_F$ . Il en résulte que,

$$\Delta = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc} [n(\mathbf{r})] = -\frac{Z}{R_a} \left[ \frac{r^2}{2R_a^2} - \frac{3}{2} \right] + \mu_x + \mu_c. \quad (\text{A.13})$$

Finalement,

$$\varepsilon_F(r) = E_F + \frac{Z}{R_a} \left[ \frac{r^2}{2R_a^2} - \frac{3}{2} \right] - \mu_x - \mu_c. \quad (\text{A.14})$$

Le problème est que la valeur propre dépend de la position. Pour supprimer cette anomalie, Animalu[6] a suggéré de l'évaluer par la valeur moyenne de l'énergie sur la sphère de rayon  $R_M$ , pondérée arbitrairement par  $r^3$ , pour amplifier les effets qui se produisent près de la surface. On trouve alors

$$\varepsilon_F = E_F + \frac{Z}{2R_a} \left[ \frac{3}{4} \frac{R_M^2}{R_a^2} - 3 \right] - \mu_x - \mu_c. \quad (\text{A.15})$$

Ballentine et Gupta [104] ont proposé une variante. Ils introduisent un poids :

$$\begin{cases} (1 - \frac{r}{R_M}) & \text{si } \ell = 0 \\ 1 & \text{si } \ell > 1 \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

donc :

$$\begin{cases} \varepsilon_F = E_F + \frac{Z}{2R_a} \left[ \frac{1}{6} \frac{R_M^2}{R_a^2} - 3 \right] - \mu_x - \mu_c. & \text{si } \ell = 0 \\ \varepsilon_F = E_F + \frac{Z}{2R_a} \left[ \frac{R_M^2}{3R_a^2} - 3 \right] - \mu_x - \mu_c. & \text{si } \ell > 1 \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

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

		Al	Ge	Sn
$\ell = 0$	$A_0(\varepsilon_F)$	1.423	2.169	1.939
	$\frac{dA_0}{dE}$	-0.325	-0.406	-0.489
	$R_0$	2.107	1.844	2.062
$\ell = 1$	$A_1(\varepsilon_F)$	1.653	2.486	2.069
	$\frac{dA_1}{dE}$	-0.0549	-0.161	-0.249
	$R_1$	1.814	1.609	1.933
$\ell = 2$	$A_2(\varepsilon_F)$	-	2.069	1.77
	$\frac{dA_2}{dE}$	-	-0.404	-0.118
	$R_2$	-	1.933	2.259
Paramètres effectifs	$Z^*$	3.201	4.223	4.297
	$m_e$	0.946	0.948	0.932
	$m_k$	0.697	0.735	0.7002

Tableau A.1: Valeurs des paramètres du pseudopotentiel de Shaw, pour Al, Ge et Sn. Il n'existe pas de paramètre pour  $l = 2$  dans le cas de l'aluminium car alors  $l_0 = 1$ .

## Annexe B

# Calcul du facteur de forme analytique du pseudopotentiel de BHS

Le modèle de potentiel de BHS est défini par :

$$\widehat{V}_{PS}^{ion}(r) = \widehat{V}_{core}(r) + \sum_{\ell=0}^{\infty} \Delta \widehat{V}_{\ell}^{ion}(r) |\ell\rangle \langle \ell|, \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\widehat{V}_{core}(r) = -\frac{Z}{r} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} \operatorname{erf}[\sqrt{\alpha_i^{core}} r] \quad (\text{B.2})$$

$$\Delta \widehat{V}_{\ell}^{ion}(r) = \sum_{i=1}^3 [A_i(\ell) + r^2 A_{i+3}(\ell)] \exp[-\alpha_i(\ell) r^2]. \quad (\text{B.3})$$

Pour chaque atome, la partie locale  $\widehat{V}_{core}(r)$  est caractérisée par la valence  $Z$  et des coefficients tabulés [13]  $\alpha_i^{core}$  et  $C_i^{core}$  ( $i = 1, 2$ ). La partie non-locale  $\Delta \widehat{V}_{\ell}^{ion}(r)$  s'exprime en fonction de paramètres  $\alpha_i(\ell)$  ( $i = 1$  à 3) et  $A_i(\ell)$  ( $i = 1$  à 6). Ces derniers sont calculés à partir des constantes  $C_i(\ell)$  données dans le tableau IV de la référence [13]) par la relation suivante :

$$C_i(\ell) = -\sum_{p=1}^6 A_p(\ell) Q_{i p} \Rightarrow A_i(\ell) = -\sum_{p=1}^6 C_p(\ell) Q_{i p}^{-1},$$

où les quantités  $Q_{i p}$  sont définies par les relations suivantes :

$$Q_{i p} = \begin{cases} 0 & \text{si } i > p \\ \sqrt{S_{ip} - \sum_{k=1}^{i-1} Q_{kp}} & \text{si } i = p \\ \frac{S_{ip} - \sum_{k=1}^{i-1} Q_{k i} Q_{k p}}{Q_{i i}} & \text{si } i < p. \end{cases}$$

Les  $S_{ip}$  sont des intégrales de recouvrement de type :

$$S_{ip} = \int_0^{+\infty} r^2 \Phi_i(r) \Phi_p(r) dr,$$

avec :

$$\Phi_i(r) = \begin{cases} \exp[-\alpha_i r^2] & \text{si } i \leq 3 \\ r^2 \exp[-\alpha_i r^2] & \text{si } i > 3. \end{cases}$$

## B.1 Calcul du facteur de forme

L'expression du facteur de forme nu est donnée par :

$$W_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = W(q) + F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \quad (\text{B.4})$$

où  $W(q) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_L(r) | \mathbf{k} \rangle$  est la partie locale du facteur de forme et  $F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_{NL}(r) | \mathbf{k} \rangle$ , sa partie non-locale.

Les parties locale  $W_L(r)$  et non-locale  $W_{NL}(r)$  du potentiel peuvent être exprimées suivant deux approches. En effet, les données spectroscopiques sont généralement manquantes pour  $\ell > \ell_0$ , où  $\ell_0$  est la valeur maximale du moment orbital des électrons de cœur. Confrontés à ce problème en leur temps, Heine et Abarenkov [47] puis Shaw [82] ont proposé deux approches différentes.

### B.1.1 Approche de Heine-Abarenkov (HA)

On pose  $\Delta \hat{V}_\ell^{ion}(r) = \Delta \hat{V}_{\ell_0}^{ion}(r)$  pour  $\ell > \ell_0$ . Ceci entraîne que les dérivées logarithmiques des pseudofonctions d'onde ne coïncident pas en  $r = R_C$  pour  $\ell > \ell_0$ . Dans cette approche, le facteur de forme se décompose de la façon suivante :

$$W^{HA}(q) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{V}_{core}(r) + \Delta V_{\ell_0}^{ion}(r) | \mathbf{k} \rangle$$

et

$$F^{HA}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \sum_{\ell=0}^{\ell_0-1} [\Delta \hat{V}_\ell^{ion}(r) - \Delta \hat{V}_{\ell_0}^{ion}(r)] \hat{P}_\ell | \mathbf{k} \rangle.$$



## B.1.2 Approche de Shaw (SH)

Shaw remarque qu'il est inutile de modéliser les termes correspondant à  $\ell > \ell_0$  car le potentiel correspondant n'est plus très attractif du fait du terme de la barrière centrifuge  $\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$ . La fonction d'onde correspondant à ces valeurs de  $\ell$  n'a pas de nœud dans le cœur et il est inutile de réduire le potentiel qui est déjà suffisamment faible. On a alors

$$W^{SH}(q) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{V}_{core}(r) | \mathbf{k} \rangle$$

et

$$F^{SH}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \Delta \hat{V}_{\ell}^{ion}(r) \hat{P}_{\ell} | \mathbf{k} \rangle.$$

## B.2 Partie locale

### B.2.1 Approche de Heine-Abarenkov

On a :

$$W^{HA}(q) = \frac{1}{\Omega} \int_V \left( \hat{V}_{core}(r) + \Delta V_{\ell_0}^{ion}(r) \right) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

En utilisant les expressions suivantes :

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax) \operatorname{erf}(bx) dx = \frac{1}{a} \exp\left(\frac{a^2}{4b^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2b}\right) \quad (\text{B.5})$$

avec  $\operatorname{Re}(a) > 0$  et  $|\arg(b)| < \frac{\pi}{4}$ ,

$$\int_0^{\infty} x \exp(-p^2 x^2) \sin(ax) dx = \frac{a\sqrt{\pi}}{4p^3} \exp\left(-\frac{a^2}{4p^2}\right) \quad (\text{B.6})$$

et

$$\int_0^{\infty} x^3 \exp(-p^2 x^2) \sin(ax) dx = \sqrt{\pi} \frac{6ap^2 - a^3}{16p^7} \exp\left(-\frac{a^2}{4p^2}\right), \quad (\text{B.7})$$

on trouve :

$$\begin{aligned} W^{HA}(q) = & -\frac{4\pi Z}{q^2 \Omega} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} e\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i^{core}}\right) \\ & + \frac{\pi^{3/2}}{\Omega} \sum_{i=1}^3 \frac{e\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i(\ell_0)}\right)}{\alpha_i^{3/2}(\ell_0)} \left[ A_i(\ell_0) + \left( \frac{3}{2\alpha_i(\ell_0)} - \frac{q^2}{4\alpha_i^2(\ell_0)} \right) A_{i+3}(\ell_0) \right] \end{aligned}$$

où  $\Omega = \frac{V}{N}$  est le volume atomique.

## B.2.2 Approche de Shaw

Puisque :

$$W^{SH}(q) = \frac{1}{\Omega} \int_V \widehat{V}_{core}(r) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

ce terme a déjà été calculé dans l'autre approche. Ainsi, on peut l'écrire :

$$W^{SH}(q) = -\frac{4\pi Z}{q^2 \Omega} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} e\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i^{core}}\right).$$

## B.3 Partie non-locale

Dans le calcul de  $F^{HA}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  et  $F^{SH}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ , on a besoin de deux types d'intégrales :

$$I_\ell(\alpha_i(\ell')) = \int_0^\infty r^2 J_\ell(k'r) J_\ell(kr) \exp[-\alpha_i(\ell')r^2] dr \quad (\text{B.8})$$

et

$$T_\ell(\alpha_i(\ell')) = \int_0^\infty r^4 J_\ell(k'r) J_\ell(kr) \exp[-\alpha_i(\ell')r^2] dr, \quad (\text{B.9})$$

ainsi que de quelques formules utiles :

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n(x^2 - 1)^n}{dx^n}, \quad (\text{B.10})$$

$$J_n(x) = \frac{(2n-1)}{x} J_{n-1}(x) - J_{n-2}(x), \quad (\text{B.11})$$

$$\int_0^\infty \exp(-\beta x^2) \sin(ax) \sin(bx) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \left[ \exp\left(-\frac{(a-b)^2}{4\beta}\right) - \exp\left(-\frac{(a+b)^2}{4\beta}\right) \right] \quad (\text{B.12})$$

avec  $a > 0$  et  $\text{Re}(b) > 0$ ,

$$\int_0^\infty \exp(-\beta x^2) \cos(ax) \cos(bx) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \left[ \exp\left(-\frac{(a-b)^2}{4\beta}\right) + \exp\left(-\frac{(a+b)^2}{4\beta}\right) \right] \quad (\text{B.13})$$

avec  $\text{Re}(b) > 0$

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-p^2 x^2) \cos(ax) dx = \sqrt{\pi} \frac{2p^2 - a^2}{8p^5} \exp\left(-\frac{a^2}{4p^2}\right), \quad (\text{B.14})$$

où les  $J_\ell$  sont les fonctions de Bessels sphériques et les  $P_\ell$  sont les polynômes de Legendre.

### B.3.1 Calcul les $I_\ell(\alpha_i)$

En utilisant les relations (B.11) et (B.12), on obtient :

$$I_0(\alpha_i) = \frac{1}{4kk'} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} \left[ \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) - \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right].$$

En utilisant successivement la relation (B.11), une intégration par parties et les relations (B.12), (B.13) et (B.14), on trouve :

$$I_1(\alpha_i) = \frac{1}{4kk'} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} \left[ \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) + \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\ - \frac{\sqrt{\pi}\alpha_i}{2k^2k'^2} \left[ \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) - \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right]$$

et

$$I_2(\alpha_i) = \frac{1}{4kk'} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} \left( 1 + \frac{12\alpha_i^2}{k^2k'^2} \right) \left[ \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) - \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\ - \frac{3\alpha_i}{2k^2k'^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} \left[ \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) + \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right].$$

### B.3.2 Calcul les $T_\ell(\alpha_i)$

A l'aide des relations (B.11), des relations trigonométriques et des relations (B.12), (B.13) et (B.14), on trouve :

$$T_0(\alpha_i) = \frac{\sqrt{\pi}}{16kk'\alpha_i^{\frac{5}{2}}} \left[ (2\alpha_i - (k' - k)^2) \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\ - \frac{\sqrt{\pi}}{16kk'\alpha_i^{\frac{5}{2}}} \left[ (2\alpha_i - (k' + k)^2) \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right],$$

$$T_1(\alpha_i) = \frac{\sqrt{\pi}}{16kk'\alpha_i^{\frac{5}{2}}} \left[ (2\alpha_i - (k' + k)^2) \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\ + \frac{\sqrt{\pi}}{16kk'\alpha_i^{\frac{5}{2}}} \left[ (2\alpha_i - (k' - k)^2) \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\ + \frac{1}{4k^2k'^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} \left[ \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) - \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\ - \frac{\sqrt{\pi}}{8k^2k'\alpha_i^{\frac{3}{2}}} \left[ (k' + k) \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) + (k' - k) \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\ - \frac{\sqrt{\pi}}{8k^2k'\alpha_i^{\frac{3}{2}}} \left[ (k' + k) \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) + (k - k') \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) \right]$$

et

$$\begin{aligned}
T_2(\alpha_i) = & \frac{\sqrt{\pi}}{16kk'\alpha_i^{\frac{5}{2}}} \left[ (2\alpha_i - (k' - k)^2) \exp\left(-\frac{(k-k')^2}{4\alpha_i}\right) - (2\alpha_i - (k' + k)^2) \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\
& + \frac{9}{4k^2k'^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} \left[ \exp\left(-\frac{(k'-k)^2}{4\alpha_i}\right) + \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\
& - \frac{3}{4kk'} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} \left[ \frac{1}{k^2} + \frac{1}{k'^2} + \frac{6\alpha_i}{k^2k'^2} \right] \left[ \exp\left(-\frac{(k'-k)^2}{4\alpha_i}\right) - \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\
& + \frac{3\sqrt{\pi}}{8kk'^2\alpha_i^{\frac{3}{2}}} \left[ (k' + k) \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) - (k' - k) \exp\left(-\frac{(k'-k)^2}{4\alpha_i}\right) \right] \\
& + \frac{3\sqrt{\pi}}{8k^2k'\alpha_i^{\frac{3}{2}}} \left[ (k' + k) \exp\left(-\frac{(k+k')^2}{4\alpha_i}\right) - (k - k') \exp\left(-\frac{(k'-k)^2}{4\alpha_i}\right) \right].
\end{aligned}$$

### Approche de Heine-Abarenkov

Puisque  $\ell = 2$  est le nombre quantique maximum des états du cœur présents pour les corps ayant le numéro atomique  $Z_a \leq 55$  (de H au Xe [13]), on pose  $\ell_0 = 2$ . L'expression

$$F^{HA}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\ell=0}^{\ell_0-1} (2\ell + 1) P_\ell(\cos \theta) \int_0^\infty (\Delta \widehat{V}_\ell^{ion}(r) - \Delta V_{\ell_0}^{ion}(r)) J_\ell(k'r) J_\ell(kr) r^2 dr$$

devient :

$$\begin{aligned}
F^{HA}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = & \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{i=1}^3 [[A_i(0)I_0(\alpha_i(0)) + A_{i+3}(0)T_0(\alpha_i(0))] \\
& - [A_i(2)I_0(\alpha_i(2)) + A_{i+3}(2)T_0(\alpha_i(2))] \\
& + \frac{12\pi}{\Omega} \cos(\theta) \sum_{i=1}^3 [[A_i(1)I_1(\alpha_i(1)) + A_{i+3}(1)T_1(\alpha_i(1))] \\
& - [A_i(2)I_1(\alpha_i(2)) + A_{i+3}(2)T_1(\alpha_i(2))].
\end{aligned}$$

### Approche de Shaw

De même,

$$F^{SH}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell + 1) P_\ell(\cos \theta) \int_0^\infty \Delta \widehat{V}_\ell^{ion}(r) J_\ell(k'r) J_\ell(kr) r^2 dr$$

s'écrit

$$\begin{aligned}
F^{SH}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = & \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{i=1}^3 [A_i(0)I_0(\alpha_i(0)) + A_{i+3}(0)T_0(\alpha_i(0))] \\
& + \frac{12\pi}{\Omega} \cos(\theta) \sum_{i=1}^3 [A_i(1)I_1(\alpha_i(1)) + A_{i+3}(1)T_1(\alpha_i(1))] \\
& + \frac{4\pi}{\Omega} \frac{5}{2} (\cos^2(\theta) - 1) \sum_{i=1}^3 [A_i(2)I_2(\alpha_i(2)) + A_{i+3}(2)T_2(\alpha_i(2))].
\end{aligned}$$

# Annexe C

## Le pseudopotentiel de Fiolhais

### C.1 Introduction

Le théorème de Hohenberg-Kohn [50] dit que les propriétés physiques des métaux sont fixées par la distribution de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  à l'intérieur d'une cellule, mais il n'indique pas quels sont les paramètres dominants de la densité. Pour les métaux à liaisons s-p ou métaux simples, ces paramètres sont la valence  $Z$  et la densité électronique moyenne  $\bar{n}$ , qui dépend du rayon électronique  $r_s$  par la relation :

$$\bar{n} = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (\text{C.1})$$

Avec ces deux paramètres, on définit le rayon atomique  $r_0$ , ou rayon de la sphère de Wigner-Seitz, par:

$$r_0 = Z^{1/3} r_s. \quad (\text{C.2})$$

Le troisième paramètre dominant est la densité électronique  $N_{int}$  sur la surface de la sphère de Wigner-Seitz qui joue un rôle important dans la formation des alliages binaires.

Le modèle le plus simple permettant de décrire la structure métallique est le modèle du jellium<sup>1</sup> [31] dans lequel le réseau des ions est remplacé par un fond continu positif et dans lequel on utilise seulement  $r_s$  et  $Z$  comme paramètres d'entrée. Ce modèle permet d'obtenir une bonne estimation de la compressibilité isotherme et des propriétés de surface pour les métaux simples à basse densité, à l'exception des polyvalents pour lesquels l'introduction du réseau cristallin joue un rôle important.

---

<sup>1</sup> Le seul inconvénient de ce modèle est qu'il néglige l'aspect tri-dimensionnel de la surface de la cellule cristalline.

Dans le but de corriger les défauts de ce modèle, un groupe d'auteurs [32, 31, 30] a introduit récemment l'effet du réseau cristallin comme une perturbation au modèle du jellium en utilisant deux familles de pseudopotentiels : l'un conserve les paramètres d'entrée du modèle du jellium, c'est le pseudopotentiel universel ; l'autre utilise une grandeur supplémentaire liée à la densité électronique dans une cellule du réseau cristallin, c'est le pseudopotentiel individuel. Dans la section qui suit, nous allons présenter les deux pseudopotentiels de Fiolhais. Le premier n'emploie que  $r_s$  et  $Z$  (pseudopotentiel universel) alors que le second introduit  $N_{int}$  (pseudopotentiel individuel).

## C.2 Le potentiel du cœur évanescent

Avant de présenter le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.*, nous devons faire le point sur les pseudopotentiels locaux. Le plus simple des pseudopotentiels locaux est celui d'Ashcroft [7]. Il est caractérisé par un seul paramètre  $r_c$ , le rayon du cœur de l'ion. Sa valeur est voisine de celle du rayon atomique entre 1,20 u.a. et 2,80 u.a. pour les métaux alcalins [40], mais, pour les besoins du modèle, il est choisi de manière à satisfaire certaines propriétés thermodynamiques ou de transport électronique, ou bien certaines caractéristiques du facteur de structure. Le potentiel d'Ashcroft peut être considéré comme un cas spécial de la famille des pseudopotentiels de Heine et Abarenkov [47, 1, 6] caractérisés par des paramètres<sup>2</sup> non nécessairement nuls à l'intérieur du cœur,

$$W^{H.A.}(r) = \begin{cases} \frac{Z u}{R_M} & \text{si } r \leq R_M \\ -\frac{Z}{r} & \text{si } r > R_M \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

où  $u$  est une constante. Dans son travail, Shaw [82] a construit un pseudopotentiel continu en posant  $u = -1$ , ce qui donne l'avantage d'une convergence rapide dans l'espace réciproque. Ling et Gelatt [64] ont utilisé le potentiel de Shaw pour calculer la compressibilité isotherme et le coefficient de cisaillement des métaux solides simples. Ces auteurs ont négligé la correction de champ local d'échange-corrélation dans le calcul de l'énergie de structure de bande. Malheureusement, nous notons dans la référence [64], que le potentiel de Ling-Gelatt présente une valeur en zéro du facteur de forme non-physique. Tous ces calculs sont réalisés avec les seules données empiriques

<sup>2</sup> Dans ce qui suit, nous nous limiterons à un seul puits, le potentiel est alors local et indépendant de l'énergie.

de la densité électronique moyenne et de la valence ; les potentiels construits de cette façon sont appelés pseudopotentiels universels.

Récemment, un pseudopotentiel local a été proposé par Fiolhais *et al.* [32]. Il est non seulement continu comme celui de Shaw, mais possède également une dérivée logarithmique continue au point de raccordement. Cette double continuité qui l'amène à une convergence rapide dans l'espace réciproque, ainsi que la présence d'un terme exponentiel qui joue essentiellement aux grandes valeurs de  $r$  sont les deux caractéristiques principales du pseudopotentiel à cœur évanescent de Fiolhais :

$$W(r) = -\frac{Z}{R_M} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta x) \exp(-\alpha x)] - A \exp(-x) \right\} \quad (\text{C.4})$$

avec  $x = \frac{r}{R_M}$ .  $R_M$  est le rayon du cœur et  $\alpha$  un paramètre positif destiné à obtenir un pseudopotentiel orthogonalisé aux états de cœur [12]. Le premier pseudopotentiel, proposé par Hellmann [46] en 1934 avait lui-aussi la forme évanescente, mais il a été totalement abandonné après que les nouveaux pseudopotentiels aient été découverts dans les années 1960.[20, 84, 59, 43]

Au voisinage de  $r = 0$ , ce pseudopotentiel est fini et non nul et son développement limité est :

$$W(r=0) \simeq -\frac{Z}{R_M} \left\{ [\alpha - \beta - A] + x \left[ -\frac{\alpha^2}{2} + \alpha\beta + A \right] + \frac{x^2}{2} \left[ \frac{\alpha^3}{3} - \alpha^2\beta - A \right] + \frac{x^3}{6} \left[ -\frac{\alpha^4}{4} + \alpha^3\beta + A \right] + \dots \right\}.$$

Les dérivées première et troisième qui tendent vers zéro pour  $r = 0$  permettent de déterminer les paramètres  $\beta$  et  $A$  en fonction de  $\alpha$ , soit :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)} \\ A &= \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta, \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

ce qui permet de réduire le nombre de degrés de liberté :

$$W(x, \alpha, \beta, A) = W(x, \alpha). \quad (\text{C.6})$$

Aux grandes valeurs de  $r$ , avec  $\alpha \gg 1$ , le comportement de ce pseudopotentiel est la somme d'une composante coulombienne et d'une contribution exponentielle qui provient de l'orthogonalisation sur les états de cœur :

$$W(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} + \frac{ZA}{R_M} \exp\left(-\frac{r}{R_M}\right). \quad (\text{C.7})$$

Toutefois, si nous choisissons de traiter les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  indépendamment, l'équation (C.4) se réduit à la forme utilisée par Krasko et Gurskii [59] avec  $\beta = 0$  et  $\alpha = 1$ . Quand  $\beta$  est fini et  $\alpha$  tend vers l'infini, il a la forme proposée par Harrison [43]. L'équation (C.4) prend également d'autres formes connues pour des valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  différentes [46] et [20].

Dans l'espace réciproque, le potentiel de Fiolhais se présente sous forme analytique et converge rapidement aux grandes valeurs de  $q$ ,  $\lim_{q \rightarrow \infty} W(q) \sim q^{-8}$ , alors que celui de Shaw tend seulement comme  $q^{-3}$ .

$$W(q) = 4\pi\bar{n}R_M^2 \left[ -\frac{1}{(qR_M)^2} + \frac{1}{(qR_M)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{((qR_M)^2 + \alpha^2)^2} + \frac{2A}{((qR_M)^2 + 1)^2} \right] \quad (\text{C.8})$$

Pour un métal donné, les deux paramètres  $R_M$  et  $\alpha$  sont fixés par les deux conditions suivantes :

- a) la condition d'équilibre de l'énergie de liaison par électron de valence :

$$\frac{\partial e(r_s, Z, \alpha, R_M)}{\partial r_s} = 0 \quad (\text{C.9})$$

où

$$e(r_s, Z, \alpha, R_M) = \frac{3k_F^2}{10} - \frac{3k_F}{4\pi} + e_c(\bar{n}) - \frac{9Z^{\frac{2}{3}}}{10r_s} + e_{BS} + \varpi_R. \quad (\text{C.10})$$

Les cinq premiers termes représentent respectivement les énergies cinétique, d'échange, de corrélation [73], de Madelung [40] et de structure de bande, et le dernier terme représente la partie répulsive du pseudopotentiel donnée par :

$$\varpi_R = 4\pi\bar{n}R_M^2 \left[ \frac{1}{\alpha^2} + 2 \left( \frac{\beta}{\alpha^3} + A \right) \right]. \quad (\text{C.11})$$

- b) le nombre d'électrons interstitiels  $N_{int}$  qui est le troisième paramètre dans le cas d'un pseudopotentiel individuel ( $r_s$ ,  $Z$  et  $N_{int}$ ), est égal à la densité électronique du gaz uniforme d'électrons dans le cas du pseudopotentiel universel ( $r_s$  et  $Z$ ). La valeur de  $N_{int}$  est obtenue à partir de la densité des électrons de valence dans le cadre de l'approximation de la densité locale [77, 73, 72] en utilisant la version des potentiels dans l'esprit de "linearized augmented Slater-type orbital" (LASTO) [29].



Les valeurs de  $N_{int}$  ont été calculées uniquement pour les structures cubique centrée (bcc), cubique à faces centrées (fcc) et hexagonale compacte (hcp). Les métaux qui ont une structure tétragonale ou orthorhombique sont traités comme fcc.

La valeur de  $N_{int}$  pour un gaz uniforme est définie par :

$$N_{int}^{unif} = Z \left[ 1 - \left( \frac{r_{\min}}{r_0} \right)^3 \right] \quad (\text{C.12})$$

où  $r_0$  est le rayon de la sphère de Wigner-Seitz et  $r_{\min}$  est le rayon de muffin-tin qui diffère selon la structure étudiée. Il vaut  $0.87944 r_0$  pour la structure bcc,  $0.90470 r_0$  pour la structure fcc et  $f(\frac{c}{a}) r_0$  pour la structure hcp, avec :

$$f(x) = \begin{cases} 1.06537 x^{-\frac{1}{3}} & \text{si } x > \sqrt{\frac{8}{3}} \\ 1.06537 x^{-\frac{1}{3}} \left[ \frac{1}{3} + \frac{x^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}} & \text{si } x < \sqrt{\frac{8}{3}}. \end{cases} \quad (\text{C.13})$$

Quant à  $N_{int}$ , il est obtenu par la théorie des perturbations au premier ordre selon l'expression :

$$N_{int} = N_{int}^{unif} - 4\pi \frac{\bar{n}}{Z} \sum_{q \neq 0} \frac{W(q) [Re S(q)] \chi(q)}{\varepsilon(q) q^3} [\sin x - x \cos x]_{x=q r_{\min}} \quad (\text{C.14})$$

où  $S(q)$  est le facteur de structure,  $\chi(q)$  la fonction réponse de la densité électronique et  $\varepsilon(q)$  est la fonction diélectrique qui contient la correction du champ local. L'expression (C.14) est obtenue en retranchant le nombre d'électrons dans la sphère de muffin-tin au nombre d'électrons dans la cellule de Wigner-Seitz .

Une fois le pseudopotentiel déterminé, on peut alors calculer les propriétés du métal, qu'il soit solide ou liquide [30], que l'on se préoccupe de thermodynamique ou de structure.

## **Annexe D**

### **Forme semi-analytique de la correction du champ local**

### Semianalytical form for the local-field correction

J. L. Bretonnet and M. Boulahbak

*Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, Institut de Physique, Université de Metz,  
1 Boulevard Arago, 57050 Metz, France*

(Received 28 June 1995)

A semianalytical form for the local-field correction  $G(q)$  is proposed for the uniform electron gas in the density range  $0.8 < r_s < 10$ . Calculations are based on the scheme of Singwi *et al.*, allowing us to construct  $G(q)$  directly from the radial distribution function  $g(r)$ , which accurately reproduces the recent diffusion Monte Carlo results of Ortiz and Ballone [Phys. Rev. B 50, 1391 (1994)].

Recently, Ortiz and Ballone<sup>1</sup> (OB) have carried out a systematic investigation of the properties of the homogeneous electron gas at metallic and lower densities, by variational and diffusion Monte Carlo (MC) methods. Their study extends those of Ceperley and Alder<sup>2</sup> to larger system sizes with improved statistics. In particular, OB show that the diffusion MC method (i) is better than the variational MC method for the evaluation of structural properties such as the radial distribution function and (ii) gives an accurate estimation of the correlation energy. The radial distribution function,  $g(r)$ , of the uniform electron gas is the key input for a variety of functionals, proposed in the framework of density-functional theory, to describe exchange and correlation in homogeneous systems. It also provides the link between microscopic theory and theory for the dielectric response for the electron gas.

In this paper we propose a semianalytical form for the local-field correction,  $G(q)$ , of strongly coupled electron liquids at metallic densities, which reproduces the results of diffusion MC obtained by OB. To make easier the use of their results, OB have fitted  $g(r)$  to a simple analytical expression, via sum rules and approximate relations, which reads as

$$g(u) = 1 + [A + Bu + Cu^2 + Du^3 + Eu^4 + Fu^5] \exp(-au^2), \tag{1}$$

where  $u = r/r_s$  and  $A, B, \dots, a$  are the optimal fit parameters depending on  $r_s$ . The parameters obtained for spin parallel and antiparallel are reported in Table I as a function of  $r_s$ .

In the formulation of the dielectric response of the electron gas, the familiar expression which is frequently used in the theory<sup>3</sup> as an assumption, is

$$\epsilon(q, \omega) = 1 - \frac{(4\pi/q^2)\chi_0(q, \omega)}{1 + (4\pi/q^2)\chi_0(q, \omega)G(q)}, \tag{2}$$

where  $\epsilon(q, \omega)$  is the dielectric function,  $\chi_0(q, \omega)$  is the free-electron polarizability of Lindhard, and  $G(q)$  is the local-field correction that is a function measuring the extent to which the particle interactions affect the static correlation properties in the homogeneous electron gas. Various theoretical approaches have been investigated for calculating the dielectric function and correlation functions. In the self-consistent formulation of the dielectric response of the electron gas, quantities such as  $G(q)$  are usually presented in

the form of a numerical table at few discrete  $r_s$  values. Nevertheless, for the description of the properties of the degenerate electron liquid at metallic densities, it is useful to dispose of an analytical form for the local-field correction, which accurately fits the results of self-consistent formulation as well as those of simulation.

According to the scheme of Singwi *et al.*<sup>3</sup> (STLS), the terms usually discarded in the random-phase approximation are retained and, in the semiclassical calculation,  $G(q)$  is given as a function of the structure factor  $S(q)$  under the form

$$G(q) = -\frac{1}{N} \int \frac{dq'}{(2\pi)^3} \frac{q \cdot q'}{q'^2} \{S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') - 1\}, \tag{3}$$

where  $N$  is the total number of electrons. To obtain a direct relation between the local-field correction and the structure factor,  $G(q)$  may now be written as proposed by STLS (see also Shaw<sup>4</sup>) according to

$$G(\eta) = -\frac{3}{4} \int_0^\infty d\eta' \eta'^2 \{S(\eta') - 1\} \times \left[ 1 + \frac{\eta^2 - \eta'^2}{2\eta\eta'} \ln \left| \frac{\eta + \eta'}{\eta - \eta'} \right| \right], \tag{4}$$

where  $\eta = q/k_F$  and  $\eta' = q'/k_F$ . Our next concern is to express  $G(q)$  as a function of the radial distribution function,  $g(r)$ , which is related to the structure factor by the following Fourier transformation:

$$g(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{V}{N} \int d\mathbf{q} [S(\mathbf{q}) - 1] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \tag{5}$$

Before proceeding to the calculation of  $G(\eta)$  it is convenient to remark that

$$1 + \frac{\eta^2 - \eta'^2}{2\eta\eta'} \ln \left| \frac{\eta + \eta'}{\eta - \eta'} \right| = \frac{1}{\eta\eta'} \int_0^\eta dy \cdot y^2 \int_{-1}^{+1} dz \frac{1}{\eta' + yz}. \tag{6}$$

If we replace the structure factor by the radial distribution function, into Eq. (4) and permute the integrations, we obtain a closely direct relation between  $G(\eta)$  and  $g(x)$ , which reads

TABLE I. Optimal fit parameters for the diffusion Monte Carlo radial distribution function in the case of spin unpolarized (Ortiz and Ballone<sup>1</sup>): symbols ++ correspond to the spin parallel unpolarized and +- to the spin antiparallel unpolarized.

	$r_s=1$	$r_s=3$	$r_s=5$	$r_s=10$
$A_{++}$	-1	-1	-1	-1
$A_{+-}$	-0.4552	-0.8156	-0.9536	-0.9952
$B_{++}$	0	0	0	0
$B_{+-}$	0.5448	0.5532	0.2320	0.0475
$C_{++}$	-0.1295	-0.3961	-0.4557	-0.6803
$C_{+-}$	-0.1813	0.4209	0.9293	-0.1314
$D_{++}$	0.1942	0.2298	0.2447	-0.1175
$D_{+-}$	0.0032	-0.4340	-0.5384	1.2968
$E_{++}$	0.0898	0.2206	0.2507	0.8157
$E_{+-}$	0.0057	0.1149	0.0670	-0.7958
$F_{++}$	-0.0461	-0.0841	-0.0941	-0.2499
$F_{+-}$	-0.0004	-0.0089	0.0044	0.1304
$a_{++}$	0.5180	0.5492	0.5536	0.6568
$a_{+-}$	0.2562	0.3363	0.4099	0.5163

$$G(\eta) = -\frac{1}{\pi\eta} \int_0^\infty dx \cdot x \{g(x) - 1\} \int_0^\eta dy \cdot y^2 \times \int_{-1}^{+1} dz \int_0^\infty \frac{\sin(\eta'x)}{\eta' + yz} d\eta', \quad (7)$$

with  $x = k_F r$ . It is then possible to perform the integrations according to the following results:

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(\eta'x)}{\eta' + yz} d\eta' = \cos(xyz) \quad (8)$$

and

$$\frac{1}{2\eta} \int_0^\eta dy \cdot y^2 \int_{-1}^{+1} dz \cos(xyz) = \frac{\eta}{x} \left[ \frac{\sin(\eta x)}{(\eta x)^2} - \frac{\cos(\eta x)}{\eta x} \right]. \quad (9)$$

After having substituted Eqs. (8) and (9) into Eq. (7), we find

$$G(\eta) = -\eta \int_0^\infty dx \{g(x) - 1\} \left[ \frac{\sin(\eta x)}{(\eta x)^2} - \frac{\cos(\eta x)}{\eta x} \right], \quad (10)$$

or equivalently,

$$G(\eta) = 1 - \eta \int_0^\infty dx g(x) \left[ \frac{\sin(\eta x)}{(\eta x)^2} - \frac{\cos(\eta x)}{\eta x} \right]. \quad (11)$$

In order to get the short-wavelength behavior of the local-field correction, it is convenient to integrate Eq. (11) by parts that yield

$$G(\eta) = 1 - g(0) - \int_0^\infty dx \left( \frac{dg(x)}{dx} \right) \frac{\sin(\eta x)}{\eta x}. \quad (12)$$

Since the derivative of the radial distribution function tends to zero at long range, it follows that the relation between  $g(0)$  and the large- $q$  limit of  $G(q)$  is

$$\lim_{q \rightarrow \infty} G(q) = 1 - g(0). \quad (13)$$

This is precisely the self-consistency condition for the short-wavelength behavior of  $G(q)$ , according to Kimball's analysis.<sup>5</sup> Again, it turns out that the self-consistency condition for the dielectric response function leads to the long-wavelength limit of  $G(q)$ , expressed in a form proportional to  $q^2$  (see Ichimaru<sup>6</sup>),

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_0 \left( \frac{q}{k_F} \right)^2, \quad (14)$$

where  $\gamma_0$  is closely related to the correlation energy  $E_c(r_s)$ , in a.u., through the relation

$$\gamma_0 = \frac{1}{4} - \frac{\pi\alpha}{12} r_s^5 \frac{d}{dr_s} \left[ \frac{1}{r_s^2} \frac{dE_c(r_s)}{dr_s} \right], \quad (15)$$

with  $\alpha = (r_s k_F)^{-1} = (4/9\pi)^{1/3}$ . To get  $\gamma_0$ , OB recommend using the functional form of Perdew and Zunger<sup>7</sup> providing a very good fit of their simulation data of  $E_c(r_s)$  and reading

$$E_c(r_s) = \begin{cases} \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, & \text{if } r_s > 1 \\ A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, & \text{if } r_s < 1 \end{cases} \quad (16)$$

where the fitted parameters are  $\gamma = -0.103756$ ,  $\beta_1 = 0.56371$ ,  $\beta_2 = 0.27358$ ,  $A = 0.031091$ ,  $B = -0.046644$ ,  $C = -0.00419$ , and  $D = -0.00983$ .

We next incorporate the analytical form of  $g(r)$ , [Eq. (1)] into Eq. (12) to perform the calculation of the local-field correction. It is straightforward to derive the following expression for  $G(\eta)$ :

$$G(\eta) = 1 - g(0) - e^{-z} \sum_{\mu=0}^6 C_\mu {}_1F_1 \left( 1 - \frac{\mu}{2}, \frac{3}{2}; z \right), \quad (17)$$

where

$$z = \frac{1}{4} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\eta^2}{a},$$

$$C_0 = \frac{B}{2} \sqrt{\pi/a}, \quad C_1 = \frac{C - aA}{a}, \quad C_2 = \frac{3D - 2aB}{4} \sqrt{\pi/a^3}, \quad C_3 = \frac{2E - aC}{a^2},$$

$$C_4 = \frac{3}{8} (5F - 2aD) \sqrt{\pi/a^5}, \quad C_5 = -\frac{2E}{a^2}, \quad C_6 = -\frac{15}{8} F \sqrt{\pi/a^5},$$

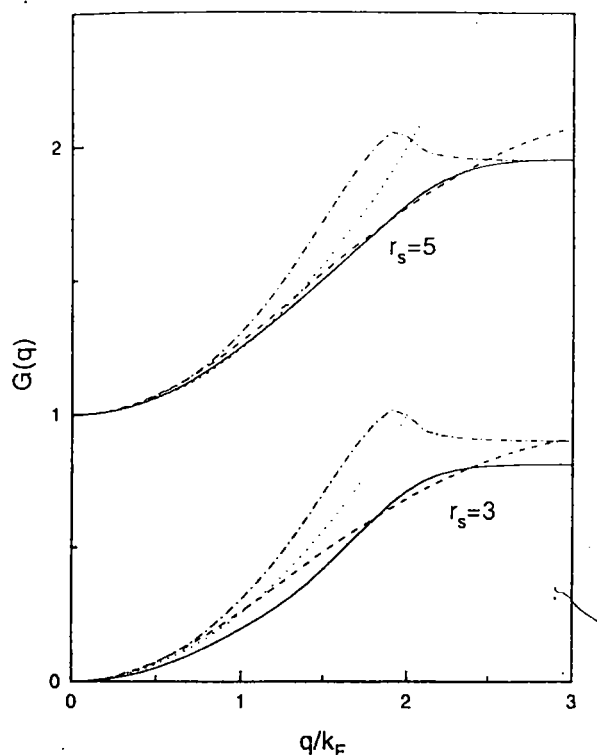


FIG. 1. Local-field correction  $G(q)$  evaluated in various schemes: LDA (dotted line), VS (dashed line), IU (dash-dotted line), and the present work (full line).

and  ${}_1F_1(1-\mu/2, 3/2; z)$  is the degenerate hypergeometric function. All remaining parameters are those of Table I.

The results for  $G(q)$  calculated with the spin antiparallel radial distribution function are shown in Fig. 1 for  $r_s=3$  and 5. For the sake of comparison, corresponding curves ob-

tained with the Vashishta-Singwi<sup>8</sup> (VS), Ichimaru-Utsumi<sup>9</sup> (IU), and local-density approximation (LDA) schemes are also displayed in Fig. 1. In the density regime typical of alkali metals [ $r_s(\text{Na})=3.9$  and  $r_s(\text{Cs})=5.6$ ], it is clear that OB local-field correction coincides with that of VS for small distances and with that of IU for large distances. In contrast with the IU local-field correction, the OB one does not involve the logarithmic singularity at  $q=2k_F$  and does not present the accompanying peak in the vicinity of  $2k_F$ . In return, the results given by the parametrized form of  $G(q)$  compare favorably to the VS curve in that range. Indeed, Eq. (17) is a little bit more complicated to use than the simple VS and IU analytical expressions, but it turns out that the stability of the results is reached when the degenerate hypergeometric functions are used until the eighth order. The following contributions of higher orders do not drastically modify the curve and that approximate form for  $G(q)$  becomes propitious for analytical calculations.

Some of the local-field corrections adopted in the past do not exhibit a peak on  $G(q)$  around  $2k_F$ , but, at present, it is unclear whether such a hump is a crucial feature of  $G(q)$  or an artifact of certain analytical theories. In recent studies, Farid *et al.*<sup>10</sup> find a similar peaked structure to that of IU's  $G(q)$  and Richardson and Ashcroft<sup>11</sup> propose a new parametrized form for  $G(q)$ , which predicts a hardly distinguishable hump at  $2k_F$ . In a recent diffusion MC study, Moroni *et al.*<sup>12</sup> present a simple analytic formula for  $G(q)$  showing no hump at  $2k_F$ .

In summary, we have derived a simple algebraic expression of the local-field correction from the radial distribution function recently developed by OB, which accurately reproduces the diffusion Monte Carlo results as well as those of the microscopic calculations. The proposed formula offers an alternative satisfactory solution for the local-field correction in calculations of the electronic and atomic properties of simple metals.

<sup>1</sup>G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B 50, 1391 (1994).

<sup>2</sup>D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

<sup>3</sup>K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, and A. Sjölander, Phys. Rev. 176, 589 (1968).

<sup>4</sup>R. W. Shaw, J. Phys. C 3, 1140 (1970).

<sup>5</sup>J. C. Kimball, Phys. Rev. A 7, 1648 (1973).

<sup>6</sup>S. Ichimaru, Rev. Mod. Phys. 54, 1017 (1982).

<sup>7</sup>J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

<sup>8</sup>P. Vashishta and K. S. Singwi, Phys. Rev. B 6, 875 (1972).

<sup>9</sup>S. Ichimaru and K. Utsumi, Phys. Rev. B 24, 7385 (1981).

<sup>10</sup>B. Farid, V. Heine, G. E. Engel, and I. J. Robertson, Phys. Rev. B 48, 11 602 (1993).

<sup>11</sup>C. F. Richardson and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B 50, 8170 (1994).

<sup>12</sup>S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 75, 689 (1995).

## Résumé

Les pseudopotentiels ont été introduits pour simplifier les calculs de structure électronique en éliminant la nécessité d'inclure les états du cœur et le potentiel très fort responsable de leurs liaisons. Ces potentiels sont donc écrantés en utilisant la méthode de la fonction diélectrique linéaire *via* la correction du champ local,  $G(q)$ . On étudie la structure et la thermodynamique des métaux liquides à l'aide des équations intégrales et de la dynamique moléculaire. Cette étude s'articule autour de deux axes principaux.

Le premier est l'étude de la transférabilité de l'état solide à l'état liquide des pseudopotentiels qui sont souvent de type premier principe. Nous utilisons les pseudopotentiels de Bachelet *et al.* (BHS) et celui de Fiolhais. L'étude révèle que ce dernier décrit correctement la structure et la thermodynamique de tous les alcalins, alors que dans le cas de BHS, la transférabilité n'est bonne que pour Na.

Le second axe de l'étude est le calcul auto-cohérent des interactions d'échange et de corrélation entre les électrons de conduction. Il apparaît que, pour les métaux alcalins avec un électron de valence par atome et un rayon électronique relativement grand, l'influence de  $G(q)$  est importante sur les propriétés thermodynamiques et non sur la structure. Par contre pour les polyvalents, avec un rayon électronique faible,  $G(q)$  a déjà une grande influence sur la structure.

Mots clés : métaux alcalins - métaux polyvalents - structure - dynamique moléculaire - équation intégrale - pseudopotentiel - thermodynamique - écrantage.

## Abstract

Pseudopotentials were originally introduced to simplify electronic structure calculations by eliminating the need to include the atomic core states and the strong potentials responsible for binding them. These potentials were then screened using a linear dielectric function method *via* local-field correction,  $G(q)$ . In this work, we study the structure and thermodynamical properties of liquid metals by means of integral equation theory as well as molecular dynamics. It is developed around two main ideas.

In a first part, we examine the extent to which the first principles pseudopotentials can be transferred successfully from the solid state to other environments. We used both Bachelet *et al.* (BHS) and Fiolhais' model potentials. The latter appears to describe correctly the structure as well as the thermodynamical properties of each alkali metal. We clearly point out that the BHS' pseudopotential is not transferable except for Na.

The second idea is a study of the effect of exchange and correlation in the theory of simple metals. It appears that the alkali metals, with one valence electron per atom, have relatively high  $r_s$  values. For this reason, the structure is quite insensitive to the form of  $G(q)$  while the thermodynamic quantities depend on it. On the contrary, for polyvalent metals, with small  $r_s$  values,  $G(q)$  has a great influence already on the structure factor.