



## 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>

5 164734 S/Mz 00/12

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensé

## THESE DE DOCTORAT

*Spécialité :*

Physique et Physico-Chimie de la Matière et des Matériaux

*présentée par*  
**El Mostafa TAMMAR**

*pour obtenir le grade de*  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 0985
Cote	S/Mz 00/12
Loc	Magasin

<p align="center"><b>CONTRIBUTION A L'ETUDE DU FACTEUR DE STRUCTURE DYNAMIQUE DES LIQUIDES SIMPLES</b></p>
--

*Soutenue le 28-3-2000  
à l'IUT Mesures Physiques (Technopôle)*

*devant le jury composé de :*

MM.	Pr. R. BELLISSENT	CEA - Gif sur Yvette	(rapporteur)
	Pr. J.L. BRETONNET	Université de Metz	(directeur de thèse)
	Pr. J.P. GASPARD	Université de Liège	(rapporteur)
	Dr. B. ROUSSEAU	CNRS - Orsay	(examineur)
	Pr. B. STEBE	Université de Metz	(examineur)
	Dr. J.F. WAX	Université de Metz	(examineur)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 318100 3



# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée de l'Université de Metz sous la direction de Messieurs Jean-Louis Bretonnet et Jean-François Wax

Ma gratitude et ma profonde reconnaissance s'adressent tout d'abord à Monsieur Jean-Louis Bretonnet qui a accepté la charge de diriger cette thèse. Il a su orienter ce travail au moyen de nombreuses discussions que nous avons eues. Il m'a guidé et conseillé malgré ses multiples obligations. Mes remerciements sincères vont également à Monsieur Jean-François Wax, co-directeur de ce travail dont l'aboutissement doit beaucoup à sa disponibilité, à son dynamisme et à ses conseils.

J'espère leur avoir donné entière satisfaction.

Messieurs Robert Bellissent, Chercheur au CEA - Laboratoire Léon Brillouin, et Jean-Pierre Gaspard, Professeur à l'Université de Liège, ont bien accepté de se charger de la lourde tâche de rapporter ce travail, qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur Bernard Stébé, Professeur à l'Université de Metz et Monsieur Bernard Rousseau chargé de recherche CNRS à l'université de Paris-Sud, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse et, aussi, pour le vif intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Que Noël Jakse trouve dans ces quelques lignes, l'expression de mes vifs remerciements. Ses explications concernant notamment les méthodes intégrales m'ont fait gagner un temps précieux. A tous mes collègues et amis du laboratoire, et tout particulièrement Jean-Marc Bomont, j'exprime tous mes remerciements, tant pour l'ambiance sympathique dans laquelle s'est déroulée cette thèse que pour leur disponibilité.

Je saisis cette occasion pour remercier très chaleureusement tous mes amis de Metz pour les marques de sympathie et pour le soutien qu'ils m'ont porté tout au long de cette thèse.

Enfin, je remercie mes parents, mes frères et sœurs et tous les membres de ma famille au Maroc pour leur soutien sans lequel ce travail n'aurait pu voir le jour.



# Table des Matières

INTRODUCTION	5
<b>1 STRUCTURE DYNAMIQUE DES LIQUIDES</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction	9
1.2 Processus stochastiques et fonctions aléatoires	11
1.2.1 Les processus stochastiques stationnaires	11
1.2.2 La densité spectrale	13
1.3 Théorème fluctuation-dissipation	14
1.3.1 La théorie de la réponse linéaire	16
1.3.2 La susceptibilité généralisée en mécanique classique	17
1.3.3 La susceptibilité généralisée en mécanique quantique	18
1.3.4 Synopsis	20
1.4 Fonctions de distribution de van Hove	20
1.5 Facteur de structure dynamique	24
1.5.1 La fonction de diffusion intermédiaire	25
1.5.2 Le facteur de structure dynamique	26
1.6 Propriétés du facteur de structure dynamique	27
1.6.1 Quelques distinctions de nature expérimentale	27
1.6.2 Moments d'ordre 2 et 4 des facteurs de structure dynamique	30
1.7 Mesure de $G(\mathbf{r}, t)$ par diffusion de neutrons	31
1.8 Modèles du facteur de structure dynamique incohérent	34
1.8.1 Modèle du gaz parfait	34
1.8.2 Relation approximative de Vineyard	35
1.8.3 Modèle de diffusion	36
1.9 Calcul du coefficient de diffusion	38
1.9.1 Relation entre $D$ et la fonction d'autocorrélation des vitesses	38
1.9.2 Aperçu sur les modèles analytiques de la fonction de corrélation des vitesses	39
<b>2 DE L'INTERACTION A LA STRUCTURE</b>	<b>43</b>
2.1 Introduction	43
2.2 Gaz rares	44
2.2.1 Energie potentielle	44
2.2.2 Origine des forces dans les gaz rares	44
2.2.3 Modèles de potentiel de paire	45

2.3	Métaux liquides . . . . .	47
2.3.1	Approximations fondamentales . . . . .	47
2.3.2	Notion de pseudopotentiel . . . . .	49
2.3.3	Facteur de forme nu . . . . .	50
2.3.4	Facteur de forme écranté . . . . .	50
2.3.5	Energie du métal . . . . .	52
2.3.6	Potentiel effectif . . . . .	53
2.3.7	Pseudopotentiels utilisés dans ce travail . . . . .	54
2.4	Calcul de la structure des liquides . . . . .	55
2.4.1	Fonctions de distribution . . . . .	56
2.4.2	Les grandeurs thermodynamiques . . . . .	58
2.4.3	Les équations intégrales . . . . .	60
2.4.4	Modèle viscoélastique . . . . .	65
2.4.5	Résumé . . . . .	67
<b>3</b>	<b>PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>69</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Propriétés structurales de l'argon au point triple . . . . .	71
3.2.1	Les potentiels interatomiques de l'argon . . . . .	71
3.2.2	La structure statique de l'argon . . . . .	73
3.2.3	La structure dynamique de l'argon . . . . .	75
3.3	Propriétés structurales de l'argon au point critique . . . . .	78
3.3.1	Présentation des résultats de $g(r)$ et $S(q)$ . . . . .	78
3.3.2	Présentation du facteur de structure dynamique . . . . .	79
3.3.3	Présentation des moments . . . . .	83
3.4	Etude du Rb au voisinage du point de fusion . . . . .	85
3.4.1	Présentation du potentiel . . . . .	87
3.4.2	Présentation de la structure statique et de la thermodynamique . . . . .	88
3.4.3	Présentation de la structure dynamique et des moments . . . . .	89
3.5	Etude du Rb le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz . . . . .	92
3.5.1	Présentation de l'évolution des potentiels . . . . .	94
3.5.2	Présentation de la structure statique et des grandeurs thermodynamiques . . . . .	96
3.5.3	Présentation de la structure dynamique et des moments . . . . .	100
3.6	Etude du Li . . . . .	103
3.7	Etude du Cs . . . . .	110
	<b>CONCLUSION</b>	<b>119</b>
	<b>ANNEXE</b>	<b>121</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>129</b>

# INTRODUCTION

Pour déterminer la structure atomique de la matière condensée, on doit recourir à des expériences de diffraction dans lesquelles la longueur d'onde du rayonnement est comparable à la distance entre les atomes, alors que pour accéder aux propriétés dynamiques, c'est la fréquence du rayonnement qui doit être comparable à la fréquence de vibration des atomes. Les deux expériences peuvent être effectuées séparément, en utilisant les rayons- $X$  pour la première et un rayonnement infrarouge pour la seconde. Mais elles peuvent également être effectuées simultanément au moyen de neutrons thermiques qui combinent avantageusement, dans la même expérience, les mesures de la structure atomique réalisées habituellement avec les rayons- $X$  et les mesures des vibrations atomiques réalisées par spectroscopie infrarouge.

Du point de vue théorique, la détermination de la structure et du mouvement des atomes est un problème fondamental qui peut être résolu par la dynamique moléculaire ou par des méthodes de calcul semi-analytiques. Dans la dynamique moléculaire que l'on qualifie parfois d'expérience par le calcul, on est censé pouvoir calculer toutes les propriétés physiques du système lorsqu'on connaît, à tout instant, la position et la vitesse de chaque atome pour des conditions initiales données. En réalité il n'est pas possible de prédire les valeurs des grandeurs physiques des systèmes réels avec une précision extrême car on ne connaît jamais exactement le potentiel interatomique, si ce n'est pour quelques systèmes idéalisés. Dans les méthodes semi-analytiques, s'ajoute à la mauvaise connaissance du potentiel interatomique l'impossibilité d'effectuer le traitement correct du système réel. C'est pourquoi, dans les méthodes semi-analytiques, les modèles théoriques sont largement utilisés avec toutes leurs imperfections, c'est-à-dire la difficulté de les réfuter, la limitation de leurs domaines d'application, le choix d'utiliser tel modèle plutôt qu'un autre...

Dans le cas des solides cristallins, l'approximation harmonique qui conduit à traiter le mouvement de translation des atomes en termes de phonons se justifie comme modèle du réseau parfait. A l'opposé, le modèle du gaz parfait s'impose dans le cas des gaz dilués, car les atomes n'interagissent quasiment pas entre eux et leurs mouvements sont complètement désordonnés. Ces modèles constituent des approximations d'ordre zéro qui peuvent être perturbées et modifiées pour tenir compte de phénomènes que l'on ignore en première approximation.

Les liquides sont plus difficiles à modéliser que les solides et les gaz, car les atomes, bien que fortement corrélés à courte distance par les actions qu'ils exercent les uns sur les autres, sont dépourvus d'ordre à longue distance. Depuis une trentaine d'années, ils possèdent néanmoins, eux aussi, une approximation d'ordre zéro, le modèle des sphères dures, largement utilisée pour calculer la structure des liquides. Par une résolution à peine plus compliquée que celle de l'oscillateur harmonique et moyennant quelques approximations liées à la physique statistique, le modèle des sphères dures conduit à des expressions analytiques du facteur de structure et



des grandeurs thermodynamiques des liquides. En ce qui concerne les propriétés dynamiques des liquides, il se trouve que les positions des atomes sont corrélées pendant des durées très courtes, de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-11}$  s., de sorte que la diffusion et les mouvements vibratoires des atomes peuvent être également observés dans les expériences de diffraction de neutrons thermiques. Nous devons à van Hove [1] le formalisme qui a permis d'interpréter les résultats de ces expériences en terme de fonctions de corrélation spatio-temporelles, mais aussi de construire des modèles semi-analytiques susceptibles de prédire les propriétés dynamiques des liquides.

Dans ce travail nous nous intéressons au calcul de la structure statique, des propriétés thermodynamiques et de la structure dynamique des gaz rares et des métaux alcalins liquides. La chronologie d'une telle étude commence par le choix d'un modèle d'interaction entre les atomes, et même entre les électrons et les ions quand il s'agit de traiter les métaux liquides. Lorsque l'on choisit, comme on l'a fait dans ce travail, d'employer les méthodes semi-analytiques, on doit d'abord calculer le facteur de structure statique  $S(q)$ , puis les grandeurs thermodynamiques et enfin le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$ .

Dans le but de développer et de tester des modèles de  $S(q, \omega)$  que nous n'avions pas encore utilisés dans le groupe, nous avons effectué les calculs pour les gaz rares liquides pour lesquels les résultats sont assez bien connus. Si, pour ces systèmes, on a souvent recours à des potentiels empiriques tels que le potentiel de Lennard-Jones ou d'Aziz et *al.* [2], dans le cas des métaux, il faut utiliser la théorie des pseudopotentiels pour déterminer le potentiel interionique. En effet, un métal est considéré comme un mélange d'ions et d'électrons, de sorte que pour décrire l'interaction ion-ion, on doit tenir compte des interactions électron-électron et électron-ion, ce qui nécessite d'introduire les notions de pseudopotentiel et d'écrantage.

C'est précisément l'objet de ce travail de tester la transférabilité du pseudopotentiel de Fiolhais et *al.* [3], indépendant de l'énergie et construit pour l'état solide, en calculant les propriétés structurales et thermodynamiques des liquides métalliques. Une fois le potentiel interionique construit, nous avons déterminé le facteur de structure statique en employant la méthode des équations intégrales, puis nous avons calculé les propriétés thermodynamiques par le formalisme de la physique statistique classique et, enfin, nous avons développé les calculs du facteur de structure dynamique au moyen du modèle viscoélastique.

Le plan de la thèse est le suivant. Le premier chapitre contient un rappel succinct sur les fonctions aléatoires, ainsi qu'un exposé du théorème de fluctuation-dissipation et du formalisme de la structure dynamique basé sur la fonction de distribution de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$ , la fonction de distribution intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  et le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$ .

Dans le second chapitre, nous nous intéressons aux interactions dans les fluides complexes en présentant trois potentiels empiriques pour les gaz rares et la construction des potentiels interioniques dans les métaux au moyen de la théorie des perturbations au deuxième ordre. Ensuite, nous rappelons les notions fondamentales de mécanique statistique indispensables pour définir la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ , les grandeurs thermodynamiques et le modèle viscoélastique. Ayant choisi d'utiliser la méthode des équations intégrales de mélange pour déterminer le facteur de structure statique, il est donné un bref exposé de l'approximation HMSA (hybridized mean spherical approximation).

Quant au troisième chapitre, contenant les résultats, il se décompose en deux parties distinctes : la première est relative aux résultats obtenus pour l'argon au voisinage du point triple

et du point critique, la seconde est relative aux propriétés thermodynamiques et structurales du rubidium au point de fusion et le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur, dans le but d'étudier la transition métal-non métal. Une attention spéciale est réservée à l'influence de la fonction diélectrique sur les diverses grandeurs obtenues. Pour ne pas alourdir l'exposé du chapitre 3, les résultats des autres métaux alcalins sont présentés dans les annexes. Enfin, toutes les fois que cela est possible les comparaisons sont effectuées entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.



# Chapitre 1

## STRUCTURE DYNAMIQUE DES LIQUIDES

### 1.1 Introduction

La théorie moderne des propriétés dynamiques et de transport dans les liquides <sup>1</sup> est une discipline de la mécanique statistique des processus non équilibrés qui s'est particulièrement développée à partir des années 50 grâce aux travaux de van Hove [1], Green [4] et Kubo [5]. Ces travaux montrent que les coefficients qui décrivent les propriétés de transport atomique dans les liquides, ou des quantités comme le facteur de structure dynamique, peuvent s'écrire sous forme d'intégrales de fonctions dépendant du temps appelées fonctions de corrélation. Il est habituel de dire que les fonctions de corrélation jouent, pour les processus non équilibrés, le rôle que joue la fonction de partition pour les processus équilibrés. Naturellement, l'analogie n'est que partielle puisque la fonction de partition qui fournit toutes les propriétés thermodynamiques d'un système en équilibre thermique est unique, alors qu'il existe une fonction de corrélation dépendant du temps pour chaque propriété de transport considérée. Par exemple, le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime en terme de fonction d'autocorrélation des vitesses des particules sous la forme

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt. \quad (1.1)$$

Les formules de ce type sont très générales en ce sens qu'elles ne dépendent pas des détails des processus collisionnels ni des modèles utilisés. Ainsi, l'expression du coefficient de diffusion écrite ci-dessus est valable quelque soit le type de particules, la loi de force interparticulaire, le domaine de densité...

Il se trouve cependant que la méthode des fonctions de corrélation dépendant du temps appliquée au calcul du coefficient de diffusion (équation 1.1) ne possède pas le caractère le plus général du formalisme. En effet, un système soumis à une perturbation peut être étudié par la théorie de la réponse linéaire en terme de fonction réponse, ou de susceptibilité, dont la forme générale n'est pas totalement identique à celle du coefficient de diffusion. Par exemple, l'action d'un champ électrique sur un conducteur produit un courant qui dépend de la nature

---

<sup>1</sup>Je remercie chaleureusement le Professeur Jean-Louis Bretonnet pour m'avoir permis d'utiliser ses notes de cours pour rédiger ce chapitre.

du matériau et de la fréquence du champ. La théorie moderne du transport électronique montre alors que la conductivité du milieu est une fonction de la fréquence qui s'exprime sous la forme

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle J(0).J(t) \rangle dt, \quad (1.2)$$

avec  $J(t) = \sum_j q_j v_j$ , où  $q_j$  est la charge de la  $j^{\text{ème}}$  particule et  $v_j$  la composante de sa vitesse dans la direction du champ. Cette formule diffère de celle du coefficient de diffusion par le facteur  $e^{-i\omega t}$  se trouvant sous l'intégrale. Elle est parfaitement représentative du type de formules qui résultent de la théorie des fonctions de corrélation dépendant du temps. Par ailleurs, il est aisé de voir que l'expression du coefficient de diffusion  $D$  est la limite à fréquence nulle d'une intégrale dans laquelle se trouverait le facteur  $e^{-i\omega t}$ . Par conséquent, on ne peut écrire la formule simplifiée (équation 1.1) du coefficient de diffusion que parce qu'il correspond à un processus collisionnel extrêmement lent.

Un autre avantage du formalisme des fonctions de corrélation est l'équation formelle fournie comme point de départ dans laquelle il ne reste plus qu'à introduire la fonction de corrélation appropriée. Il est malheureusement très difficile de calculer exactement les fonctions de corrélation, c'est pourquoi des approximations et des modèles judicieusement choisis doivent être développés. Par exemple, la fonction d'autocorrélation des vitesses  $\langle \mathbf{v}(0).\mathbf{v}(t) \rangle$  à l'instant  $t = 0$ , qui n'est rien d'autre que la moyenne du carré des vitesses, est égale, d'après le théorème d'équipartition, à

$$\langle \mathbf{v}(0).\mathbf{v}(0) \rangle = \frac{3k_B T}{m}. \quad (1.3)$$

Au cours du temps, les particules subissent des collisions et  $\mathbf{v}(t)$  est de moins en moins corrélée à sa valeur initiale  $\mathbf{v}(0)$ , de sorte qu'après un grand nombre de collisions, les vitesses sont totalement décorrélées et que  $\langle \mathbf{v}(0).\mathbf{v}(t) \rangle$  tend vers zéro. Les rares informations que l'on ait de la fonction de corrélation des vitesses sont sa valeur  $\frac{3k_B T}{m}$  à l'instant initial et sa décroissance vers zéro lorsque le temps augmente. Aussi, une approximation raisonnable de la fonction de corrélation des vitesses est d'admettre qu'elle subit une décroissance exponentielle au cours du temps avec une constante de temps  $\tau$ , soit

$$\langle \mathbf{v}(0).\mathbf{v}(t) \rangle = \frac{3k_B T}{m} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (1.4)$$

C'est ce genre d'argument qui est utilisé pour estimer la plupart des fonctions de corrélation rencontrées dans l'étude des propriétés dynamiques des fluides denses. Mais la procédure est également utilisée dans l'étude de leurs propriétés statiques, pour calculer le facteur de structure statique  $S(q)$  qui ne peut pas être obtenu analytiquement sans l'emploi d'approximations et de modèles simplifiés.

Avant toute présentation du formalisme des fonctions de corrélation, il est primordial de donner la définition des fonctions aléatoires et de rappeler quelques concepts de base des processus stochastiques ; ce sera l'objet du prochain paragraphe. Ensuite, nous donnerons quelques indications sur la théorie de la réponse linéaire et sur la nature du théorème de fluctuation-dissipation, puis nous introduirons successivement les fonctions de distribution de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$ , les fonctions de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  et les facteurs de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  qui caractérisent le comportement dynamique des fluides denses.

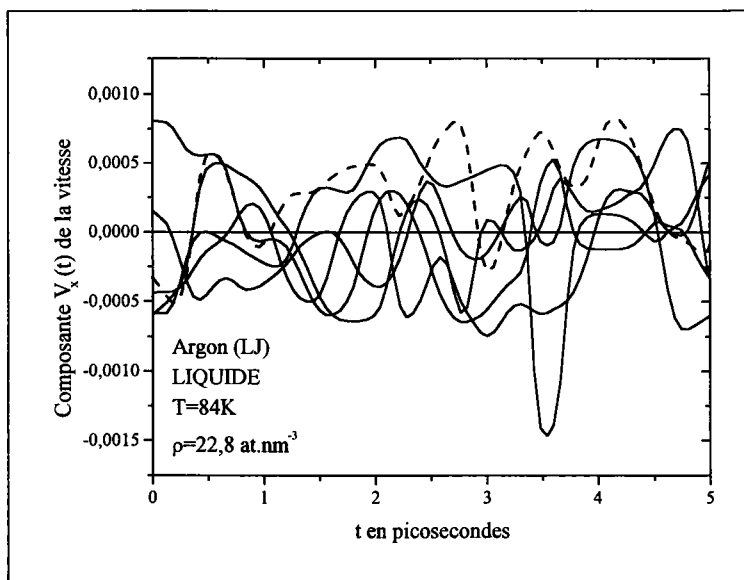


Figure 1.1: Composantes de la vitesse d'un atome d'argon obtenu par dynamique moléculaire.

## 1.2 Processus stochastiques et fonctions aléatoires

Si on considère un processus aléatoire décrit par une fonction  $x(t)$  et pouvant être répété  $N$  fois, on obtient un ensemble de fonctions  $x(t, \alpha)$  avec  $\alpha = 1, 2, \dots, N$ . Une telle fonction est, par exemple, la vitesse d'une particule que l'on suit dans une expérience de simulation (figure 1.1).

Lorsque la variable  $x$  est une variable aléatoire continue ou discrète, de densité de probabilité  $w(x, t)$  donnée, l'ensemble des fonctions  $X(t) = \{x(t, \alpha)\}$  correspond à un processus stochastique dont on peut dire qu'il ne dépend pas du temps de manière complètement définie mais seulement au sens probabiliste. Le processus aléatoire  $X(t)$  est décrit par un certain nombre de fonctions de distribution dont la première,  $w_1(x, t)dx$ , correspond à la probabilité de trouver  $X$  entre les valeurs  $x$  et  $x+dx$ . La seconde fonction de distribution,  $w_2(x_1, t_1; x_2, t_2)dx_1dx_2$ , est la probabilité conditionnelle de trouver  $X$  entre  $x_1$  et  $x_1+dx_1$  au temps  $t_1$ , et entre  $x_2$  et  $x_2+dx_2$  au temps  $t_2$ . On définit ainsi d'autres fonctions de distribution d'ordre plus élevé qui, lorsqu'elles sont toutes connues, permettent de tout savoir sur le processus aléatoire. Mais, en général, la détermination de toutes les fonctions de distributions est impossible. Heureusement, dans la plupart des processus stochastiques étudiés, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices peuvent être faites dans le but de remédier à l'ignorance des fonctions de distribution d'ordre supérieur à deux.

### 1.2.1 Les processus stochastiques stationnaires

Indiquons tout d'abord que les processus stochastiques sont parfois classés en deux catégories qui sont les processus purement aléatoires et les processus markoviens.

- Dans les processus purement aléatoires, deux variables aléatoires  $X(t_1)$  et  $X(t_2)$ , construites à partir de la fonction aléatoire  $X(t)$  à deux instants différents  $t_1$  et  $t_2$ ,

sont indépendantes quel que soit l'intervalle de temps  $(t_2 - t_1)$ . On dit encore qu'elles sont non corrélées. Du fait de leur indépendance, toutes les densités de probabilité peuvent s'exprimer uniquement en fonction de la densité de probabilité d'ordre un,  $w_1(x, t)$ , sous la forme

$$\begin{aligned} w_2(x_1, t_1; x_2, t_2) &= w_1(x_1, t_1).w_1(x_2, t_2) \\ w_3(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) &= w_1(x_1, t_1).w_1(x_2, t_2).w_1(x_3, t_3) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (1.5)$$

Les processus purement aléatoires n'existent pas en pratique car les variables aléatoires  $X(t_1)$  et  $X(t_2)$  sont nécessairement corrélées, tout au moins lorsqu'elles sont séparées par un laps de temps très petit.

- Les processus markoviens sont plus réalistes et correspondent à la plupart des processus physiques réels. Pour être simple, on peut dire qu'un processus est markovien si, l'axe des temps étant discrétisé, la probabilité que le système soit dans un état donné au temps  $t_n$  ne dépend que de son état au temps  $t_{n-1}$  et non de l'histoire complète du processus. Il ressort de cette hypothèse que tout processus markovien est caractérisé uniquement par les densités de probabilité d'ordre un  $w_1(x_1, t_1)$  et d'ordre deux  $w_2(x_1, t_1; x_2, t_2)$ .

Parmi les approximations supplémentaires que l'on peut faire, la moins restrictive est celle de stationnarité. Par stationnarité, on entend que la fonction aléatoire  $X(t)$  et ses fonctions de distribution sont indépendantes de l'origine des temps. De ce fait, les fonctions de distribution sont des fonctions de la différence  $t_1 - t_2 = t$  seulement, ce qui simplifie encore les expressions des densités de probabilités.

Si, pour un processus markovien stationnaire, on peut se passer des fonctions de distribution d'ordre supérieur à deux, il est en revanche nécessaire de connaître les deux caractéristiques essentielles que sont la moyenne et la fonction de corrélation. La moyenne est définie en terme de fonction de distribution d'ordre un par la relation

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x.w_1(x, t).dx \quad (1.6)$$

et la fonction de corrélation est définie en terme de fonction de distribution d'ordre deux au moyen de la relation

$$\langle x(\tau + t).x(\tau) \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} x_1 x_2 .w_2(x_1, \tau; x_2, t + \tau).dx_1 .dx_2. \quad (1.7)$$

A ce stade de l'exposé, il est important de signaler que tout processus markovien stationnaire est sous-tendu par l'hypothèse d'ergodicité. Cette dernière garantit que les propriétés statistiques observées sur  $N$  systèmes choisis arbitrairement dans un ensemble de systèmes similaires, pendant le temps  $\Delta t$ , sont identiques à celles qui proviennent de l'observation unique effectuée sur un seul système pendant le laps de temps  $N.\Delta t$ . En langage mathématique, l'hypothèse d'ergodicité se traduit par le fait que la moyenne d'ensemble  $\langle x(t) \rangle$  est égale à la moyenne

temporelle  $\bar{x}$  définie par la relation

$$\bar{x} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t).dt \quad (1.8)$$

et que la fonction de corrélation  $\langle x(\tau + t).x(\tau) \rangle$ , définie par une moyenne d'ensemble, est égale à la fonction de corrélation  $C(t)$  définie par la moyenne temporelle

$$C(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(\tau + t).x(\tau).d\tau. \quad (1.9)$$

### 1.2.2 La densité spectrale

Nous venons de voir que l'étude des processus stochastiques stationnaires est largement fondée sur les fonctions de distribution d'ordre un et deux et sur la fonction de corrélation. Or, en effectuant l'analyse de Fourier de la fonction  $x(t)$ , on est amené à définir la densité spectrale,  $S(\omega)$ , de la fonction  $x(t)$  qui n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $C(t)$ . L'introduction de la densité spectrale amène quelques précautions du fait que les grandeurs  $x(t)$  manipulées ici (position, vitesse de particules, densité, ...) ne sont pas des fonctions à valeur absolue sommable. Pour cela, nous introduisons la fonction  $x_T(t)$  définie par

$$x_T(t) = \begin{cases} x(t) & \text{si } t \in [-T, T] \\ 0 & \text{si } |t| > T \end{cases} \quad (1.10)$$

qui est la restriction de  $x(t)$  à l'intervalle  $[-T, T]$ . Dès lors, la transformée de Fourier de  $x_T(t)$  s'écrit

$$\begin{aligned} A_T(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} x_T(t). \exp(-i\omega t).dt \\ &= \int_{-T}^T x(t). \exp(-i\omega t).dt \end{aligned} \quad (1.11)$$

avec

$$x_T(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A_T(\omega). \exp(i\omega t).d\omega. \quad (1.12)$$

Ces deux quantités sont reliées l'une à l'autre par le théorème de Parseval

$$\int_{-\infty}^{\infty} x_T^2(t).dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |A_T(\omega)|^2 .d\omega. \quad (1.13)$$

Pour définir la densité spectrale de  $x(t)$ , évaluons la moyenne de son carré

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x^2(t).dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} x_T^2(t).dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} |A(\omega)|^2 .d\omega. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Il est évident que la dernière égalité a été obtenue avec le théorème de Parseval. Il est habituel de poser

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} |A_T(\omega)|^2 \quad (1.15)$$



qui est précisément la densité spectrale de  $x(t)$ , de sorte que

$$\overline{x^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega).d\omega. \quad (1.16)$$

En physique classique, les fonctions  $x(t)$  sont réelles, ce qui impose que  $A_T^*(\omega) = A_T(-\omega)$  et que la densité spectrale  $S(\omega)$  soit une fonction paire de  $\omega$ . La densité spectrale étant définie, montrons maintenant qu'elle est égale à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $C(t)$  (équation 1.9), soit

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(t). \exp(-i\omega t).dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \int_{-T}^T x(\tau).x(\tau + t).d\tau.dt. \quad (1.17)$$

Après quelques manipulations du deuxième membre de l'équation précédente, on obtient la relation cherchée qui unit la densité spectrale  $S(\omega)$  à la fonction de corrélation  $C(t)$ , soit

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(t). \exp(-i\omega t).dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} A_T(\omega).A_T(-\omega) = S(\omega). \quad (1.18)$$

Notons qu'il est possible de donner une interprétation physique à la densité spectrale tirée du cas où l'on considérerait la fonction  $x(t)$  comme un courant électrique circulant dans un conducteur de résistance unitaire. En effet, la puissance moyenne dissipée dans le conducteur est alors proportionnelle à  $\overline{x^2}$  et, compte tenu de la relation (1.16), la quantité  $\frac{S(\omega).d\omega}{2\pi}$  est proportionnelle à la puissance moyenne dissipée dans l'intervalle de fréquences  $[\omega, \omega + d\omega]$ . De même, la densité spectrale d'une grandeur  $x(t)$  indique quelles fréquences caractérisent le mieux cette grandeur. Par exemple, la présence de pics marqués dans la densité spectrale de la vitesse autour d'une fréquence  $\nu_0$  indique que la particule tend à vibrer à cette fréquence.

La relation (1.18) qui constitue le théorème de Wiener-Khintchine est également très utile en pratique lorsqu'on dispose du spectre expérimental de fréquences,  $S(\omega)$ , car elle permet de déduire la fonction de corrélation  $C(t)$  par transformée de Fourier inverse. Cette formule présente une certaine analogie avec les relations mentionnées en introduction qui permettent de calculer les propriétés de transport à partir des fonctions de corrélation. Par exemple, de la relation (1.2), on déduit que la conductivité électrique  $\sigma(\omega)$  n'est autre que la densité spectrale de la densité de courant électrique  $J(t)$ . A titre indicatif, nous avons également représenté sur les figures (1.2) et (1.3) les fonctions de corrélation des vitesses et les densités spectrales qui leurs sont associées, pour les trois états de la matière.

Dans le paragraphe suivant, nous allons montrer que la densité spectrale est également reliée à la susceptibilité généralisée, grandeur qui relève de la théorie de la réponse linéaire et qui décrit la réponse d'un système aux perturbations extérieures.

### 1.3 Théorème fluctuation-dissipation

La théorie de la réponse linéaire, contenue dans le théorème fluctuation-dissipation, montre en substance que le processus de dissipation observé lorsqu'un système est soumis à une action extérieure qui l'éloigne de sa position d'équilibre est lié aux fluctuations des grandeurs physiques du système en équilibre. Une des premières manifestations de ce phénomène a été étudiée par Nyquist en reliant l'impédance d'un conducteur soumis à une différence de potentielle avec le bruit thermique dû au mouvement des électrons dans le conducteur.

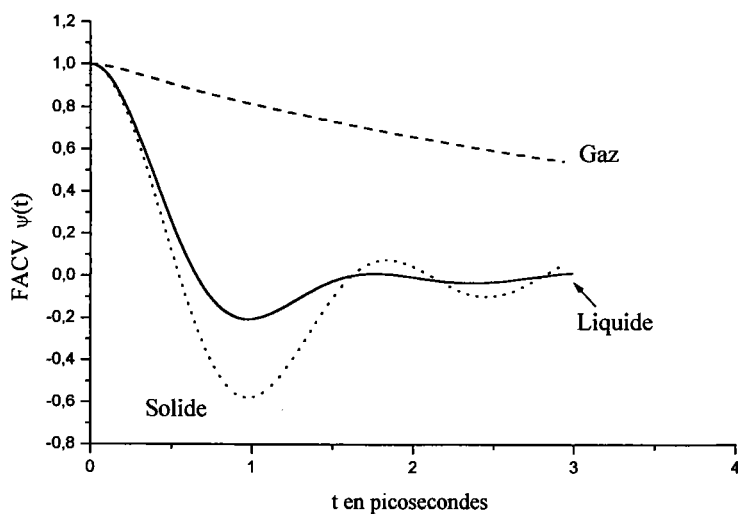


Figure 1.2: Fonction d'autocorrélation des vitesses représentatives des trois états de la matière : gazeux (les particules diffusent), solide (les particules vibrent) et liquide (les particules ont les deux comportements).

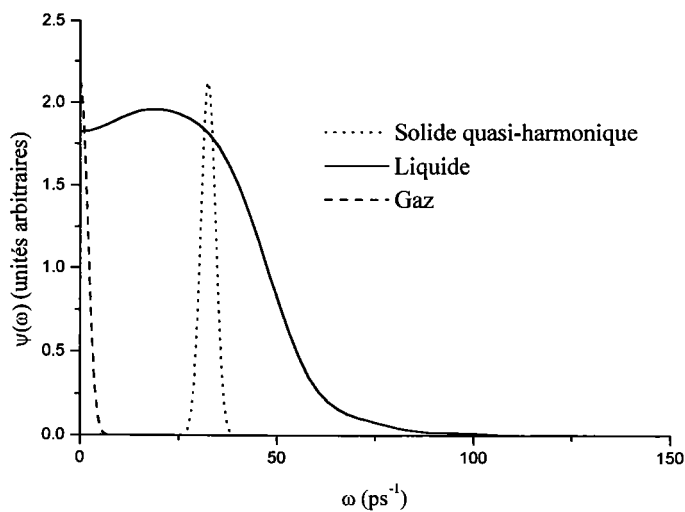


Figure 1.3: Densité spectrale de la vitesse des particules. Les fréquences caractérisent leur mouvement dans les trois états de la matière sont mises en évidence : gaz (diffusion à fréquence nulle), solide (oscillation à fréquence plus ou moins bien déterminée) et liquide (présence des deux comportements)

### 1.3.1 La théorie de la réponse linéaire

Avant de présenter les fondements de la théorie de la réponse linéaire sous sa forme générale, considérons le cas particulier de la conductivité électrique dans un conducteur comme l'a fait Zwanzig [6]. Dans une expérience de mesure de la conductivité, on applique un champ électrique aux bornes du conducteur et on mesure le courant qui circule sous l'action de ce champ. Pour accroître la précision, on répète l'expérience plusieurs fois et on effectue la moyenne des résultats. Le champ électrique  $\mathbf{E}$  doit être suffisamment faible pour que soient négligés les effets non linéaires. Si  $\sigma$  est la conductivité du matériau, la valeur moyenne de la densité de courant mesurée  $\langle \mathbf{J} \rangle$  est donnée par la loi d'Ohm sous forme microscopique

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \sigma \cdot \mathbf{E}. \quad (1.19)$$

Dans le but d'obtenir la dépendance en fréquence de la conductivité, il est nécessaire d'appliquer un champ qui dépende du temps et de modifier la relation précédente pour l'écrire sous la forme

$$\langle \mathbf{J}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \varphi(t-t') \cdot \mathbf{E}(t') \cdot dt' \quad (1.20)$$

où  $\varphi(t-t')$  est la fonction réponse. L'intégrale de convolution (équation 1.20) indique que l'effet du champ survient nécessairement après sa cause et que la densité de courant observée à l'instant  $t$  est la superposition des effets retardés dus au champ aux instants  $t'$  antérieurs. Pour un système dont l'effet surviendrait instantanément après la cause, la fonction réponse serait une fonction delta qui, prise sous la forme  $\varphi(t-t') = \sigma(t') \cdot \delta(t-t')$ , permet de retrouver immédiatement la loi d'Ohm. Or, l'intégrale de convolution (équation 1.20) se transforme en

$$\langle \mathbf{J}(\omega) \rangle = \sigma(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) \quad (1.21)$$

où les différents termes sont donnés par les transformées de Fourier-Laplace suivantes

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J}(\omega) \rangle &= \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot \langle \mathbf{J}(t) \rangle \cdot dt, \\ \mathbf{E}(\omega) &= \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot \mathbf{E}(t) \cdot dt, \\ \sigma(\omega) &= \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot \varphi(t) \cdot dt. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Les résultats précédents sont généraux et peuvent s'appliquer à tout système isolé et initialement en équilibre, auquel on applique une force extérieure  $F(t)$  dépendant explicitement du temps et petite dans le sens où l'hamiltonien  $H$  du système perturbé est très proche de l'hamiltonien  $H_0$  du système en équilibre. Au temps  $t$ , le système est décrit par l'hamiltonien  $H = H_0 - A \cdot F(t)$ , où  $A$  est la variable conjuguée de la force  $F(t)$  ne dépendant du temps qu'implicitement par l'intermédiaire des coordonnées  $\mathbf{q}_i$  et des moments  $\mathbf{p}_i$ . Si l'on devait s'intéresser à une fonction  $B \neq A$ , mais, comme elle, ne dépendant explicitement que des coordonnées et des moments, son évolution sous l'action de la force  $F(t)$  serait donnée par la relation (1.20), sous la forme

$$B(t) = B_{eq} + \int_{-\infty}^t \varphi_{AB}(t-t') \cdot F(t') \cdot dt' \quad (1.23)$$

où  $\varphi_{AB}(t)$  est la fonction réponse. Il se trouve que  $\varphi_{AB}(t)$  est une fonction réelle aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique.

### 1.3.2 La susceptibilité généralisée en mécanique classique

Considérons une composante de Fourier de la perturbation arbitraire  $F(t)$  qu'on peut écrire sous la forme  $F \cdot \mathcal{R}e [\exp(i\omega t)]$ , où  $F$  est une constante et  $\mathcal{R}e$  indique la partie réelle de son argument. Avec ce choix, la relation (1.23) devient

$$B(t) = B_{eq} + F \cdot \mathcal{R}e \int_{-\infty}^t \exp(i\omega t') \cdot \varphi_{AB}(t - t') \cdot dt'. \quad (1.24)$$

Supposons que  $B_{eq} = 0$ , ce qui ne retire rien à la généralité du problème, et effectuons le changement de variable  $u = t - t'$ . On obtient

$$B(t) = F \cdot \mathcal{R}e \left[ \exp(i\omega t) \cdot \int_0^{\infty} \exp(-i\omega u) \cdot \varphi_{AB}(u) \cdot du \right]. \quad (1.25)$$

Cette relation permet de définir la susceptibilité complexe généralisée  $\chi_{AB}(\omega)$  par l'expression

$$\chi_{AB}(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot \varphi_{AB}(t) \cdot dt \quad (1.26)$$

qui s'identifie à la transformée de Laplace-Fourier de la fonction réponse  $\varphi_{AB}(t)$ . Notons que la susceptibilité complexe  $\chi_{AB}(\omega)$  s'écrit habituellement sous la forme explicite suivante

$$\chi_{AB}(\omega) = \chi'_{AB}(\omega) - i\chi''_{AB}(\omega) \quad (1.27)$$

où est  $\chi'$  correspond à la partie dispersive et  $\chi''$  à la partie dissipative.

Par ailleurs, en mécanique classique, on montre que la fonction réponse  $\varphi_{AB}(t)$  est liée à la fonction de corrélation  $C_{AB}(t)$  par la relation suivante

$$\varphi_{AB}(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} C_{AB}(t) \quad (1.28)$$

où  $C_{AB}(t)$  est la fonction de corrélation à l'équilibre (équation 1.9, étendue au cas où le processus stochastique stationnaire implique deux fonctions aléatoires différentes,  $A(t)$  et  $B(t)$ ).

Il est très important d'insister sur le fait que  $C_{AB}(t)$  correspond aux variations relatives de  $A$  et de  $B$  à l'équilibre, c'est à dire en l'absence de la force  $F$  appliquée. Après avoir substitué la relation (1.28) dans la relation (1.23), on obtient

$$B(t) = B_{eq} - \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^t \frac{\partial}{\partial t} C_{AB}(t - t') \cdot F(t') \cdot dt'. \quad (1.29)$$

Cette équation permet de calculer la réponse  $B(t)$  du système à partir de la fonction de corrélation des fluctuations spontanées des grandeurs  $A$  et  $B$  à l'équilibre, d'où le nom de théorème de fluctuation-dissipation dévolu à ce résultat.

L'interprétation du théorème fluctuation-dissipation devient plus claire lorsqu'on considère le mouvement brownien d'une particule diffusant dans un liquide. En absence de force extérieure, la particule décrit un mouvement aléatoire provenant des impacts exercés par les molécules du liquide. Mais, si la particule est soumise à une force extérieure, il apparaît une force de frottement, également causée par les molécules du liquide, proportionnelle à la vitesse, de sorte que les molécules du liquides sont la cause de deux effets différents : elles agissent comme une force aléatoire (donc fluctuante) qui entretient un mouvement irrégulier et incessant et elles donnent

naissance à une force systématique de frottement (donc dissipative). Le théorème fluctuation-dissipation est la relation entre les parties aléatoire et systématique des forces microscopiques. Plus précisément, c'est la relation entre la réponse du système à la force extérieure (caractérisée par la fonction réponse ou la susceptibilité) et la fluctuation interne du système en l'absence de force extérieure (caractérisée par la fonction de corrélation des grandeurs physiques pertinentes). Le théorème fluctuation-dissipation peut s'utiliser de deux manières : il peut prédire la susceptibilité à partir d'une analyse des fluctuations du système ou il peut prédire les caractéristiques des fluctuations du système à partir de la susceptibilité.

En combinant les relations (1.26) et (1.28) et en intégrant par parties, on trouve une nouvelle expression de la susceptibilité généralisée valable en mécanique classique

$$\chi_{AB}(\omega) = \frac{1}{k_B T} C_{AB}(0) - \frac{i\omega}{k_B T} \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot C_{AB}(t) \cdot dt. \quad (1.30)$$

Si l'on définit la densité spectrale  $C_{AB}(\omega)$  au moyen d'une transformée de Fourier qui diffère par le facteur  $2\pi$  de la relation (1.18), soit

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot C_{AB}(t) \cdot dt, \quad (1.31)$$

la comparaison des relations (1.30) et (1.31) conduit au résultat suivant

$$C_{AB}(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \cdot \text{Im} \chi_{AB}(\omega) \quad (1.32)$$

qui est une autre forme du théorème de fluctuation-dissipation et qui fournit une relation entre la densité spectrale  $C_{AB}(\omega)$  et la susceptibilité généralisée  $\chi_{AB}(\omega)$ .

### 1.3.3 La susceptibilité généralisée en mécanique quantique

Commençons par donner la relation qui lie la fonction réponse  $\varphi_{AB}(t)$  à la fonction de corrélation  $C_{AB}(t)$ , ou plus exactement leurs transformées de Fourier. Par définition, la transformée de Fourier de la fonction réponse est

$$\varphi_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot \varphi_{AB}(t) \cdot dt. \quad (1.33)$$

Si l'on tient compte de la relation (1.28) et de quelques considérations de mécanique quantique, on obtient

$$\varphi_{AB}(\omega) = -i \frac{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})}{\hbar} C_{AB}(\omega). \quad (1.34)$$

La relation précédente relie ainsi la transformée de Fourier de la fonction réponse,  $\varphi_{AB}(\omega)$ , avec la densité spectrale  $C_{AB}(\omega)$ .

Dans le cas où le processus stochastique ne concerne que la fonction aléatoire  $A$  seule, il se trouve que la fonction réponse  $\varphi_{AA}(t)$  est à la fois réelle et impaire, de sorte que  $\varphi_{AA}(\omega)$  est imaginaire pure (équation 1.33). Comme cette dernière est reliée à  $C_{AA}(\omega)$  par un facteur imaginaire pur (équation 1.34), il s'ensuit que la densité spectrale  $C_{AA}(\omega)$  est une fonction réelle.

Puisque  $\varphi_{AA}(t)$  est une fonction réelle impaire, des relations (1.26) et (1.27) on déduit  $\chi''_{AA}$ , soit

$$\chi''_{AA}(\omega) = \int_0^{\infty} \sin(-i\omega t) \cdot \varphi_{AA}(t) \cdot dt = -\frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot \varphi_{AA}(t) \cdot dt \quad (1.35)$$

qui, à l'aide de la relation (1.34), se transforme en

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \cdot C_{AA}(t) \cdot dt. \quad (1.36)$$

Au lieu de travailler avec la fonction d'autocorrélation  $C_{AA}(t)$ , on préfère utiliser la fonction de corrélation symétrisée

$$\Psi_{AA}(t) = \mathcal{R}e C_{AA}(t) \quad (1.37)$$

qui permet alors d'écrire la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée sous la forme

$$\chi''_{AA}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \cdot \Psi_{AA}(t) \cdot dt. \quad (1.38)$$

En comparant les relations (1.36) et (1.38), on trouve

$$C_{AA}(\omega) = \frac{2 \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \cdot \mathcal{P}C_{AA}(\omega) = \left[1 + \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] \cdot \mathcal{P}C_{AA}(\omega) \quad (1.39)$$

$$\mathcal{I}C_{AA}(\omega) = \left[\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] \cdot \mathcal{P}C_{AA}(\omega) \quad (1.40)$$

où  $\mathcal{P}$  et  $\mathcal{I}$  représentent respectivement les parties paire et impaire de l'argument auquel ils s'appliquent. Ainsi, la relation (1.40) constitue une relation importante qui relie les parties paire et impaire de la densité spectrale de la fonction d'autocorrélation non symétrisée  $C_{AA}(\omega)$ . A cette relation correspond une relation opératoire entre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction d'autocorrélation elle-même. En effet, si on prend la transformée de Fourier inverse de la relation (1.40), après y avoir développé la tangente hyperbolique, on trouve

$$\begin{aligned} i \mathcal{I}m C_{AA}(t) &= \frac{\hbar}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) \cdot \omega \cdot \mathcal{P}C_{AA}(\omega) \cdot d\omega \\ &\quad - \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar}{2k_B T}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) \cdot \omega^3 \cdot \mathcal{P}C_{AA}(\omega) \cdot d\omega \dots \end{aligned} \quad (1.41)$$

En ne considérant que le terme du premier ordre, on peut montrer que la partie imaginaire de la fonction d'autocorrélation,  $\mathcal{I}m C_{AA}(t)$ , est liée à sa partie réelle,  $\mathcal{R}e C_{AA}(t)$ , par la relation

$$\mathcal{I}m C_{AA}(t) = -\frac{\hbar}{2k_B T} \frac{d}{dt} \mathcal{R}e C_{AA}(t). \quad (1.42)$$

Si on assimile  $\mathcal{R}e C_{AA}(t)$  à la fonction d'autocorrélation classisque,  $C_{AA}(t)_{cl}$ , la formule précédente équivaut à la relation

$$C_{AA}(t) \simeq C_{AA} \left( t - \frac{i\hbar}{2k_B T} \right)_{cl}, \quad (1.43)$$

ce qui indique finalement que la mécanique classique est applicable aux systèmes qui ont des temps de relaxation supérieurs à  $\frac{\hbar}{k_B T}$ , quantité qui vaut  $2,5 \cdot 10^{-14}$  seconde à température ambiante.

### 1.3.4 Synopsis

Nous venons de voir que le formalisme de la théorie de la réponse linéaire peut être utilisé pour obtenir une expression des coefficients de transport en terme de fonctions de corrélation. Un bon exemple en est le calcul de la conductivité électrique donné par la relation (1.2)

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle J(0).J(t) \rangle dt. \quad (1.44)$$

Cependant, dans la détermination de cette expression, de même que dans la présentation du formalisme de la théorie de la réponse linéaire, il n'a pas été tenu compte de la variation spatiale des fonctions. Or, dans le cas général, il faudrait considérer la réponse d'une variable  $B$  à une force  $F(\mathbf{r}, t)$  qui varie dans le temps et l'espace, et remplacer la relation (1.23) par la relation plus générale

$$B(\mathbf{r}, t) = B_{eq} + \int \int_{-\infty}^t \varphi_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'). F(\mathbf{r}', t'). dt' d\mathbf{r}', \quad (1.45)$$

donnant ainsi une susceptibilité généralisée  $\chi_{AB}(\mathbf{q}, \omega)$  dépendant du vecteur de transfert  $\mathbf{q}$  et de la fréquence  $\omega$ . Un exemple particulièrement important de cette susceptibilité généralisée est la réponse de la densité particulaire  $\rho(\mathbf{r}, t)$  dans les fluides denses, dont la fonction de corrélation  $\langle \rho(-\mathbf{q}, 0)\rho(\mathbf{q}, t) \rangle$  est reliée au facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  par la relation fondamentale (équation 1.79) que nous introduirons au paragraphe 1.5.

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \exp(-i\omega t). \frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{q}, 0)\rho(\mathbf{q}, t) \rangle dt. \quad (1.46)$$

Dans ce cas,  $S(\mathbf{q}, \omega)$  se confond avec la densité spectrale  $C_{AA}(\mathbf{q}, \omega)$  et s'exprime en fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée,  $\chi''_{AA}(\mathbf{q}, \omega)$ , au moyen de la relation (1.36)

$$\begin{aligned} \chi''_{AA}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t). C_{AA}(\mathbf{q}, t). dt \\ &= \frac{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})}{2\hbar} 2\pi. C_{AA}(\mathbf{q}, \omega) \\ &\simeq \frac{\pi\omega}{k_B T} S(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (1.47)$$

La relation (1.46) rappelle la relation générale qui permet de déterminer les coefficients de transport au moyen des fonctions de corrélations. Elle sera démontrée dans le paragraphe 1.5 par une méthode directe qui fait appel au formalisme des fonctions de van Hove introduites au paragraphe suivant.

## 1.4 Fonctions de distribution de van Hove

Analysons tout d'abord la nature des processus stochastiques qui sont impliqués dans la détermination des propriétés dynamiques des fluides denses. Le traitement du problème repose sur la connaissance des positions et des quantités de mouvement des molécules à tout instant, ce qui revient à suivre l'évolution de l'état dynamique du système dans l'espace des phases. Pour cela, on est conduit à définir les fonctions de distributions générales dépendant de la position  $\mathbf{r}$ ,

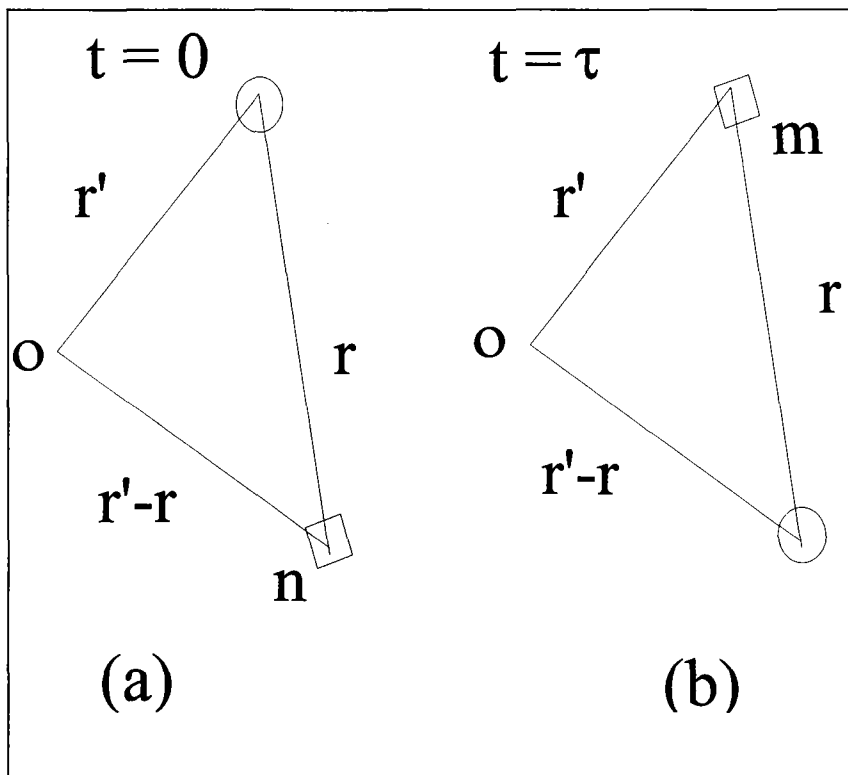


Figure 1.4: Illustration des corrélations prises en compte par les fonctions de van Hove. Les explications sont données dans le texte.

de la quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  et du temps  $t$ . La plus simple de ces fonctions est la fonction de distribution de paires  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t_2)$  qui donne la probabilité de trouver une particule à la position  $\mathbf{r}_2$  au temps  $t_2$  avec une quantité de mouvement  $\mathbf{p}_2$ , sachant qu'une particule occupait la position  $\mathbf{r}_1$  au temps  $t_1$  avec la quantité de mouvement  $\mathbf{p}_1$ .

Définissons ensuite la fonction de distribution de van Hove [1],  $G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, t_2 - t_1)$ , par la relation suivante

$$G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, t_2 - t_1) = \iint f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t_2) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \quad (1.48)$$

Cette fonction est proportionnelle à la probabilité d'avoir une particule à la position  $\mathbf{r}_2$  à l'instant  $t_2$  sachant qu'une particule se trouvait en  $\mathbf{r}_1$  au temps  $t_1$ . Si le système est stationnaire et uniforme, la fonction de van Hove ne dépend que de l'intervalle de temps  $t_2 - t_1 = t$  et de la position relative des particules  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ . Notons que la fonction  $G(\mathbf{r}, t)$  fut introduite initialement pour expliquer les expériences de diffusion inélastique des neutrons. La figure (1.4) montre sur quelles bases elle fut obtenue.

Cette figure représente deux sites à deux instants différents. Sur les deux dessins, l'origine  $O$  et les deux positions repérées par les rayons vecteurs  $\mathbf{r}'$  et  $(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$  sont les mêmes. Mais, sur le dessin (a) valable à l'instant  $t = 0$ , on suppose que le carré, à la position  $(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ , est occupé par la particule  $n$  alors que le cercle, à la position  $\mathbf{r}'$ , peut être ou ne pas être occupé par une particule. La localisation de la particule  $n$  est donnée par le rayon vecteur  $\mathbf{r}_n(0) = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$  et la



formulation mathématique utilisée pour indiquer que la particule  $n$  est située à la position  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$  est

$$\delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r} - \mathbf{r}_n(0)]. \quad (1.49)$$

Dans cet opérateur position,  $\delta$  est le symbole de Dirac. Sur le dessin (b), valable au temps  $t$ , on suppose que le carré, à la position  $\mathbf{r}'$ , est occupé par une particule  $m$  (qui peut être différente de la particule  $n$ ), alors que le cercle, à la position  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ , peut être ou ne pas être occupé par une particule. La localisation de la particule  $m$  est alors donnée par  $\mathbf{r}_m(t) = \mathbf{r}'$  et la présence de la particule  $m$  à la position  $\mathbf{r}'$  est indiquée par

$$\delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m(t)]. \quad (1.50)$$

La combinaison des deux situations se note

$$\delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r} - \mathbf{r}_n(0)].\delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m(t)]. \quad (1.51)$$

Puisque, d'une part, l'origine peut se trouver n'importe où dans le liquide et que, d'autre part, il faut tenir compte de toutes les paires  $(n, m)$  de particules, intégrons sur le volume par rapport à  $\mathbf{r}'$  et prenons la moyenne thermique, ce qui donne

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{nm} \int_V \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r} - \mathbf{r}_n(0)] \cdot \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m(t)] \cdot d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (1.52)$$

Dans l'équation précédente,  $\mathbf{r}_n(0)$  et  $\mathbf{r}_m(t)$  sont des opérateurs de Heisenberg qui doivent commuter si le système est classique, ce qui est le cas pour les liquides considérés dans ce travail. Par conséquent, après intégration,  $G(\mathbf{r}, t)$  peut encore s'écrire

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{nm} \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_m(t)] \right\rangle. \quad (1.53)$$

La fonction  $G(\mathbf{r}, t)$  possède les dimensions d'une densité en nombre, mais elle peut également être considérée comme la probabilité conditionnelle pour que la particule  $m$ , à l'instant  $t$ , se trouve séparée de  $\mathbf{r}$  de la position qu'occupait la particule  $n$  à l'instant initial.

Par ailleurs, on peut vérifier que la fonction  $G(\mathbf{r}, t)$  est une fonction de corrélation au sens défini dans le paragraphe (1.2.1). Pour cela, définissons la densité particulière au point  $\mathbf{r}$  et l'instant  $t$  par la quantité

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t)] \quad (1.54)$$

et calculons sa fonction de corrélation au moyen de la relation (1.9)

$$\langle \rho(\mathbf{r}', 0) \cdot \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rangle = \left\langle \sum_{nm} \frac{1}{V} \int \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_n(0)] \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_m(t)] d\mathbf{r}' \right\rangle. \quad (1.55)$$

Compte tenu que l'origine des positions peut être choisie en tout point du système, on peut sans inconvénient poser  $\mathbf{r}' = 0$  après avoir procédé à l'intégration, de sorte que la fonction de corrélation s'écrit finalement

$$\langle \rho(0, 0) \cdot \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{nm} \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_m(t)] \right\rangle. \quad (1.56)$$

Si on compare la relation précédente avec la relation (1.53), et que l'on utilise la densité particulaire moyenne  $\langle \rho \rangle = \rho = \frac{N}{V}$ , on trouve l'expression qui relie la fonction de van Hove à la fonction d'autocorrélation de la densité particulaire

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho} \langle \rho(0, 0) \rho(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (1.57)$$

Notons que la fonction d'autocorrélation de la densité particulaire est une mesure des fluctuations de densité dans le fluide. Notons également que la fonction de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$  n'est pas rigoureusement une probabilité car elle n'est pas normée à l'unité. En effet, pour des distances ou des intervalles de temps très grands, il n'y a plus de corrélation entre les particules dans le fluide, de sorte qu'il est possible de remplacer, dans la relation (1.57), la moyenne du produit des fonctions par le produit des moyennes, soit

$$\begin{aligned} G(\infty, t) &= G(\mathbf{r}, \infty) = \frac{1}{\rho} \langle \rho(0, 0) \cdot \rho(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &\cong \frac{1}{\rho} \langle \rho(0, 0) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \rho. \end{aligned} \quad (1.58)$$

En suivant van Hove, appelons  $G_s(\mathbf{r}, t)$  la fonction de corrélation qui correspond aux corrélations d'une particule *seule* avec elle-même, et  $G_d(\mathbf{r}, t)$  celle qui correspond aux corrélations entre particules *distinctes*. Nous verrons, dans l'exposé des méthodes de mesure par diffusion inélastique de neutrons, tout l'intérêt qu'il y a à séparer les contributions dues à une particule seule (termes  $n = m$  dans la somme double), de celles qui sont dues à l'ensemble des particules distinctes (termes  $n \neq m$  dans la somme double). Les premières contributions sont relatives aux propriétés individuelles des particules alors que les secondes concernent leurs propriétés collectives. On peut noter, en effet, que, dans la relation (1.53), la sommation sur les indices  $n$  et  $m$  contient le cas où les particules sont identiques ( $n = m$ ). Avec la décomposition de  $G(\mathbf{r}, t)$  suggérée par van Hove, il vient

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (1.59)$$

avec

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_n(t)] \right\rangle \quad (1.60)$$

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n \neq m=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_m(t)] \right\rangle. \quad (1.61)$$

La fonction de corrélation  $G_s(\mathbf{r}, t)$  doit être interprétée comme la probabilité de trouver une particule à la position  $\mathbf{r}$  au temps  $t$  sachant qu'elle se trouvait en  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  à l'instant  $t = 0$ . Quant à la fonction  $G_d(\mathbf{r}, t)$ , elle se réfère à la probabilité conditionnelle de trouver une particule différente au point  $\mathbf{r}$  à l'instant  $t$ .

La signification physique de ces deux fonctions étant connue, cherchons à déterminer leur comportement aux temps courts et aux temps longs, par rapport aux temps de relaxation du

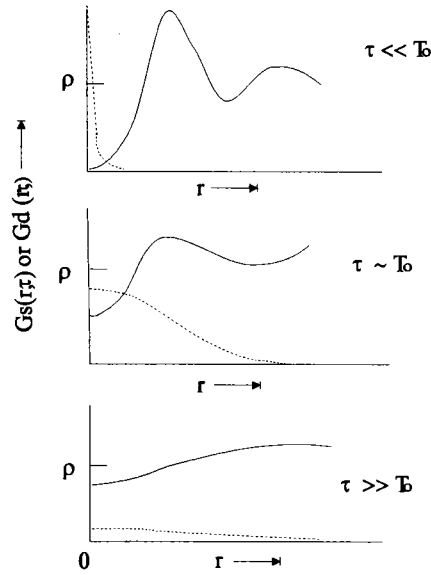


Figure 1.5: Comportement des fonctions de van Hove en fonction du temps.  $G_d(\mathbf{r}, t)$  est représentée en trait plein et  $G_s(\mathbf{r}, t)$  est représentée en pointillés.

système. A  $t = 0$ , les relations (1.60) et (1.61) s'écrivent

$$G_s(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_n(0)] \right\rangle = \delta(\mathbf{r}) \quad (1.62)$$

$$G_d(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n \neq m=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_n(0) - \mathbf{r}_m(0)] \right\rangle = \rho \cdot g(\mathbf{r}). \quad (1.63)$$

En effet, il se trouve que la fonction  $G_d(\mathbf{r}, 0)$  n'est rien d'autre, au facteur  $\rho$  près, que la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  qui décrit l'arrangement des particules autour d'une particule prise comme origine. Pour les grandes valeurs de  $t$ , les relations (1.60) et (1.61) se simplifient également. Si on convient que les corrélations deviennent nulles et qu'on peut remplacer la moyenne des produits des fonctions par le produit des moyennes, on obtient finalement, en s'aidant des relations (1.53) et (1.54),

$$G_s(\mathbf{r}, \infty) = \frac{1}{V} \quad (1.64)$$

$$G_d(\mathbf{r}, \infty) \simeq \rho. \quad (1.65)$$

Des relations précédentes, on déduit immédiatement que les fonctions de van Hove ont la dimension de l'inverse d'un volume. Leur allure générale aux petites et aux grandes valeurs de  $t$  est montrée sur la figure (1.5).

## 1.5 Facteur de structure dynamique

Après avoir défini les fonctions de corrélation de van Hove et après avoir examiné leurs propriétés générales aux temps courts et longs, nous allons poursuivre la discussion en introduisant deux

nouvelles fonctions qui découlent naturellement de  $G(\mathbf{r}, t)$ . La première,  $F(\mathbf{q}, t)$ , est la transformée de Fourier spatiale de  $G(\mathbf{r}, t)$  et s'appelle *fonction de diffusion intermédiaire*. La seconde est la transformée de Fourier temporelle de  $F(\mathbf{q}, t)$  et s'appelle fonction de diffusion ou *facteur de structure dynamique*. Elle se note  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Comme nous le verrons, cette fonction est liée directement à la diffusion inélastique des neutrons dans les fluides et donne la probabilité qu'il se produise un transfert de quantité de mouvement  $\hbar\mathbf{q}$  et un transfert d'énergie  $\hbar\omega$  entre les neutrons et le fluide. Dans cette section, nous allons passer en revue les propriétés essentielles des fonctions de diffusion après avoir précisé le vocabulaire en usage.

### 1.5.1 La fonction de diffusion intermédiaire

Certains auteurs définissent la fonction de diffusion intermédiaire par la transformée de Fourier de la fonction  $[G(\mathbf{r}, t) - \rho]$ . D'autres la définissent par la transformée de Fourier de  $G(\mathbf{r}, t)$ . C'est cette dernière définition que nous adopterons ici, soit

$$F(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot G(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{r}. \quad (1.66)$$

En utilisant la relation (1.53), nous trouvons immédiatement

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{nm} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_n(0)) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_m(t)) \right\rangle = \frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{q}, 0) \rho(\mathbf{q}, t) \rangle \quad (1.67)$$

avec

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot \sum_{n=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t)] \cdot d\mathbf{r} = \sum_{n=1}^N \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_n(t)]. \quad (1.68)$$

En effet, la transformée de Fourier de la quantité  $\rho(\mathbf{r}, t)$  (équation 1.54) est l'opérateur densité  $\rho(\mathbf{q}, t)$  et la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  est égale, au facteur  $\frac{1}{N}$  près, à la fonction de corrélation de l'opérateur densité  $\langle \rho(-\mathbf{q}, 0) \rho(\mathbf{q}, t) \rangle$  qui est une mesure des fluctuations de densité de vecteurs d'onde opposés. Nous verrons que, dans la pratique, l'amortissement de  $F(\mathbf{q}, t)$  au cours du temps est déterminé par le temps de vie des modes propres de vibration de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  dans le système.

Compte tenu de l'équation (1.53), on voit immédiatement que la fonction de diffusion en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  est

$$F(\mathbf{0}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{r} = N. \quad (1.69)$$

Comme  $G(\mathbf{r}, t)$ , la fonction  $F(\mathbf{q}, t)$  peut être séparée en deux parties,  $F_s(\mathbf{q}, t)$  et  $F_d(\mathbf{q}, t)$ , qui s'écrivent à l'aide de la relation (1.67)

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot G_s(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{r} = \langle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_n(0)) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_n(t)) \rangle \quad (1.70)$$

$$F_d(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot G_d(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n \neq m=1} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_n(0)) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_m(t)) \right\rangle. \quad (1.71)$$

Au temps  $t = 0$ , ces formules se transforment, après substitution des relations (1.62) et (1.63), en

$$F_s(\mathbf{q}, 0) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot \delta(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = 1 \quad (1.72)$$

$$F_d(\mathbf{q}, 0) = \rho \cdot \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}. \quad (1.73)$$

Notons que la fonction de corrélation de paire  $g(\mathbf{r})$  oscille autour de l'unité lorsque la distance s'accroît, de sorte que l'intégrale  $F_d(\mathbf{q}, 0)$  est divergente. Après avoir extrait la singularité qui se trouve dans  $F_d(\mathbf{q}, 0)$ , on peut recombinaison la fonction de diffusion intermédiaire pour  $t = 0$  sous la forme

$$F(\mathbf{q}, 0) = 1 + \rho \cdot \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot [g(\mathbf{r}) - 1] \cdot d\mathbf{r} + (2\pi)^3 \rho \cdot \delta(\mathbf{q}). \quad (1.74)$$

Si on exclut la singularité en  $\mathbf{q} = 0$ , on constate que la fonction de diffusion intermédiaire, pour  $t = 0$ , correspond au facteur de structure statique  $S(\mathbf{q})$ , soit

$$F(\mathbf{q}, 0) = 1 + \rho \cdot \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot [g(\mathbf{r}) - 1] \cdot d\mathbf{r} = S(\mathbf{q}). \quad (1.75)$$

Le facteur de structure statique  $S(\mathbf{q})$  est une grandeur directement mesurable par diffusion de neutrons et qui caractérise l'ordre à courte distance dans les fluides denses. Contrairement aux fonctions de van Hove, les fonctions de diffusion intermédiaires sont sans dimension.

### 1.5.2 Le facteur de structure dynamique

Définissons maintenant le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  comme la transformée de Fourier temporelle de  $F(\mathbf{q}, t)$ , soit

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \exp(-i\omega t) \cdot F(\mathbf{q}, t) \cdot dt. \quad (1.76)$$

La transformée inverse est

$$F(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\omega t) \cdot S(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\omega. \quad (1.77)$$

Du fait que la fonction intermédiaire est sans dimension, il s'ensuit que le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  a la dimension d'un temps. Nous verrons que la grandeur  $S(\mathbf{q}, \omega)$  se mesure directement et qu'elle est proportionnelle à la section efficace différentielle de diffusion de neutrons. On peut également l'écrire en terme de fonction de van Hove ou de fonction de corrélation de l'opérateur densité (équation 1.67)

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)] \cdot G(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{r} \cdot dt. \quad (1.78)$$

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \exp(-i\omega t) \cdot \frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{q}, 0) \rho(\mathbf{q}, t) \rangle \cdot dt. \quad (1.79)$$

La relation (1.79) a déjà été mentionnée dans l'exposé de la théorie de la réponse linéaire (équation 1.46) comme forme générale de l'expression reliant une fonction de corrélation à sa densité spectrale ou au coefficient de transport qui lui est associé. En référence à cette théorie, on s'aperçoit que  $F(\mathbf{q}, t)$  est la fonction de corrélation  $\frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{q}, 0) \rho(\mathbf{q}, t) \rangle$  de l'opérateur densité et

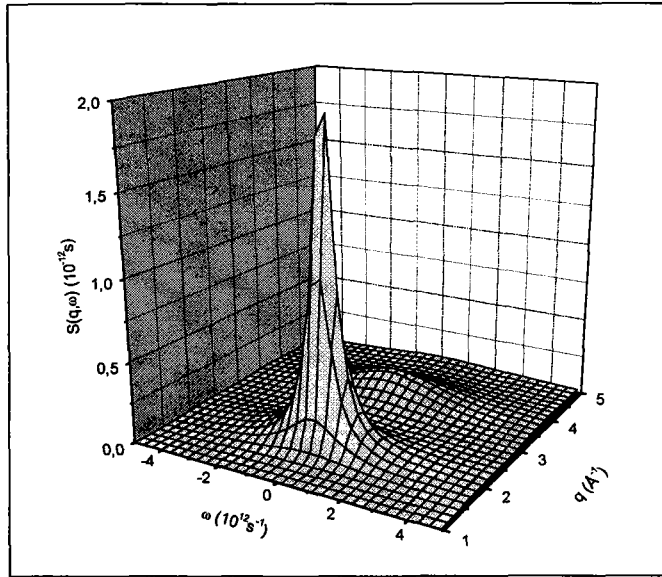


Figure 1.6: Allure du facteur de structure dynamique d'un liquide simple. Les pics signalent la présence d'excitations collectives apparaissent dans la zone  $q \rightarrow 0$ ,  $\omega \rightarrow 0$  et sont trop petits par rapport aux autres pics visibles ici pour apparaître sur cette figure

que  $S(\mathbf{q}, \omega)$  en est la densité spectrale. Donc,  $S(\mathbf{q}, \omega)$  fournit le spectre de fréquences des corrélations entre les fluctuations de densité de vecteurs d'onde donnés ; il faut s'attendre à ce que les modes propres du fluide apparaissent dans  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sous la forme de pics plus ou moins nets pour les valeurs des fréquences propres. Une représentation du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  d'un liquide simple obtenue par le modèle viscoélastique a été donnée sur la figure (1.6).

Des relations (1.77) et (1.74), on tire une relation importante, pour  $t = 0$ ,

$$F(\mathbf{q}, 0) = \int S(\mathbf{q}, \omega).d\omega = S(\mathbf{q}). \quad (1.80)$$

De même, on fait correspondre à  $F_s(\mathbf{q}, t)$  un facteur de structure dynamique  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  qui, pour  $t = 0$ , conduit immédiatement (équation 1.72) à la règle de somme

$$F_s(\mathbf{q}, 0) = \int S_s(\mathbf{q}, \omega).d\omega = 1. \quad (1.81)$$

## 1.6 Propriétés du facteur de structure dynamique

### 1.6.1 Quelques distinctions de nature expérimentale

Il ressort de l'exposé précédent que les fonctions de corrélation de van Hove contiennent tous les renseignements sur la structure dynamique des fluides denses et qu'elles sont capables de décrire en détail les expériences qui permettent d'étudier les propriétés dynamiques des particules. Elles sont indépendantes des propriétés du rayonnement propre à une expérience spécifique, mais elles ne sont pas également accessibles par toutes les techniques de diffusion utilisées (infrarouge, rayons X, neutrons...). En effet, la spectroscopie infrarouge ne permet d'extraire que

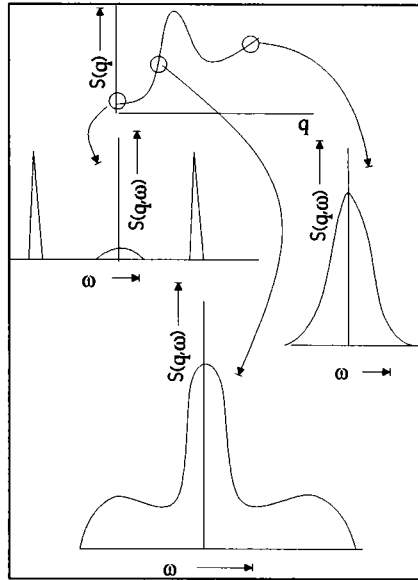


Figure 1.7: Allure du facteur de structure dynamique selon la plage de vecteur de transfert considérée.

$G_s(\mathbf{r}, t)$ , alors que la diffusion de rayons  $X$  ne permet de mesurer que  $G(\mathbf{r}, t)$  à cause des interférences qui se produisent entre les ondes diffusées. La diffusion de neutrons inélastiques est la seule expérience qui, lorsqu'on dispose de neutrons polarisés, fournisse simultanément les deux fonctions de corrélation  $G_s(\mathbf{r}, t)$  et  $G_d(\mathbf{r}, t)$ .

Par ailleurs, toutes les techniques de diffusion ne donnent pas accès à des régions de l'espace  $(\mathbf{r}, t)$  ou  $(\mathbf{q}, \omega)$  identiques. Par exemple, la spectrométrie en lumière visible fournit une bonne résolution de  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , mais ne permet d'explorer que le domaine des petites valeurs de  $\mathbf{q}$  et de  $\omega$ , délimité par  $\mathbf{q} \sim 10^{-3} \text{Å}^{-1}$  et  $\omega \sim 10^{10} \text{s}^{-1}$ . En revanche, les expériences de neutrons, bien que difficiles à réaliser avec une grande précision, offrent un moyen unique de mesurer  $S(\mathbf{q}, \omega)$  au delà de  $\mathbf{q} \sim 1 \text{Å}^{-1}$  et  $\omega \sim 10^{12} \text{s}^{-1}$  ; c'est précisément le domaine représenté sur la figure (1.6). En pratique, il est rare que les spectromètres permettent d'explorer un domaine d'espace  $(\mathbf{q}, \omega)$  suffisamment important et avec une précision suffisante pour que l'on puisse accéder à  $G(\mathbf{r}, t)$  avec une grande fiabilité. C'est pourquoi, le jeu consiste à attaquer le problème par ses deux extrémités, en mesurant par des expériences de diffusion  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sur le domaine accessible et en construisant des modèles dont les prédictions peuvent être confrontées aux résultats expérimentaux fragmentaires.

Pour comparer les résultats expérimentaux et théoriques, il est utile de savoir que le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est toujours une fonction réelle, que ce soit pour des systèmes classiques ou quantiques, mais qu'il n'est une fonction paire de  $\omega$  que pour les systèmes purement classiques. La figure (1.7) montre quelques formes indicatives de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  pour différentes valeurs de  $\mathbf{q}$ , les échelles n'étant pas respectées. En pratique, le facteur de structure dynamique mesuré présente toujours une asymétrie plus ou moins importante car un liquide réel n'est jamais tout à fait classique. C'est pourquoi il est d'usage de définir un facteur de structure dynamique symétrisé,  $S_{sym}(\mathbf{q}, \omega)$ , auquel correspond une fonction de van Hove,  $G_{sym}(\mathbf{r}, t)$ , réelle et paire.

Cette fonction symétrisée est particulièrement utile lorsqu'on veut étudier les systèmes quantiques par simulation, car, les calculs ne pouvant être réalisés que sur des systèmes classiques, une correction classique doit être apportée aux résultats expérimentaux avant que la comparaison entre expérience et théorie ne soit effectuée.

Il existe plusieurs possibilités pour définir  $S_{sym}(\mathbf{q}, \omega)$ . La plus courante consiste à adopter, pour  $S_{sym}(\mathbf{q}, \omega)$ , la partie paire en  $\omega$  de  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , soit

$$S_{sym}(\mathbf{q}, \omega) = \mathcal{P}S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{S(\mathbf{q}, \omega) + S(\mathbf{q}, -\omega)}{2}. \quad (1.82)$$

Etant donné que la densité spectrale  $C_{AA}(\mathbf{q}, \omega)$  se confond purement et simplement avec le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  (équation 1.47), on peut écrire directement  $\mathcal{P}S(\mathbf{q}, \omega)$  en utilisant la relation (1.39) qui relève du même principe de symétrisation, soit

$$S_{sym}(\mathbf{q}, \omega) = \mathcal{P}S(\mathbf{q}, \omega) = \left[ 1 + \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right]^{-1} S(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.83)$$

Une autre possibilité ayant souvent cours chez les neutroniciens consiste à définir  $S_{sym}(\mathbf{q}, \omega)$  non par la moyenne arithmétique des facteurs de structure dynamique quantiques d'arguments opposés, mais par leur moyenne géométrique. Ceci revient à adopter pour  $S_{sym}$

$$S_{sym}(\mathbf{q}, \omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right).S(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.84)$$

La fonction de corrélation  $G_{sym}(\mathbf{r}, t)$  associée à cette fonction symétrisée est

$$\begin{aligned} G_{sym}(\mathbf{r}, t) &= (2\pi)^{-3} \iint \exp[i(\omega t - \mathbf{q}\mathbf{r})] \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \cdot S(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\mathbf{q} \cdot d\omega \\ &= (2\pi)^{-3} \iint \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \exp\left[i\omega\left(t + \frac{i\hbar}{2k_B T}\right)\right] \cdot S(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\mathbf{q} \cdot d\omega \\ &= G\left[\mathbf{r}, t + \frac{i\hbar}{2k_B T}\right]. \end{aligned} \quad (1.85)$$

Inversement, on peut exprimer la fonction de corrélation quantique  $G(\mathbf{r}, t)$  par rapport à la fonction de corrélation classique  $G_{sym}(\mathbf{r}, t)$  sous la forme

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= G\left[\mathbf{r}, t + \frac{i\hbar}{2k_B T} - \frac{i\hbar}{2k_B T}\right] \\ &= G_{sym}\left(\mathbf{r}, t - \frac{i\hbar}{2k_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.86)$$

de sorte que, si on dispose d'un modèle classique, on peut tirer la fonction  $G$  semi-quantique recherchée en calculant  $G_{sym}$  du modèle pour la valeur  $(t - \frac{i\hbar}{2k_B T})$ . Contrairement à la relation (1.43) donnant la limite de validité des systèmes quantiques et classiques, cette relation est exacte. Il faut cependant noter que les deux modes de symétrisation de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  ne donnent des corrections semi-quantiques valables qu'au premier ordre en  $\hbar$ .



### 1.6.2 Moments d'ordre 2 et 4 des facteurs de structure dynamique

En statistique mathématique, on montre qu'une fonction aléatoire peut être définie par ses moments et que la détermination est d'autant meilleure que le nombre de moments connus est grand. Dans l'étude des propriétés dynamiques des fluides, il est fréquent de calculer les moments du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , ceux-ci pouvant être normés ou non. Afin qu'aucune confusion ne soit faite, indiquons qu'il ne sera fait état ici que des moments normés

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\omega}. \quad (1.87)$$

On notera en passant que dans le cas du facteur de structure correspondant au mouvement individuel des particules,  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ , et compte tenu de la relation (1.81), il n'y a pas de différence entre les moments normés et ceux qui ne le sont pas, soit

$$\langle \omega_s^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S_s(\mathbf{q}, \omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} S_s(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S_s(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\omega. \quad (1.88)$$

On peut vérifier facilement avec la relation (1.77) que le moment d'ordre 2 de  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  est défini par

$$\langle \omega_s^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \cdot S_s(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\omega = -\left. \frac{\partial^2 F_s(\mathbf{q}, t)}{\partial t^2} \right)_{t=0} \quad (1.89)$$

et que son moment d'ordre 4 est

$$\langle \omega_s^4 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^4 \cdot S_s(\mathbf{q}, \omega) \cdot d\omega = \left. \frac{\partial^4 F_s(\mathbf{q}, t)}{\partial t^4} \right)_{t=0}. \quad (1.90)$$

Pour évaluer les dérivées seconde et quatrième de  $F_s(\mathbf{q}, t)$  par rapport à  $t$ , il est judicieux de développer la relation (1.70) aux petites valeurs de  $t$ . Si on note  $x_1(t)$ , la composante de  $\mathbf{r}_1(t)$  suivant  $\mathbf{q}$ , son développement limité est

$$x_1(t) = x_1(0) + t\dot{x}_1(0) + \frac{1}{2!}t^2\ddot{x}_1(0) + \dots \quad (1.91)$$

et l'expression de  $F_s(\mathbf{q}, t)$  s'écrit

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \left\langle \exp [iqt\dot{x}_1(0)] \exp \left[ iqt^2 \frac{\ddot{x}_1(0)}{2!} \right] \dots \right\rangle \quad (1.92)$$

Après avoir développé les exponentielles au voisinage de  $t = 0$ , il est clair que le terme en  $t^2$  de  $F_s(\mathbf{q}, t)$  est égal à

$$\frac{igt^2}{2!} \langle \ddot{x}_1(0) \rangle - \frac{q^2 t^2}{2!} \langle \{\dot{x}_1(0)\}^2 \rangle. \quad (1.93)$$

Si le système est isotrope, la valeur moyenne du premier terme est nulle et la dérivée seconde de  $F_s(\mathbf{q}, t)$  par rapport à  $t$  s'écrit alors

$$\left. \frac{\partial^2 F_s(k, t)}{\partial t^2} \right)_{t=0} = -q^2 \langle \{\dot{x}_1(0)\}^2 \rangle. \quad (1.94)$$

En tenant compte du principe d'équipartition de l'énergie, soit  $\frac{1}{2}m \langle \{\dot{x}_1(0)\}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$ , on aboutit au moment d'ordre 2, qui constitue une règle de somme

$$\langle \omega_s^2 \rangle = - \left. \frac{\partial^2 F_s(k, t)}{\partial t^2} \right|_{t=0} = q^2 \frac{k_B T}{m}. \quad (1.95)$$

Pour les fluides classiques, de Gennes [7] a montré que le moment d'ordre 4 s'exprime en fonction du potentiel de paire  $u(r)$  et de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ . Il aboutit alors à

$$\langle \omega_s^4 \rangle = \langle \omega_s^2 \rangle \cdot \left( \frac{3q^2 k_B T}{m} + \Omega_0^2 \right)$$

avec

$$\Omega_0^2 = \frac{4\pi\rho}{3m} \int_0^\infty r^2 \cdot g(r) \left[ \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right] \cdot dr. \quad (1.96)$$

Sans qu'il n'en soit donné aucune justification, indiquons que les moments d'ordre 2 et 4 de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  ont pour expression

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{q^2 k_B T}{m S(q)} = \omega_0^2 \quad (1.97)$$

$$\langle \omega^4 \rangle = \omega_0^2 \cdot \omega_l^2 \quad (1.98)$$

où  $\omega_l^2$  qui sera utilisé avec  $\omega_0^2$  au chapitre 2 dans le cadre du modèle viscoélastique a pour expression

$$\omega_l^2 = \frac{3q^2 k_B T}{m} + \Omega_0^2 - \Omega_k^2 \quad (1.99)$$

avec

$$\begin{aligned} \Omega_k^2 &= \frac{\rho}{m} \int \frac{\partial^2 u(\mathbf{r})}{\partial z^2} g(\mathbf{r}) \cos(qz) d\mathbf{r} \\ &= \frac{4\pi\rho}{m} \int r^2 g(r) \left[ \frac{d^2 u(r)}{dr^2} \left( \frac{\sin qr}{qr} + \frac{2 \cos qr}{(qr)^2} - \frac{2 \sin qr}{(qr)^3} \right) - \frac{2}{r} \frac{du(r)}{dr} \left( \frac{\cos qr}{(qr)^2} - \frac{\sin qr}{(qr)^3} \right) \right] dr. \end{aligned}$$

## 1.7 Mesure de $G(\mathbf{r}, t)$ par diffusion de neutrons

Alors que, pour mesurer la structure atomique de la matière condensée, on doit utiliser un rayonnement de longueur d'onde comparable à la distance interatomique ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ), pour accéder au comportement dynamique des liquides, le rayonnement doit en plus avoir une fréquence comparable à la fréquence de vibration des atomes qui est de l'ordre de  $10^{13} s^{-1}$  pour la plupart des fluides denses. Seules les expériences de diffraction de neutrons lents sont capables de fournir simultanément des indications sur la structure microscopique et sur le comportement dynamique. En effet, les neutrons ont une énergie de l'ordre de 20 meV, soit une fréquence  $\nu (= E/h)$  d'environ  $10^{13} s^{-1}$  et une longueur d'onde  $\lambda (= h/\sqrt{2mE})$  de l'ordre de la distance interatomique ( $m = 1,68 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  est la masse d'un neutron). Par contre les rayons X ont une longueur d'onde qui permet de mesurer la structure atomique, mais une fréquence trop éloignée de la fréquence de vibration des atomes pour extraire les renseignements sur le comportement dynamique ; c'est juste à l'opposé de ce qu'on peut attendre du rayonnement infrarouge.

Dans une expérience de diffusion de neutrons, l'interaction neutron-noyau est quasi ponctuelle. C'est pourquoi le potentiel d'interaction est habituellement représenté par le potentiel de Fermi

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.100)$$

et l'onde associée à un neutron est l'onde plane  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ . Lorsque le module du vecteur d'onde  $\mathbf{k}'$  du neutron diffusé est égal à celui du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  du neutron incident, la diffusion est dite élastique ; c'est précisément cette expérience qui est à l'origine de la mesure du facteur de structure statique  $S(\mathbf{q})$ . Quand les modules des vecteurs d'onde diffusé et incident sont différents, les noyaux échangent de l'énergie avec les neutrons, la diffusion est dite inélastique et permet de mesurer le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$ .

La théorie de la diffusion de neutrons est bien décrite dans de nombreux ouvrages. On peut s'inspirer par exemple de ceux d'Egelstaff [8] et Marshal et Lovesey [9] pour avoir plus de détails. Décrivons dans les grandes lignes une collision neutron-noyau. Selon la théorie des transitions quantiques, on montre que la section efficace différentielle de diffusion est proportionnelle :

- au carré du module des éléments de matrice du potentiel neutron-noyau

$$\left| \left\langle \varphi_i \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \left| \sum_l \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \right| \varphi_f \cdot \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{r}) \right\rangle \right|^2 \quad (1.101)$$

où  $b$  est la longueur de diffusion, caractéristique du noyau, qui peut différer d'un noyau à l'autre lorsqu'ils ont des spins différents ou correspondent à des isotopes différents,

- à la fonction  $\delta(E_i - E_f - \hbar\omega)$  qui assure la conservation d'énergie durant la collision,
- à la probabilité  $p_i = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}_i)}{Q}$  que l'état initial soit occupé,
- au rapport des vitesses du neutron après et avant la collision  $k'/k$ .

Si on note le moment de transfert

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (1.102)$$

et la variation d'énergie d'un neutron au cours de la diffusion

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}'^2 - \mathbf{k}^2), \quad (1.103)$$

la section efficace différentielle de diffusion par unité d'angle solide et par unité d'énergie se réduit, après quelques transformations mathématiques, à

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{1}{2\pi\hbar} b^2 \int \exp(-i\omega t) \cdot \sum_{l,p} \langle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(0)) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_p(t)) \rangle dt. \quad (1.104)$$

Compte tenu de la relation (1.67), l'expression précédente peut également s'écrire au moyen de la fonction de diffusion intermédiaire

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{1}{2\pi\hbar} b^2 N \int \exp(-i\omega t) \cdot F(\mathbf{q}, t) dt, \quad (1.105)$$

ou encore en fonction du facteur de structure dynamique

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{1}{\hbar} b^2 \cdot N \cdot S(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.106)$$

où  $N$  est le nombre de particules dans le volume de diffusion.

Pour bien comprendre le rôle joué par la longueur de diffusion  $b$  dans la diffusion de neutrons, on doit considérer qu'elle est constituée de deux termes,  $\langle b \rangle$  et  $\Delta b$ , soit

$$b = \langle b \rangle + \Delta b \quad (1.107)$$

où  $\langle b \rangle$  est la longueur de diffusion moyenne d'une espèce chimiquement identique, isotopiquement pure et de spin nul, et  $\Delta b$  est la déviation par rapport à cette valeur moyenne qui est due aux effets de mélange isotopique et de spin. Cette décomposition implique que l'intensité diffusée est aussi constituée de deux termes :

- $\langle b \rangle^2$ , causé par les interférences entre noyaux identiques, qui donne lieu à la *diffusion cohérente*,
- $\langle \Delta b^2 \rangle = \langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$ , donnant naissance à un processus de *diffusion incohérente* caractérisé par l'absence d'interférence entre les ondes diffusées.

Pour écrire la section efficace différentielle de diffusion, il est nécessaire de tenir compte de la diffusion incohérente dans la relation (1.104) en y substituant l'expression

$$\left\langle \sum_{l,p} b_l \cdot b_p \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(0)) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_p(t)) \right\rangle. \quad (1.108)$$

En supposant que les espèces diffusantes sont réparties aléatoirement, elle se réduit, après quelques manipulations, à

$$\langle b^2 \rangle \left\langle \sum_{l=1}^N \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(0)) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(t)) \right\rangle + \langle b \rangle^2 \left\langle \sum_{l \neq p} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(0)) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_p(t)) \right\rangle. \quad (1.109)$$

Cette expression qui peut encore s'écrire avec la relation (1.70) sous la forme

$$\left[ \langle \Delta b^2 \rangle + \langle b \rangle^2 \right] \cdot F_s(\mathbf{q}, t) + \langle b \rangle^2 \cdot F_d(\mathbf{q}, t) \quad (1.110)$$

n'est pas la plus judicieuse. On préfère un arrangement des termes qui conduit au résultat suivant

$$\langle \Delta b^2 \rangle \left\langle \sum_{l=1}^N \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(0)) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(t)) \right\rangle + \langle b \rangle^2 \left\langle \sum_{l,p} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l(0)) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_p(t)) \right\rangle, \quad (1.111)$$

c'est-à-dire à une forme qui sépare correctement la diffusion incohérente de la diffusion cohérente, soit

$$\langle \Delta b^2 \rangle \cdot F_s(\mathbf{q}, t) + \langle b \rangle^2 \cdot F(\mathbf{q}, t). \quad (1.112)$$

En définitive, l'expression de la section efficace différentielle de diffusion (1.106) la plus appropriée est

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{d^2\sigma_{coh}}{d\Omega dE} + \frac{d^2\sigma_{incoh}}{d\Omega dE} \quad (1.113)$$

avec

$$\frac{d^2\sigma_{coh}}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{N}{\hbar} \cdot \langle b \rangle^2 \cdot S(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.114)$$

$$\frac{d^2\sigma_{incoh}}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{N}{\hbar} \left[ \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right] \cdot S_s(\mathbf{q}, \omega). \quad (1.115)$$

Nous constatons que la diffusion cohérente est liée au facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , encore appelé facteur de structure cohérent, alors que la diffusion incohérente l'est à  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ , le facteur de structure incohérent. En pratique,  $\langle b \rangle^2$  et  $\langle \Delta b^2 \rangle$  sont deux quantités connues expérimentalement. Certains éléments sont des diffuseurs complètement cohérents comme le carbone, l'oxygène et l'argon 36. D'autres ont des effets de spin tellement importants, comme l'hydrogène, qu'ils sont presque totalement incohérents. Ceci explique, pour ces derniers, la facilité d'extraire la fonction de corrélation  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , donc d'observer les mouvements individuels des diffuseurs et non leurs mouvements collectifs. Mais, en principe, il est possible d'obtenir  $S(\mathbf{q}, \omega)$  et  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  par deux expériences séparées, lorsque l'élément a plusieurs isotopes ; la première expérience est faite sur un isotope et la seconde est faite sur une combinaison d'isotopes choisis pour maximiser la diffusion incohérente.

## 1.8 Modèles du facteur de structure dynamique incohérent

En pratique, il est plus difficile d'accéder à  $G(\mathbf{r}, t)$  qu'à  $G_s(\mathbf{r}, t)$ . C'est pourquoi, de gros efforts ont été entrepris pour prédire théoriquement  $G(\mathbf{r}, t)$  au moyen de  $G_s(\mathbf{r}, t)$ . Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques modèles qui permettent de calculer  $G_s(\mathbf{r}, t)$  ou  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ , ainsi qu'une relation approximative très utile reliant  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  à  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Il est important de noter que ces modèles ne sont valables que dans des conditions particulières et pour des domaines des espaces  $(\mathbf{r}, t)$  ou  $(\mathbf{q}, \omega)$  clairement déterminés.

### 1.8.1 Modèle du gaz parfait

Pour calculer  $G_s(\mathbf{r}, t)$  ou  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ , il est nécessaire de spécifier à la fois les comportements cinématique et statistique des atomes dans le système. En première approximation, on peut imaginer qu'un fluide réel se comporte comme un ensemble de particules libres dans un processus de diffusion à forts vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  et transfert d'énergie  $\omega$ , c'est-à-dire dans la limite de faibles distances et des temps courts. Du point de vue cinématique, il n'est pas déraisonnable, dans ces conditions, de poser  $\mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}_1(0) + \mathbf{v}_1 t$  dans l'expression de la fonction de diffusion intermédiaire (relation 1.70)

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \langle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_1(0)) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_1(t)) \rangle = \langle \exp(i\mathbf{q}\mathbf{v}_1 t) \rangle. \quad (1.116)$$

Quant au comportement statistique du système qui se présente comme un gaz parfait, il peut être décrit par la distribution de Maxwell-Boltzmann pour laquelle la probabilité qu'une particule

possède une vitesse  $\mathbf{v}$  est proportionnelle à  $\exp(-v^2/v_0^2)$ , où  $v_0^2 = \frac{2k_B T}{m}$  correspond au carré de la vitesse la plus probable. Par conséquent, la moyenne thermique de la fonction de diffusion intermédiaire se calcule sous la forme suivante

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{q}, t) &= \langle \exp(i\mathbf{q}\mathbf{v}_1 t) \rangle \\ &= \frac{\int \exp(-v_1^2 m/2k_B T) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{v}_1 t) \cdot d\mathbf{v}_1}{\int \exp(-v_1^2 m/2k_B T) \cdot d\mathbf{v}_1} \\ &= \exp\left(-q^2 t^2 \frac{k_B T}{2m}\right). \end{aligned} \quad (1.117)$$

Le facteur de structure dynamique  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  s'en déduit immédiatement

$$\begin{aligned} S_s(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int \exp(i\omega t) \cdot F_s(\mathbf{q}, t) \cdot dt \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi q^2 k_B T}} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2q^2 k_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.118)$$

de même que la fonction de van Hove

$$\begin{aligned} G_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot F_s(\mathbf{q}, t) \cdot d\mathbf{q} \\ &= \frac{1}{\left(4\pi t^2 \frac{k_B T}{2m}\right)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4t^2 \frac{k_B T}{2m}}\right). \end{aligned} \quad (1.119)$$

De ces résultats, il ressort qu'aux *temps courts* et aux *faibles distances*, le mouvement initial d'une particule placée à l'origine s'effectue librement comme dans le gaz parfait. Cette région de l'espace est dominée par le comportement de la fonction  $\delta(r)$  de la fonction de corrélation de van Hove (relation 1.62). Par conséquent, le modèle du gaz parfait s'applique aux fluides denses pour les grandes valeurs de  $\mathbf{q}$  et de  $\omega$ . En observant l'expression de  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$ , on doit noter la symétrie évidente en  $\omega$  qui rappelle que l'expression est de nature classique. Il faut pourtant souligner que des corrections quantiques peuvent apparaître dans la région des fortes valeurs de  $\mathbf{q}$ .

De plus, dans le gaz parfait il n'y a pas de corrélation entre les positions, ni entre les vitesses, de particules différentes de sorte que  $G_d(\mathbf{r}, t) = 0$  et que  $S(\mathbf{q}, \omega) = S_s(\mathbf{q}, \omega)$ .

### 1.8.2 Relation approximative de Vineyard

La fonction de diffusion intermédiaire (équation 1.67) peut s'écrire sous la forme suivante

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}, t) &= F_s(\mathbf{q}, t) + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(0)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \rangle \\ &= F_s(\mathbf{q}, t) + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0)\}] \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(0)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \rangle. \end{aligned} \quad (1.120)$$

Si on approxime la moyenne thermique dans l'équation ci-dessus par le produit de deux moyennes thermiques, on peut écrire  $F(\mathbf{q}, t)$  sous la forme

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{q}, t) &\simeq F_s(\mathbf{q}, t) + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0)\}] \rangle \langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(0)] \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)] \rangle \\
 &= F_s(\mathbf{q}, t) + F_d(\mathbf{q}, 0) \cdot F_s(\mathbf{q}, t) \\
 &= F_s(\mathbf{q}, t) + [F(\mathbf{q}, 0) - 1] \cdot F_s(\mathbf{q}, t) \\
 &= F_s(\mathbf{q}, t) \cdot [F(\mathbf{q}, 0)] \\
 &= S(\mathbf{q}) \cdot F_s(\mathbf{q}, t)
 \end{aligned} \tag{1.121}$$

ou bien, en prenant la transformée de Fourier temporelle,

$$S(\mathbf{q}, \omega) \simeq S(\mathbf{q}) \cdot S_s(\mathbf{q}, \omega). \tag{1.122}$$

Cette approximation, proposée par Vineyard [10], est plus précise que celle du gaz parfait. Elle est équivalente à l'intégrale de convolution suivante entre  $G(\mathbf{r}, t)$  et  $G_s(\mathbf{r}, t)$

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + \rho \int g(r') \cdot G_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \cdot d\mathbf{r}'. \tag{1.123}$$

Elle suppose ainsi que le mouvement d'un atome, initialement à une distance  $\mathbf{r}'$  d'un atome situé à l'origine, n'est pas affecté par la présence de cet atome. L'approximation de Vineyard est la manière la plus simple, après celle du gaz parfait, de relier  $S(\mathbf{q}, \omega)$  à  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  par le facteur de structure statique du liquide. Signalons que pour améliorer la précision de l'approximation, Sköld [11] a proposé empiriquement de remplacer le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  par  $\frac{\mathbf{q}}{\sqrt{S(\mathbf{q})}}$  dans  $F_s(\mathbf{q}, t)$ , soit

$$F(\mathbf{q}, t) = S(\mathbf{q}) \cdot F_s\left(\frac{\mathbf{q}}{\sqrt{S(\mathbf{q})}}, t\right). \tag{1.124}$$

### 1.8.3 Modèle de diffusion

Dans ce modèle, on admet que le système doit être considéré comme un continuum macroscopique, c'est-à-dire que la structure microscopique de  $G(\mathbf{r}, t)$  puisse être négligée. Or, c'est précisément dans la région des grandes valeurs de  $\mathbf{r}$  et de  $t$  que la fonction de corrélation de van Hove perd sa structure. En effet, d'après la relation (1.58), on a

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty \\ t \rightarrow \infty}} G(\mathbf{r}, t) = \rho. \tag{1.125}$$

Par conséquent, à l'opposé du modèle du gaz parfait, le modèle de diffusion s'applique à la région des grandes valeurs de  $\mathbf{r}$  et  $t$ , donc aux petites valeurs de  $\mathbf{q}$  et  $\omega$ . L'avantage de ce modèle est double car il fournit simultanément une expression du facteur de structure dynamique  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  aux petites valeurs de  $\mathbf{q}$  et de  $\omega$  et il permet de démontrer la relation (1.1) qui relie le coefficient de diffusion à la fonction d'autocorrélation des vitesses.

Dans la démonstration directe de Helfand [12] que nous allons reproduire ici, on suppose que le comportement diffusif d'un fluide permettant de suivre les méandres d'une particule

dans le système est fourni par l'équation de diffusion à laquelle est supposée obéir la fonction de corrélation de van Hove  $G_s(\mathbf{r}, t)$ . L'application de la loi de Fick stipule que le laplacien de la fonction de corrélation  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , donc des fluctuations de concentration, est proportionnel à la vitesse de variation de  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , le coefficient de proportionnalité étant le coefficient de diffusion  $D$ . Ecrivons l'équation de diffusion dans le cas de la diffusion isotrope

$$\frac{\partial G_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t) \quad (1.126)$$

avec la condition initiale

$$G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}). \quad (1.127)$$

Il est plus facile de résoudre cette équation aux dérivées partielles dans l'espace réciproque avec la transformée de Fourier spatiale de  $G_s(\mathbf{r}, t)$  qui n'est rien d'autre que la fonction de diffusion intermédiaire

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot G_s(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{r} \quad (1.128)$$

et pour laquelle  $F_s(\mathbf{q}, 0) = 1$ . Puisque la transformée de Fourier de la relation (1.126) est

$$\frac{\partial F_s(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -q^2 \cdot D \cdot F_s(\mathbf{q}, t), \quad (1.129)$$

on obtient immédiatement la solution

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \exp(-q^2 \cdot D \cdot t). \quad (1.130)$$

Par conséquent, la fonction de van Hove devient

$$\begin{aligned} G_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot F_s(\mathbf{q}, t) \cdot d\mathbf{q} \\ &= \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \end{aligned} \quad (1.131)$$

et le facteur de structure dynamique

$$\begin{aligned} S_s(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int \exp(i\omega t) \cdot F_s(\mathbf{q}, t) \cdot dt \\ &= \frac{2Dq^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2}. \end{aligned} \quad (1.132)$$

Alors que le modèle du gaz parfait fournit une expression de  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  sous forme de gaussienne, valable aux grandes valeurs de  $\mathbf{q}$  et de  $\omega$ , le modèle de diffusion fournit  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  sous forme d'une lorentzienne, valable aux petites valeurs de  $\mathbf{q}$  et de  $\omega$ . En terme de valeurs de  $q$ , l'expérience montre que le modèle de diffusion n'est applicable qu'aux valeurs de  $q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Donc, pour tester le modèle de diffusion, il est nécessaire de réaliser des mesures de  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  dans le domaine des faibles valeurs de  $\mathbf{q}$  et de  $\omega$ . Il est important de rappeler que les expériences de diffusion de neutrons permettent d'accéder à un domaine  $(\mathbf{q}, \omega)$  sensiblement trop grand, alors que les expériences faites en lumière visible donnent des résultats dans le domaine  $(\mathbf{q}, \omega)$  correct ; malheureusement,  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  ne peut pas être mesuré car la diffusion de lumière est cohérente. Malgré les mauvaises conditions de mesure des expériences de diffusion de neutrons, il



est possible d'en extraire une valeur approximative du coefficient de diffusion  $D$ . Une méthode envisageable est d'ajuster les résultats expérimentaux par la relation (1.132) pour en tirer  $D$ . Pour cela, on trace  $S_s(\mathbf{q}, \omega)$  en fonction de  $\omega$ , à  $q$  donné, et puisque la largeur du pic de la lorentzienne à mi-hauteur du maximum est égal à  $2Dq^2$ , en traçant  $2Dq^2$  en fonction de  $q^2$  on doit obtenir une droite dont la pente est  $2D$ .

## 1.9 Calcul du coefficient de diffusion

### 1.9.1 Relation entre $D$ et la fonction d'autocorrélation des vitesses

Le modèle de diffusion fournit également un moyen de démontrer la relation (1.1) qui lie le coefficient de diffusion  $D$  à la fonction d'autocorrélation des vitesses. Il existe de nombreuses démonstrations de cette relation [6], dont la méthode de Helfand qui présente un intérêt pédagogique car elle repose sur une démonstration simple et directe pouvant se généraliser à d'autres coefficients de transport. Dans cette méthode, on commence tout d'abord par choisir l'équation de transport macroscopique appropriée (relation 1.126) que l'on résout dans l'espace réciproque (relation 1.130). Puis, on donne de la solution une représentation macroscopique et une représentation microscopique qu'il suffit d'identifier entre elles. La représentation macroscopique tirée de la relation (1.130) est

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left( \frac{\partial^2 F_s}{\partial q^2} \right) = -2Dt. \quad (1.133)$$

Quant à la représentation microscopique, on l'obtient à partir de la relation (1.128) sous la forme

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 F_s}{\partial q^2} \right) &= -\frac{1}{3} \int_0^\infty 4\pi r^4 \cdot G_s(\mathbf{r}, t) \cdot dr \\ &= -\frac{1}{3} \langle r^2(t) \rangle. \end{aligned} \quad (1.134)$$

On pourrait identifier les deux quantités précédentes et aboutir à une relation bien connue démontrée par Einstein pour le mouvement brownien. Mais avant de procéder à cette identification, exprimons le déplacement quadratique moyen d'une particule originellement située en  $\mathbf{r}_0$ , soit  $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle$ , que nous allons relier à la fonction d'autocorrélation des vitesses de la manière suivante. Le déplacement de la particule est

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_0^t \mathbf{v}(t') \cdot dt' \quad (1.135)$$

et le carré de l'écart du déplacement peut s'écrire sous la forme de l'intégrale double

$$(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 = \int_0^t \int_0^t \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(t'') \cdot dt'' \cdot dt'. \quad (1.136)$$

Après avoir calculé la moyenne d'ensemble, nous obtenons le déplacement quadratique moyen

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(t'') \rangle \cdot dt'' \cdot dt' \quad (1.137)$$

Pour simplifier la fonction de corrélation des vitesses, effectuons le changement de variables  $t' = t'$  et  $t'' = t' + \tau$ . Si, de plus, nous tenons compte de la stationnarité du processus stochastique

et de la réversibilité du temps valable en mécanique classique, la fonction d'autocorrélation des vitesses s'écrit

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{v}(t')\mathbf{v}(t'') \rangle &= \langle \mathbf{v}(t')\mathbf{v}(t' + \tau) \rangle \\ &= \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle \\ &= \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(-\tau) \rangle.\end{aligned}\quad (1.138)$$

Ce changement de variables permet de transformer l'intégrale sous la forme

$$\begin{aligned}\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle &= 2 \int_{\tau=0}^t \int_{t'=0}^{t-\tau} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle dt' .d\tau \\ &= 2 \int_0^t (t - \tau) . \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle .d\tau.\end{aligned}\quad (1.139)$$

Le coefficient 2 dans l'expression ci-dessus provient de ce que  $\tau$  varie de  $-t$  à  $t$ , du fait de la réversibilité du temps. Si la fonction d'autocorrélation des vitesses s'amortit rapidement et si  $t$  est choisi suffisamment long, le déplacement quadratique moyen se réduit à

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} 2t \int_0^t \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle .d\tau \quad (1.140)$$

et la représentation microscopique du processus devient

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left( \frac{\partial^2 F_s}{\partial q^2} \right) = -\frac{1}{3} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle = -\frac{2}{3} \lim_{t \rightarrow \infty} t \int_0^t \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle .d\tau \quad (1.141)$$

En identifiant les représentations macroscopique et microscopique du processus de diffusion (relations 1.133 et 1.141), on aboutit finalement à la relation cherchée, soit

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle .d\tau. \quad (1.142)$$

### 1.9.2 Aperçu sur les modèles analytiques de la fonction de corrélation des vitesses

Pratiquement, il n'est pas possible de calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses autrement que par simulation. Des calculs de dynamique moléculaire effectués avec des potentiels de sphères dures et de Lennard-Jones ([13] et [14]) ont montré que la fonction d'autocorrélation des vitesses est négative pour certaines valeurs de  $\tau$  ; ceci est interprété comme une conséquence de la rétrodiffusion qui apparaît lorsqu'une particule percute une de ses proches voisines formant une cage autour d'elle. L'allure générale de la fonction d'autocorrélation normée des vitesses, notée  $\psi(t)$ , est représentée sur la figure (1.2). Rappelons que  $\psi(t)$  est défini par

$$\psi(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle}{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} = \frac{m}{3k_B T} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(\tau) \rangle. \quad (1.143)$$

Combinée à la relation (1.142), cette expression permet d'écrire le coefficient de diffusion sous la forme

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \psi(t) .dt \quad (1.144)$$

et la densité spectrale normée  $G(\omega)$  sous la forme

$$G(\omega) = \frac{k_B T}{mD} \int_0^{\infty} \psi(t) \cdot \cos(\omega t) \cdot dt. \quad (1.145)$$

Quelques modèles ont été proposés dans la littérature pour reproduire les courbes  $\psi(t)$ . Le plus simple, consistant à poser  $\psi(t) = \exp(-\lambda |t|)$ , ne fournit qu'une approximation grossière de la fonction de corrélation des vitesses dans les fluides denses car sa variation est monotone et sa pente à l'origine n'est pas nulle ; elle caractérise le mouvement de particules dans un fluide très dilué dans lequel le phénomène de rétrodiffusion est absent (mouvement brownien). Douglass [15] a proposé la relation suivante à deux paramètres  $a$  et  $b$ , soit

$$\psi(t) = \frac{\cos(b.t)}{\cosh(a.t)}. \quad (1.146)$$

Les résultats sont en meilleur accord avec ceux de dynamique moléculaire puisque la courbe  $\psi(t)$  se présente sous forme d'oscillations amorties. Avec cette expression de  $\psi(t)$ , le coefficient de diffusion  $D$  se réduit à

$$D = \frac{\pi k_B T}{2ma \cosh(\frac{\pi b}{2a})}. \quad (1.147)$$

Une alternative au problème de la recherche de la forme analytique des fonctions de corrélation est celle de la fonction mémoire [16]. Son formalisme ne permet pas de trouver la forme réelle de la fonction de corrélation, il n'est qu'un prolongement de la théorie de la réponse linéaire. La fonction mémoire  $K(t)$  est définie comme le noyau de l'intégrale se trouvant dans l'équation de Volterra suivante, à laquelle doit satisfaire la fonction de corrélation  $\psi(t)$ ,

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = - \int_0^t \psi(t - \tau) \cdot K(\tau) \cdot d\tau. \quad (1.148)$$

Il a été montré [16] qu'une bonne approximation de la fonction mémoire pouvait être la fonction exponentiellement décroissante

$$K(t) = \gamma \cdot \exp(-\alpha |t|) \quad (1.149)$$

où  $\alpha$  et  $\gamma$  sont deux paramètres ajustables. Dans ce cas, on peut montrer que l'expression correspondante de la fonction de corrélation des vitesses possède la forme analytique simple suivante

$$\psi(t) = \frac{1}{x - y} [x \cdot \exp(y.t) - y \cdot \exp(x.t)] \quad (1.150)$$

où  $x$  et  $y$  sont deux quantités qui dépendent des paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  par les relations

$$x = -\frac{\alpha}{2} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\alpha^2}} \right) \quad (1.151)$$

$$y = -\frac{\alpha}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\alpha^2}} \right). \quad (1.152)$$

Si la fonction mémoire est une exponentielle décroissante, on peut également montrer que la densité spectrale  $G(\omega)$  associée à la fonction de corrélation se réduit à la lorentzienne suivante

$$G(\omega) = \frac{\gamma^2}{\omega^4 + \alpha^2(1 - \frac{2\gamma}{\alpha^2}) + \gamma^2}. \quad (1.153)$$

Il est facile de vérifier au moyen des relations (1.148), (1.149) et (1.150) que, lorsque  $t \rightarrow 0$ , les conditions aux limites de la fonction de corrélation des vitesses sont  $\psi(0) = 1$ ,  $\psi'(0) = 0$  et  $\psi''(0) = -\gamma$  et que  $\alpha$  a la dimension de l'inverse du temps et  $\gamma$  celle du carré de l'inverse d'un temps. Bien qu'une étude détaillée de la fonction mémoire montre que les deux paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  sont reliés entre eux par la relation

$$\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{mD}{k_B T} \quad (1.154)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion, et bien que le paramètre  $\gamma$ , égal à la valeur initiale de la fonction mémoire  $K(0)$ , peut être identifié au terme  $\Omega_0^2$  (équation 1.96),  $\alpha$  et  $\gamma$  sont déduits généralement en ajustant la courbe obtenue par la relation (1.150) sur les résultats expérimentaux ou les résultats de simulation. Notons enfin que si la fonction mémoire est prise sous forme d'une exponentielle décroissante comme c'est le cas ici, la fonction de corrélation  $\psi(t)$  est solution de l'équation différentielle suivante qui décrit le mouvement d'une particule diffusant dans un milieu aléatoire (équation de Langevin)

$$\psi'' + \alpha.\psi' + \gamma.\psi = 0. \quad (1.155)$$

Si  $\alpha^2 > 4\gamma$ , la fonction de corrélation est une fonction monotone du temps qui correspond au mouvement d'une particule dans un fluide très dilué, alors que, si  $\alpha^2 < 4\gamma$ , c'est une fonction oscillatoire amortie qui décrit raisonnablement bien les résultats expérimentaux pour les fluides denses. On peut noter également que, si  $\alpha^2 \ll \gamma$ , on obtient une fonction de corrélation fortement oscillante représentative des solides qui souligne l'aspect vibratoire des atomes.

L'approche de la fonction mémoire mentionnée ici sera réutilisée dans le chapitre 2 pour présenter le modèle viscoélastique qui permet de prédire, par un calcul analytique, la forme du facteur de structure dynamique.



## Chapitre 2

# DE L'INTERACTION A LA STRUCTURE

### 2.1 Introduction

Même si la matière peut se trouver parfois à l'état de plasma, elle se présente le plus souvent sous l'une des trois formes habituelles : gazeuse, liquide ou solide. La phase gazeuse est l'état de la matière le plus simple et aussi le plus étudié au moyen de la thermodynamique classique à cause du désordre qui le caractérise et de la quasi-absence d'interactions entre les molécules. Depuis l'avènement de la théorie quantique, les solides cristallins ont également été des systèmes très étudiés à cause de leurs propriétés de translation et de symétrie qui permettent de simplifier considérablement les développements mathématiques. Quant à la théorie des liquides, bien qu'elle n'ait pas été complètement négligée, elle est restée longtemps fragmentaire et phénoménologique, et n'a pas évolué aussi rapidement que celles des gaz et des solides car elle ne disposait pas de fondements et d'outils mathématiques rigoureux.

L'état liquide diffère de l'état solide par l'absence de périodicité et de symétrie qui ont joué des rôles décisifs dans le développement de la physique de l'état solide. Dans le solide cristallin règne un ordre parfait que l'on observe par diffraction de rayons X ou de neutrons et qui se caractérise par une fonction d'interférence  $S(q)$  assimilable à une somme de pics delta. Dans l'état liquide, cet ordre s'estompe pour ne laisser qu'un ordre local, peu fluctuant, qui disparaît à longue distance. La fonction d'interférence n'est alors plus une somme de pics delta, comme dans le cristal, mais une courbe continue qui oscille autour de l'unité et qui présente un premier maximum bien défini, suivi de deux ou trois maximum secondaires.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à deux liquides différents, les gaz rares et les métaux liquides, en décrivant les spécificités de leurs interactions, c'est-à-dire les potentiels interioniques caractéristiques de ces deux types de liquides. Une fois le potentiel effectif interionique déterminé, nous expliquerons comment, dans le cadre de ce travail, on en déduit la structure statique qui est caractérisée par la fonction de distribution de paire  $g(r)$ . Parmi les différentes voies d'accès disponibles pour ce calcul, nous avons retenu la méthode des équations intégrales que nous expliquerons alors. Enfin, disposant des interactions et de la structure statique, nous présenterons le modèle viscoélastique sur lequel porte ce travail et qui permet de prédire la structure dynamique des liquides.

## 2.2 Gaz rares

Les gaz rares sont caractérisés par leurs couches électroniques complètes ( He :  $1s^2$ ; Ne :  $2s^2 2p^6$ ; Ar :  $3s^2 3p^6 \dots$ ). A l'état liquide, ils sont transparents et isolants. Les gaz rares liquides ont été très étudiés expérimentalement, théoriquement et par simulation sur ordinateur [17, 18], car ils sont considérés comme des liquides classiques simples. A la différence des liquides classiques, l'hélium possède un comportement particulier du fait de sa faible masse. C'est un liquide quantique que nous ne considérerons pas ici.

### 2.2.1 Energie potentielle

Dans le cas des liquides purs et isolants, formés d'atomes ou de molécules sphériques à couches saturées, l'énergie potentielle dépend des coordonnées des centres de masse des particules constituant le liquide et s'écrit

$$U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.1)$$

Si on ne tient compte que des interactions à deux corps, dites de paire, l'énergie potentielle totale d'un système constitué d'un grand nombre de particules est alors une somme de potentiels de paire

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2} u_2(\mathbf{r}_{i_1 i_2}). \quad (2.2)$$

Cette hypothèse traduit le fait que les interactions sont additives [19]. La force d'interaction entre deux particules est donnée par la relation

$$\mathbf{F}_{1,2} = -\mathbf{grad}[u_2(\mathbf{r}_{1,2})]. \quad (2.3)$$

Mais, si on considère que l'interaction entre une paire de particules est perturbée par la présence d'une troisième particule, l'énergie potentielle se réécrit de la façon suivante

$$U = \frac{1}{2!} \sum_{i_1 \neq i_2} u_2(\mathbf{r}_{i_1 i_2}) + \frac{1}{3!} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3} u_3(\mathbf{r}_{i_1 i_2}, \mathbf{r}_{i_1 i_3}, \mathbf{r}_{i_2 i_3}) + \dots \quad (2.4)$$

Le premier terme correspond à la somme de potentiels de paire (équation.2.2) et le deuxième terme est une somme de potentiels à trois corps. Selon Barker et Henderson [20], il paraît raisonnable de négliger toutes les interactions d'ordre supérieur à trois. De plus, dans la majorité des cas, la perturbation provenant de la présence d'une troisième particule est considérée comme faible. Dès lors, les interactions de paires sont additives et les contributions d'ordre supérieur sont introduites sous forme de corrections apportées au potentiel de paire [21].

Dans ce travail, nous considérons uniquement des potentiels de paire car nous avons remarqué qu'ils donnent une bonne description des propriétés structurales des liquides classiques, tant pour les gaz rares que pour les métaux liquides [22, 23].

### 2.2.2 Origine des forces dans les gaz rares

L'origine des forces dans les gaz rares qui sont des fluides simples, monoatomiques et à couches électroniques saturées sont de deux types, chacun correspondant à un domaine de distances particulier.

### Forces à courte distance

Les gaz rares sont des fluides simples, monoatomiques et à couches électroniques saturées. C'est pourquoi les forces à courte distance sont répulsives car elles proviennent du recouvrement des nuages électroniques de deux atomes proches l'un de l'autre. L'interaction se comporte comme

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_2(r) = +\infty. \quad (2.5)$$

Une forme explicite du potentiel à courte distance serait une loi en puissances inverses de  $r$  telle que

$$u_2(r) = \frac{\text{constante}}{r^n} \quad (2.6)$$

où  $n$  est habituellement choisi entre 10 et 15.

### Forces à longue distance

Dans le cas d'atomes neutres, il n'y a pas d'interaction coulombienne (en  $\frac{1}{r}$ ) et les forces à longue distance qui ont été découvertes par van der Waals voici un siècle sont attractives. Les atomes de gaz rare ayant une symétrie sphérique, ils ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Les forces d'interaction correspondent donc à une interaction entre le dipôle instantané d'un atome et le dipôle induit par ce dernier sur un autre atome : c'est l'effet London [24] qui varie en  $\frac{1}{r^6}$  et correspond aux forces de dispersion.

Le potentiel qui rend le mieux compte des interactions entre particules électriquement neutres s'écrit sous la forme d'une suite

$$u_2(r) = -\frac{c_6}{r^6} - \frac{c_8}{r^8} - \frac{c_{10}}{r^{10}} + \dots \quad (2.7)$$

Les coefficients  $c_6, c_8, c_{10} \dots$  sont reliés aux propriétés des niveaux d'énergie des atomes. Le terme en  $r^{-6}$  résulte de l'interaction dipôle-dipôle induit. Les termes d'ordre supérieur décrivent les interactions dipôle-quadripôle ( $r^{-8}$ ), quadripôle-quadripôle ( $r^{-10}$ )...

#### 2.2.3 Modèles de potentiel de paire

Dans l'état liquide, les atomes de gaz rares (sauf He) se comportent comme des particules classiques interagissant par un potentiel de paire qui est le résultat de la combinaison des effets répulsifs et des effets attractifs mentionnés au paragraphe précédent. Ici, nous présenterons trois types de potentiels parmi les plus utilisés pour décrire les gaz rares liquides.

#### Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel le mieux connu à cause de sa simplicité et des bons résultats qu'il fournit est celui de Lennard-Jones. Il contient un terme attractif en  $r^{-6}$  et un terme répulsif en  $r^{-12}$ , soit

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.8)$$

La partie attractive résulte de l'interaction dipôle-dipôle induit. C'est le terme principal de la relation (2.7) qui est retenu en premier dans le cas des fluides de gaz rares et de nombreuses



molécules organiques. On trouvera une discussion de cette interaction, par exemple, dans les articles [25] et [26].

La forme de la partie répulsive en  $r^{-12}$  qui est essentiellement empirique résulte de l'im-pénétrabilité des couches électroniques complètes (principe de Pauli). Selon ce principe, deux électrons d'un même système ne peuvent avoir leurs nombres quantiques identiques. Quand les nuages électroniques des deux atomes s'interpénètrent, les électrons d'un atome  $B$  ont tendance à occuper une partie des états quantiques de l'atome  $A$  déjà occupés par des électrons de  $A$  et vice-versa. Les nuages électroniques des atomes à couches complètes ne peuvent ainsi s'interpénétrer que si certains électrons se déplacent vers des états quantiques inoccupés d'énergie plus élevée.

Le potentiel de Lennard-Jones possède un minimum pour  $r = \sqrt[6]{2}\sigma$  et un puits de profondeur  $\varepsilon$ . C'est un potentiel empirique qui s'annule en  $r = \sigma$  et devient négligeable pour des valeurs de  $r$  supérieures à  $2\sigma$ . Les paramètres  $\varepsilon$  et  $\sigma$  sont généralement déterminés en ajustant les grandeurs thermodynamiques calculées sur les grandeurs expérimentales du liquide étudié.

### Potentiel de Tejero

Un potentiel utilisé récemment par Tejero *et al.* [27] semble également bien adapté aux gaz rares liquides. Il s'agit d'une somme de potentiels de Morse écrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} u(r) &= \varepsilon \Phi(x) \\ &= \varepsilon \left[ \frac{c}{x} (e^{-a(x-1)} - e^{-b(x-1)}) \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

avec

- $x = \frac{r}{\sigma}$ ,
- $a > b$ ,
- $\varepsilon$ , profondeur du puits permettant de définir une température réduite  $\frac{k_B T}{\varepsilon}$ ,
- $k_B$ , constante de Boltzmann,
- $\sigma$ , nœud du potentiel permettant de définir une densité réduite  $\rho\sigma^3$ .

Comme le potentiel de Lennard-Jones, c'est un potentiel empirique dont les paramètres sont  $(a, b, c)$ . En pratique, les auteurs préfèrent raisonner sur  $x = x_0$ , la position du minimum de  $\Phi(x)$  et sur  $x = x_1$ , valeur pour laquelle  $\Phi(x_1) = -0,01$  avec  $x_1 > x_0 > 1$ . Connaissant  $x_0$  et  $x_1$ , on peut déterminer les paramètres  $a, b$  et  $c$  au moyen des conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \Phi(x_0) &= -1.00 \\ \Phi'(x_0) &= 0.000 \\ \Phi(x_1) &= -0.01. \end{aligned} \quad (2.10)$$

En faisant varier la distance entre  $x_0$  et  $x_1$ , Tejero *et al.* [27] ont montré qu'il existe trois types de diagrammes de phase qui correspondent à trois domaines particuliers des couples  $(x_0, x_1)$ . Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à celle des trois formes du potentiel qui se rapproche le plus du potentiel de Lennard-Jones et qui est susceptible de décrire les propriétés

des gaz rares liquides. Les valeurs  $a, b$  et  $c$  de ce type de potentiel sont fixées par les auteurs, ce sont :  $a = 14,3959$ ,  $b = 2,6978$  et  $c = 2,0516$ . Il se trouve que, pour ces valeurs des trois paramètres, le diagramme de phase du fluide modèle possède le même point triple et le même point critique que le fluide de Lennard-Jones.

### Potentiel d'Aziz

Pour les gaz rares, Aziz et Slaman [2] ont proposé un potentiel plus raffiné à 8 paramètres, dont l'expression est

$$u(x) = \varepsilon [u_0(x) + u_1(x)] \quad (2.11)$$

avec

$$u_0(x) = A^* \exp[-\alpha^* x + \beta^* x^2] \quad (2.12)$$

$$u_1(x) = -F(x) \sum_{i=0}^2 \frac{c_{6+2i}}{x^{6+2i}} \quad (2.13)$$

où

$$F(x) = \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right] & x < D \\ 1 & x \geq D \end{cases} \quad (2.14)$$

et  $x = \frac{r}{r_m}$ . Ce potentiel permet de décrire les gaz rares comme l'argon, le krypton et le xénon [22]. Il corrige le défaut du potentiel d'Aziz et Chen [28] qui présentait une pente positive lorsque  $r$  tend vers 0 due à l'expression de la partie répulsive  $u_0(x)$  écrite sous la forme

$$u_0(x) = A^* x^\gamma \exp[-\alpha^* x]. \quad (2.15)$$

Les paramètres du potentiel ont été ajustés par les auteurs de façon à reproduire avec une bonne précision le second coefficient du viriel [29], la viscosité [30], des données de spectroscopie et la section efficace de collision [31].

Ces trois potentiels seront utilisés dans le troisième chapitre pour déterminer la structure statique et dynamique de l'argon au voisinage du point triple et au voisinage du point critique.

## 2.3 Métaux liquides

Un métal liquide diffère des autres liquides par la présence des électrons de conduction. Il peut être considéré comme un ensemble d'ions positifs noyés dans un nuage d'électrons. La distribution des ions et des électrons ainsi que leurs mouvements respectifs déterminent l'ensemble des propriétés du métal.

### 2.3.1 Approximations fondamentales

L'étude des métaux liquides suppose que l'on décrive le système au moyen de  $N$  ions repérés par leurs positions  $\mathbf{R}_i$  et de  $ZN$  électrons libres aux positions  $\mathbf{r}_i$ , où  $Z$  désigne la valence de l'élément chimique considéré. L'équation de Schrödinger du système,

$$H\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_i), \quad (2.16)$$

contient donc  $3(Z + 1)N$  variables.  $E$  désigne l'énergie du métal et  $\Psi$  la fonction d'onde du métal qui dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent. L'hamiltonien  $H$ , quant à lui, contient toutes les formes d'énergie en dehors des énergies nucléaires :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.17)$$

avec  $T_n$  : énergie cinétique des noyaux,  
 $T_e$  : énergie cinétique des électrons,  
 $V_{nn}$  : énergie potentielle d'interaction noyau-noyau,  
 $V_{ne}$  : énergie potentielle d'interaction noyau-électron,  
 $V_{ee}$  : énergie potentielle d'interaction électron-électron.

La difficulté du problème provient du fait que l'équation (2.16) ne peut se résoudre, ni analytiquement, ni même numériquement (sauf pour de petites molécules), à moins de faire plusieurs approximations [32] dans le but de ramener l'étude du métal à celle de particules indépendantes.

### Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, ou approximation adiabatique, permet de séparer l'équation de Schrödinger en deux équations, l'une pour les électrons et l'autre pour les ions qui sont des particules lourdes supposées fixes à l'échelle de temps des premières.

Supposons que la fonction d'onde du système s'exprime sous la forme du produit d'une fonction électronique et d'une fonction nucléaire :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_1, \dots) = \gamma(\mathbf{R}_1, \dots) \cdot \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_1, \dots) \quad (2.18)$$

où  $\gamma(\mathbf{R}_1, \dots)$  est la partie nucléaire de la fonction d'onde ne dépendant que des positions moyennes des électrons et où  $\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_1, \dots)$  est la partie électronique qui décrit l'état des électrons du système pour une distribution donnée des noyaux. L'équation de Schrödinger se ramène alors aux deux équations :

$$H_e \cdot \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_1, \dots) = [T_e + V_{ne} + V_{ee}] \cdot \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_1, \dots) \quad (2.19)$$

$$= E_e(\mathbf{R}_1, \dots) \cdot \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_1, \dots) \quad (2.20)$$

et

$$H_n \cdot \gamma(\mathbf{R}_1, \dots) = [T_n + V_{nn} + E_e(\mathbf{R}_1, \dots)] \cdot \gamma(\mathbf{R}_1, \dots) \quad (2.21)$$

$$= E_n \cdot \gamma(\mathbf{R}_1, \dots).$$

### Approximation du champ auto-cohérent

Elle consiste à supposer que chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par l'ensemble des autres électrons. Ce champ moyen dépend uniquement de la position de l'électron sur lequel il agit et non plus des positions des autres électrons. Ainsi, chaque électron est décrit par une fonction d'onde monoélectronique qui est solution de sa propre équation de Schrödinger. Cette approximation à un électron doit être formulée de manière à tenir compte du principe de Pauli.

### Approximation des petits cœurs

Les électrons fortement liés aux noyaux qu'on appelle aussi électrons de cœur peuvent être distingués sans ambiguïté des électrons de valence dans les métaux dits simples (alcalins, alcalino-terreux et polyvalents). En effet, les fonctions d'onde des électrons de cœur conservent le caractère atomique et ne sont que très peu perturbées par les autres atomes. Par contre, les électrons de valence participent aux mécanismes de conduction et assurent la cohésion du métal. L'approximation des petits cœurs suppose qu'il n'y a pas de recouvrement entre orbitales des cœurs d'ions voisins de sorte qu'il n'y a pas d'interaction directe entre les ions, à part leur répulsion coulombienne, et que le potentiel dans le cœur produit par les électrons de conduction et les cœurs voisins peut être supposé constant.

Cette approximation s'applique bien aux métaux alcalins qui sont étudiés dans cette thèse, mais n'est pas valable, par exemple, pour les métaux nobles ou de transition à cause des électrons  $d$ .

#### 2.3.2 Notion de pseudopotentiel

Il faut à présent décrire l'interaction entre un électron de conduction et un ion. Les pseudopotentiels ont été introduits par Phillips et Kleinman [33] pour simplifier les calculs de structure électronique et permettre de déterminer les propriétés physiques des métaux. Considérons un électron de valence en interaction avec tous les cœurs ioniques du système. Sa fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$  est solution d'une équation de Schrödinger monoélectronique<sup>1</sup>

$$H \cdot \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = [T + V_0(\mathbf{r})] \cdot \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \cdot \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

où  $V_0(\mathbf{r})$  renferme les interactions de l'électron avec tous les ions du métal,  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est la fonction d'onde qui décrit un électron de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et  $E_{\mathbf{k}}$  est la valeur propre de l'énergie correspondante.

Le potentiel réel  $V_0(\mathbf{r})$  est très profond au voisinage d'un ion, ce qui amène la fonction d'onde  $\Psi_{\mathbf{k}}$  à osciller fortement dans le cœur de l'ion. Ceci indique que l'électron possède une grande énergie cinétique dans le cœur de l'ion. Corrélativement, la fonction d'onde possède plusieurs nœuds dans le cœur, ce qui ralentit la convergence des développements en perturbation que l'on est amené à faire. La méthode des pseudopotentiels consiste à remplacer le potentiel réel  $V_0(\mathbf{r})$  par un potentiel peu profond  $w(\mathbf{r})$ . La pseudofonction d'onde  $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  associée à ce pseudopotentiel varie donc de manière plus douce. L'équation précédente devient alors

$$[T + w(\mathbf{r})] \cdot \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \cdot \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

mais la valeur propre  $E_{\mathbf{k}}$  reste la même.

Heine et Abarenkov [34] ont proposé initialement une procédure pour construire une certaine classe de pseudopotentiels. Shaw [35, 36] a amélioré cette procédure. Mais il existe de nombreux types de pseudopotentiels, les uns locaux [3, 37, 38] ou non locaux, les autres dépendants de l'énergie [36] ou bien indépendants [39, 40]. Dans ce travail, nous utilisons des pseudopotentiels locaux, plus faciles à construire et indépendants de l'énergie car ils ont l'avantage d'être

<sup>1</sup>Pour des raisons de clarté, les interactions avec les autres électrons de conduction ne seront introduites qu'au paragraphe 2.3.4

transférables à des systèmes identiques d'énergies différentes. Nous en présenterons trois au paragraphe 2.3.7.

### 2.3.3 Facteur de forme nu

Le passage de l'équation (2.22) à l'équation (2.23) montre bien l'utilité de la théorie des pseudopotentiels. En effet, le calcul de l'élément de matrice  $\langle \Psi_{\mathbf{k}} | V_0(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}'} \rangle$  est difficile dans le cas où  $V_0(\mathbf{r})$  est le vrai potentiel et  $\Psi_{\mathbf{k}}$  est la vraie fonction d'onde. Par contre, le calcul de l'élément de matrice  $\langle \chi_{\mathbf{k}} | w(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}'} \rangle$  est plus facile à effectuer.

Le théorème de Kohn-Sham [41] stipule que les éléments de matrice d'un modèle de potentiel sont identiques aux éléments de matrice du vrai potentiel. Ainsi, on peut écrire

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}} | V_0(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}'} \rangle = \langle \chi_{\mathbf{k}} | w(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}'} \rangle \quad (2.24)$$

où  $|\chi_{\mathbf{k}}\rangle$  et  $|\chi_{\mathbf{k}'}\rangle$  sont des pseudofonctions d'onde données par un développement en perturbations

$$|\chi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}'\rangle. \quad (2.25)$$

Comme il s'avère que le traitement de l'interaction électron-électron est plus facile dans l'espace réciproque, on utilise le facteur de forme qui est la transformée de Fourier du pseudopotentiel, soit

$$\begin{aligned} w(q) &= N \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{1}{\Omega} \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}] \cdot w(\mathbf{r}) \cdot \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.26)$$

avec  $\frac{1}{\Omega} = \frac{N}{V}$ , où  $N$  est le nombre d'atomes et  $V$  le volume. Il est essentiel de noter que le pseudopotentiel  $w(\mathbf{r})$  considéré ici est local, ce qui fait que le facteur de forme n'est fonction que de  $q$ .

### 2.3.4 Facteur de forme écranté

Le facteur de forme écranté est obtenu en ajoutant au facteur de forme nu, donc non-écranté, l'interaction des autres électrons de valence que nous avons négligée jusqu'à présent. Le traitement des interactions électron-électron est réalisé au moyen de la théorie de la réponse linéaire en introduisant le potentiel d'écran  $V_e(q)$  qui tient compte des interactions entre les électrons. Le potentiel total  $V(q)$  auquel est soumis chaque électron libre est alors

$$V(q) = V_0(q) + V_e(q) \quad (2.27)$$

avec

$$V_e(q) = V_H(q) + V_{xc}(q) \quad (2.28)$$

où

- $V_0(q)$  est le champ coulombien produit par l'ensemble des ions sur un électron,

- $V_H(q)$  est le potentiel de Hartree correspondant à l'interaction coulombienne moyenne que ressent un électron de la part de l'ensemble des autres électrons,
- $V_{xc}(q)$  est le potentiel d'échange et de corrélation entre les électrons libres.

Le potentiel d'échange vient de l'interaction entre électrons de spins parallèles et celui de corrélation provient de la répulsion (principe de Pauli) entre électrons de spins antiparallèles. L'effet d'écran se traduit par une accumulation locale de charges électroniques autour des ions. La variation de la densité électronique locale est donnée par

$$\delta n(q) = \chi(q)V(q) \quad (2.29)$$

où  $\chi(q)$  est la fonction réponse linéaire de Lindhard [42].

Par ailleurs, les deux potentiels  $V_H(q)$  et  $V_{xc}(q)$  sont reliés à  $\delta n(q)$  par l'équation de Poisson dans l'espace réciproque, soit

$$V_H(q) = \left(\frac{4\pi}{q^2}\right) \delta n(q) \quad (2.30)$$

et

$$V_{xc}(q) = -\left(\frac{4\pi}{q^2}\right) G(q)\delta n(q) \quad (2.31)$$

où  $G(q)$  est une fonction de correction de champ local qui découle de l'échange et de la corrélation. En substituant  $V_H(q)$  et  $V_{xc}(q)$  dans l'expression du potentiel total  $V(q)$ , on obtient

$$V(q) = \frac{V_0(q)}{1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(q)(1 - G(q))}. \quad (2.32)$$

On définit habituellement la fonction diélectrique  $\varepsilon(q)$  du gaz d'électrons du métal par la quantité située au dénominateur de la relation précédente

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(q)(1 - G(q)). \quad (2.33)$$

Lorsque  $G(q) = 0$ , la fonction diélectrique  $\varepsilon(q)$  se réduit à celle de Hartree qui est valable pour un gaz électronique très dilué. Un grand nombre d'expressions ont été proposées dans la littérature pour  $G(q)$ . Citons celles qui seront utilisées dans ce travail : LDA (local density approximation), Ichimaru et Utsumi (I-U) [43], Ortiz et Ballone (O-B) [44] et Farid *et al.* (F) [45]. Ces différentes fonctions ont pour expression :

$$G^{LDA}(q) = \gamma_0 \frac{q^2}{k_f^2} \quad (2.34)$$

avec

$$\gamma_0 = \frac{1}{4} - \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\pi}{12} \left[ r_s^3 \frac{d^2 \varepsilon_c}{dr_s^2} - 2r_s^2 \frac{d\varepsilon_c}{dr_s} \right] \quad (2.35)$$

où  $\varepsilon_c(r_s)$  est l'énergie de corrélation par électron.

$$G^{IU}(q) = A \left( \frac{q}{k_f} \right)^4 + B \left( \frac{q}{k_f} \right)^2 + C \quad (2.36)$$

$$+ \left[ A \left( \frac{q}{k_f} \right)^4 + \left( B + 8 \frac{A}{3} \right) \left( \frac{q}{k_f} \right)^2 - C \right] \frac{4 - \left( \frac{q}{k_f} \right)^2}{\frac{4q}{k_f}} \ln \left| \frac{2 + \frac{q}{k_f}}{2 - \frac{q}{k_f}} \right|$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des paramètres tabulés. Notons que la fonction de champ local de Farid a la même forme analytique que la relation (2.36) ; elle ne diffère que par les valeurs des paramètres. Nous avons utilisé la fonction de champ local d'Ortiz et Ballone sous la forme proposée par Bretonnet et Boulahbak [46]

$$G^{OB}(q) = 1 - g(0) - \exp(-z) \sum_{\mu=0}^6 C_{\mu 1} F_1 \left( 1 - \frac{\mu}{2}; \frac{3}{2}, z \right) \quad (2.37)$$

où  $z = \frac{1}{4} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{q}{k_f} \right)^2 / a$  et  ${}_1F_1 \left( 1 - \frac{\mu}{2}; \frac{3}{2}, z \right)$  est la fonction hypergéométrique.

### 2.3.5 Energie du métal

L'expression standard de l'énergie du métal liquide, par ion, est

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T + U(V) + U(R). \quad (2.38)$$

Le premier terme,  $\frac{3}{2} k_B T$ , est l'énergie cinétique de l'ion. Elle est fournie par la physique statistique classique. Le deuxième terme,  $U(V)$ , est la part d'énergie qui ne dépend que du volume. Le troisième terme,  $U(R)$ , est l'énergie qui dépend de la structure dont on peut extraire le potentiel effectif. Comme de bien entendu, celui-ci permettra ultérieurement de déterminer le facteur de structure des liquides métalliques. La détermination du potentiel effectif passe donc par un bilan énergétique du système.

### Interaction directe interionique

L'énergie d'interaction directe entre les ions est donnée par

$$E_d = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.39)$$

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

où  $\mathbf{R}_{\alpha\beta} = \mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta$  désigne la distance entre deux ions. La division par  $N$  est faite pour avoir la contribution par ion et le coefficient  $\frac{1}{2}$  provient de ce que les ions sont comptés deux fois lorsqu'on recense leurs interactions.

### Energie de structure de bande

Avant d'écrire l'expression de l'énergie de structure de bande, il est préférable d'introduire l'énergie électronique qui est donnée par un développement en perturbation au deuxième ordre,

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k < k_f} \left\{ \frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | w(r) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(r) | \mathbf{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2} (k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} \right\}. \quad (2.40)$$

Mais, comme on l'a signalé précédemment, l'interaction électron-électron

$$E_{ee} = \frac{V}{2N} \sum_{q \neq 0} n_{sc}(q) \{V_H(q) + V_{xc}(q)\} \quad (2.41)$$

a été comptée deux fois dans l'expression de  $E_{el}$  et doit être retranchée dans le bilan énergétique.

Ainsi, l'énergie de structure de bande a pour expression

$$E_{bs} = \frac{1}{N} \sum_{k < k_f} \left\{ \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(r) | \mathbf{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2} [k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2]} - \frac{V}{2N} \sum_{q \neq 0} n_{sc}(q) \{V_H(q) + V_{xc}(q)\} \right\}. \quad (2.42)$$

$n_{sc}(q)$  est la distribution de la charge d'écran qui permet de calculer l'interaction électron-électron. On remarque que l'énergie de structure de bande englobe  $E_{ee}$  et le terme du deuxième ordre des perturbations de  $E_{el}$ . Après quelques manipulations, l'énergie de structure de bande  $E_{bs}$  peut aussi s'écrire sous la forme :

$$E_{bs} = -\frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} F_n(q) \sum_{\alpha \neq \beta}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}) - \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} F_n(q) \quad (2.43)$$

avec

$$F_n(q) = \left[ \frac{q^2}{4\pi Z} \left( \frac{V}{N} \right) \right]^2 |w(q)|^2 \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right) \left( \frac{1}{1 - G(q)} \right). \quad (2.44)$$

La fonction  $F_n(q)$  est appelée caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée. Elle tend vers l'unité quand  $q$  tend vers zéro et tend vers zéro aux grandes valeurs de  $q$ , mais sa partie caractéristique se situe dans la sphère de Fermi.

### 2.3.6 Potentiel effectif

Après avoir défini l'énergie d'interaction directe entre les ions (équation. 2.39) et l'énergie de structure de bandes (équation. 2.43), nous définissons l'énergie dépendant de la structure qui regroupe le premier terme de l'énergie de structure de bande et l'énergie d'interaction directe ion-ion ou énergie de Madelung. Ainsi, l'énergie dépendant de la structure s'écrit sous la forme :

$$E_{str} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi Z^2}{q^2 V} \{1 - F_n(q)\} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}). \quad (2.45)$$

Si on remplace  $\sum_{q \neq 0}$  par  $\frac{V}{8\pi^3} \int d\mathbf{q} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq$ , on peut faire apparaître dans l'expression ci-dessus le potentiel effectif interionique qui s'écrit



$$u(r) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi} \int_0^\infty F_n(q) \frac{\sin qr}{qr} dq. \quad (2.46)$$

Dans cette expression, on remarque que le potentiel effectif regroupe deux contributions :

- l'interaction coulombienne directe entre les ions,
- l'interaction indirecte, due aux électrons de conduction, qui dépend de la nature du pseudopotentiel et des effets d'échange et corrélation.

### 2.3.7 Pseudopotentiels utilisés dans ce travail

Dans ce paragraphe, nous présentons trois modèles de potentiels qui ont en commun d'être locaux et indépendants de l'énergie.

#### Pseudopotentiel d'Ashcroft

Le modèle de potentiel d'Ashcroft possède un seul paramètre, le rayon du cœur  $R_c$ , qui peut être ajusté sur diverses propriétés macroscopiques du corps étudié. Ce modèle, pour lequel l'interaction est purement coulombienne à l'extérieur du cœur et nulle à l'intérieur, s'écrit :

$$w(r) = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -\frac{Z}{r} & r > R_c \end{cases}. \quad (2.47)$$

Son facteur de forme est alors

$$w(q) = \frac{-4\pi Z}{q^2 \Omega} \cos(qR_c). \quad (2.48)$$

#### Pseudopotentiel de Hasegawa

En se basant sur le potentiel d'Ashcroft, Hasegawa *et al.* [47] ont proposé un pseudopotentiel à trois paramètres  $a, b$  et  $R_c$ . Le facteur de forme du potentiel s'écrit de la façon suivante :

$$w(q) = -\frac{4\pi Z}{q^2} \cos(qR_c) \left[ 1 + \frac{aq^2}{q^2 + b^2} \exp(-bR_c) \left( 1 + \frac{b}{q} \tan(qR_c) \right) \right]. \quad (2.49)$$

#### Pseudopotentiel de Fiolhais

Récemment, Fiolhais *et al.* [3] ont proposé une forme du pseudopotentiel électron-ion  $w(r)$  qui dépend du rayon électronique  $r_s$  et de la valence  $Z$ . Ce pseudopotentiel  $w(r)$  est local, analytique pour tout  $r$  et prend la forme d'une exponentielle décroissante quand  $r$  tend vers l'infini. Le facteur de forme  $w(q)$  est aussi analytique et s'affaiblit rapidement quand  $q$  tend vers l'infini. Il n'est pas seulement continu, mais ses dérivées le sont également, ce qui conduit à une meilleure convergence des développements de perturbation.

Le pseudopotentiel de Fiolhais, testé sur 16 métaux simples à l'état solide, est construit directement dans l'état et pour l'état solide, dans l'approximation de la densité locale (LDA). Il s'exprime en fonction des paramètres  $\alpha$  et  $R$  déterminés à partir de deux conditions fixées

par les auteurs [3], ce qui conduit à deux familles de pseudopotentiels appelés universel (U) et individuel (I). Le pseudopotentiel local de Fiolhais est donné sous la forme

$$w(r) = -\frac{Z}{R} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta x) \exp(-\alpha x)] - A \exp(-x) \right\} \quad (2.50)$$

avec  $x = \frac{r}{R}$ , où  $R$  est le rayon du cœur. Aux petites valeurs de  $x$ ,  $w(r)$  peut s'écrire sous la forme d'un développement limité

$$w(r) \simeq -\frac{Z}{R} \left\{ [\alpha - \beta - A] + x \left[ -\frac{\alpha^2}{2} + \alpha\beta + A \right] + \frac{x^2}{2} \left[ \frac{\alpha^3}{3} - \alpha^2\beta - A \right] + \frac{x^3}{6} \left[ -\frac{\alpha^4}{4} + \alpha^3\beta + A \right] + \dots \right\}. \quad (2.51)$$

En utilisant les conditions de raccordement des fonctions et des dérivées à l'intérieur et à l'extérieur du cœur,

$$-\frac{\alpha^2}{2} + \alpha\beta + A = 0 \quad (2.52)$$

$$-\frac{\alpha^4}{4} + \alpha^3\beta + A = 0, \quad (2.53)$$

on détermine  $A$  et  $\beta$  en fonction de  $\alpha$

$$A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta \quad (2.54)$$

$$\beta = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)} \quad (2.55)$$

de sorte que le facteur de forme est donné par la relation suivante

$$w(q) = 4\pi Z R^2 \frac{N}{V} \left[ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{((qR)^2 + \alpha^2)^2} + \frac{2A}{((qR)^2 + 1)^2} \right]. \quad (2.56)$$

La figure (2.1) montre le potentiel effectif de Fiolhais (U) et (I) pour le baryum au voisinage du point de fusion.

Dans le troisième chapitre, nous comparerons les résultats de la structure statique du rubidium au voisinage du point de fusion, obtenus avec les trois pseudopotentiels présentés ci-dessus. D'autre part, le pseudopotentiel de Fiolhais sera utilisé seul pour déterminer la structure statique, les grandeurs thermodynamiques et la structure dynamique de Rb le long de la courbe de coexistence liquide-gaz, du point triple au point critique. Par ailleurs, nous l'avons utilisé pour l'étude de Li, Na, K et Cs au voisinage de leur point de fusion.

## 2.4 Calcul de la structure des liquides

La fonction de distribution radiale des fluides peut être déterminée par plusieurs voies qui sont les méthodes de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (DM) [48], pour ce qui concerne la simulation numérique, et les méthodes de perturbations thermodynamiques [49] et

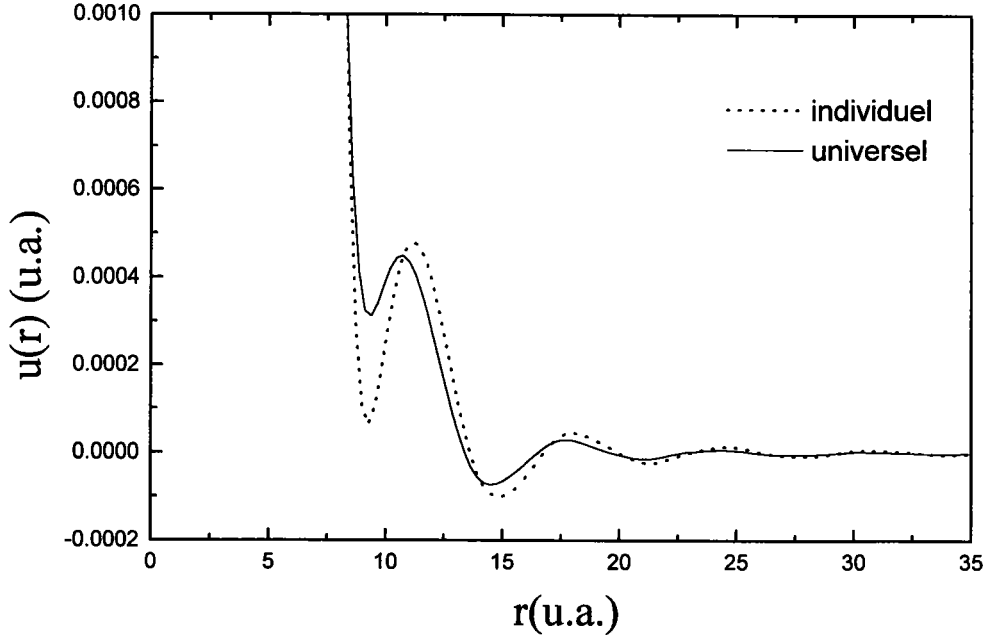


Figure 2.1: Potentiel effectif du Fiolhais pour le Ba au voisinage du point de fusion

les équations intégrales qui sont basées sur la résolution du système d'équations formé par la relation d'Ornstein-Zernike (OZ) [50] couplée à une relation de fermeture [51, 52].

Après avoir remarqué qu'il est difficile d'obtenir les détails de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  à longue distance par la méthode de DM et que la méthode de perturbations thermodynamiques manque de précision [53], nous avons choisi la méthode des équations intégrales fondée sur la physique statistique classique.

### 2.4.1 Fonctions de distribution

Considérons l'ensemble grand canonique où le nombre de particules  $N$  est variable, le volume  $V$ , la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$  sont constants [54]. Dans cet ensemble, la densité de probabilité est donnée par

$$P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) + \beta N \mu] \quad (2.57)$$

où

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N) \quad (2.58)$$

est l'hamiltonien des  $N$  particules de masse  $m$ , de positions  $\mathbf{r}^N$  et de moments  $\mathbf{p}^N$ .  $U(\mathbf{r}^N)$  est l'énergie potentielle d'interaction et  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

La normalisation de la densité de probabilité

$$\sum_{N=0}^{\infty} \iint P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad (2.59)$$

permet d'obtenir la fonction de grande partition

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta N \mu) \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta H) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.60)$$

Le facteur  $\frac{1}{N!}$  tient compte de l'indiscernabilité des particules et  $\frac{1}{h^{3N}}$ , où  $h$  est la constante de Planck, est la correction quantique de la limite classique de l'élément de volume

$$d\tau^N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i}{h^3}. \quad (2.61)$$

La connaissance de la densité de probabilité  $P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  permet de calculer la probabilité  $P(N)$  de trouver un système avec exactement  $N$  particules, sans tenir compte de leurs positions et de leurs impulsions

$$P(N) = \iint P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.62)$$

La densité de probabilité  $P(N, \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  permet également de définir une nouvelle fonction de distribution, appelée fonction de distribution générique, utile dans les calculs ultérieurs et définie par

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint P_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n}. \quad (2.63)$$

C'est une mesure de la probabilité de trouver  $n$  particules dans un élément d'espace des phases de volume  $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$ . Par intégration sur les impulsions, on obtient la fonction de distribution générique spatiale

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \sum_{N \geq n} \frac{\Gamma^N}{\Xi (N-n)!} \int \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^{N-n} \quad (2.64)$$

où  $\Gamma = \frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda}$  est l'activité et  $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$  la longueur d'onde thermique. Après avoir défini la fonction de distribution générique spatiale, nous allons introduire une nouvelle fonction réduite, ou fonction de corrélation spatiale, qui est définie de la façon suivante pour un système homogène

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\rho^n}. \quad (2.65)$$

Pour l'étude de la structure des liquides, la fonction la plus importante est la fonction de corrélation de paire, (encore appelée fonction de distribution radiale) car elle est susceptible d'être mesurée expérimentalement par diffraction de rayons  $X$  ou de neutrons.

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^2}. \quad (2.66)$$

Lorsque les liquides sont isotropes et homogènes, on écrit simplement cette fonction

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r). \quad (2.67)$$

Il n'existe pas d'expression analytique exacte de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ , et elle ne peut donc être obtenue que numériquement. Une fois la fonction de corrélation de paire obtenue, on peut en tirer le facteur de structure  $S(q)$  qui est par ailleurs une quantité directement mesurable par les expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons

$$S(q) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.68)$$

En introduisant  $h(r) = g(r) - 1$  (appelée fonction de corrélation totale) qui tend vers zéro lorsque les particules sont indépendantes, le facteur de structure s'écrit

$$S(q) = 1 + \rho \int h(r) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.69)$$

La fonction de corrélation de paire  $g(r)$  joue un rôle fondamental dans la théorie des liquides puisqu'elle renseigne sur les corrélations spatiales entre les ions. En effet,  $g(r)$  est presque nulle dans le cœur de l'atome ; à l'extérieur, elle présente des oscillations amorties autour de la valeur 1, les maxima correspondant aux couches des premiers, deuxièmes, ... voisins ; enfin,  $g(r)$  tend vers 1 lorsque  $r$  est grand.

De plus, la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ , avec le potentiel de paire  $u(r)$ , permet de déterminer un grand nombre de propriétés thermodynamiques et dynamiques [55], qu'il s'agisse des gaz rares ou des liquides métalliques.

### 2.4.2 Les grandeurs thermodynamiques

Une différence essentielle entre les gaz rares et les liquides métalliques est que, pour les premiers, le potentiel effectif est quasi indépendant de la densité, ce qui n'est pas le cas des seconds, ce qui complique les expressions des grandeurs thermodynamiques.

#### Cas des gaz rares

La température, le volume et la pression sont des grandeurs thermodynamiques reliées entre elles dans l'ensemble grand canonique par l'équation d'état

$$PV = k_B T \ln \Xi. \quad (2.70)$$

Or, la pression étant une grandeur intensive, la relation ci-dessus permet d'expliciter la pression

$$P = k_B T \frac{\partial \ln \Xi(V, T, \mu)}{\partial V} \quad (2.71)$$

qui s'exprime en fonction de l'énergie potentielle sous la forme [56]

$$P = \rho k_B T - \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z^N}{N!} \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}^N)) \frac{dU_N}{dV} d\mathbf{r}^N. \quad (2.72)$$

Si l'on utilise l'hypothèse selon laquelle l'énergie potentielle est une somme de potentiels de paire (relation 2.2), la pression du viriel, en unité  $\rho k_B T$ , s'écrit :

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - \frac{\rho}{3k_B T} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) dr. \quad (2.73)$$

Une autre grandeur thermodynamique, aussi importante que la pression, est l'énergie interne  $E$ . Dans le cas d'un liquide simple, on montre que cette quantité s'écrit en terme de potentiel de paire  $u(r)$  et de fonction de corrélation de paire  $g(r)$  sous la forme

$$E = \frac{3}{2} \frac{\langle N \rangle}{\beta} + 2\pi \langle N \rangle \rho \int_0^\infty r^2 g(r) u(r) dr. \quad (2.74)$$

Par ailleurs, la limite du facteur de structure statique en  $q = 0$  est

$$S(0) = 1 + 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) dr = \frac{\rho}{\beta} \chi_T(\rho) \quad (2.75)$$

où  $\chi_T$  est la compressibilité isotherme définie par

$$\chi_T^{-1} = -V \left( \frac{dP}{dV} \right)_T = \rho \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T. \quad (2.76)$$

Elle peut également s'exprimer en fonction des fluctuations du nombre de particules, soit

$$\chi_T = \frac{\beta \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\rho \langle N \rangle} \quad (2.77)$$

de sorte que l'intégration de la relation (2.76) entraîne

$$P_c = \frac{1}{\beta} \int_0^\rho \frac{d\rho'}{\rho' \chi_T(\rho')}. \quad (2.78)$$

### Cas des métaux liquides

Après avoir présenté les expressions des grandeurs thermodynamiques des gaz rares dans le paragraphe précédent, nous donnons ici les expressions correspondantes pour les métaux liquides. Ainsi, l'énergie interne [57] fait cette fois intervenir explicitement la densité  $\rho$  du fluide par l'intermédiaire des fonctions  $u(r, \rho)$  et  $g(r)$

$$\frac{E}{\langle N \rangle} = \frac{3}{2} k_B T + U(\rho) + 2\pi \rho \int u(r, \rho) g(r) r^2 dr. \quad (2.79)$$

Les trois termes qui composent l'énergie interne sont respectivement l'énergie cinétique, une contribution qui ne dépend que du volume et une contribution qui dépend du volume et de la structure.

L'expression de la pression du viriel, obtenue par Ascarelli et Harrison [58], s'écrit

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{\partial U(\rho)}{\partial \rho} + 2\pi \rho^2 \int \left\{ \rho \frac{\partial u(r)}{\partial \rho} - \frac{r}{3} \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right\} g(r) r^2 dr. \quad (2.80)$$

Pour calculer la compressibilité des métaux, il suffit de dériver la pression par rapport à la densité et de la remplacer dans la relation (2.76), mais l'expression est naturellement plus

compliquée que dans le cas des gaz rares. Nous montrons cette expression tirée de la thèse de Jakse [59], soit

$$\frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 2 \frac{P}{\rho k_B T} - 1 + \frac{2\pi\rho}{k_B T} \int \rho \frac{\partial u(r)}{\partial \rho} g(r) r^2 dr + \frac{\rho^2}{k_B T} \frac{\partial^2 U(\rho)}{\partial \rho^2} + \sum_{k=1}^4 B_k \quad (2.81)$$

où

$$B_1 = -\frac{2\pi\rho}{k_B T} \int r^2 g(r, \rho) \frac{r\rho}{3} \frac{\partial^2 u(r, \rho)}{\partial \rho \partial r} dr, \quad (2.82)$$

$$B_2 = \frac{2\pi\rho}{k_B T} \int r^2 g(r, \rho) \rho^2 \frac{\partial^2 u(r, \rho)}{\partial \rho^2} dr, \quad (2.83)$$

$$B_3 = -\frac{2\pi\rho^2}{k_B T} \int r^2 \frac{\partial g(r, \rho)}{\partial \rho} \frac{r}{3} \frac{\partial u(r, \rho)}{\partial r} dr, \quad (2.84)$$

$$B_4 = \frac{2\pi\rho^2}{k_B T} \int r^2 \frac{\partial g(r, \rho)}{\partial \rho} \rho \frac{\partial u(r, \rho)}{\partial \rho} dr. \quad (2.85)$$

### 2.4.3 Les équations intégrales

Il a déjà été dit que le facteur de structure est obtenu expérimentalement par diffraction de rayons  $X$  ou de neutrons et que sa transformée de Fourier correspond à la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ . Cependant, cette dernière peut être calculée à l'aide de certaines théories approximatives parmi lesquelles les équations intégrales sont les plus employées.

Il existe deux catégories d'équations intégrales. La première est due à Yvon [60] et à Born et Green [56]. La seconde, dans laquelle on trouve les approximations de Percus-Yevick [51] et de la chaîne hyper-réticulée ( $HNC$ ), met en œuvre l'équation d'Ornstein-Zernike avec une équation de fermeture. Bien que la seconde catégorie d'équations intégrales fournit des résultats plus satisfaisants que l'équation de Born-Yvon-Green, nous allons en donner un bref aperçu dans la suite de ce paragraphe.

#### Equation de Born-Yvon-Green

Cette équation est basée sur la définition de la fonction de corrélation de paire. Elle est obtenue en dérivant la fonction de corrélation à deux corps  $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  par rapport à la variable  $\mathbf{r}_1$ . Tous calculs effectués, on obtient

$$k_B T \frac{\partial \ln \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{\partial U(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} - \int \frac{\partial U(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\rho_N^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3. \quad (2.86)$$

Cette relation intégral-différentielle relie la fonction de distribution de triplets  $g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  à la fonction de distribution de paire  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Elle signifie que la connaissance de la fonction de distribution des paires est tributaire de la fonction de distribution de triplets. Par conséquent, l'équation intégral-différentielle ci-dessus est inexploitable à moins de recourir à une approximation pour  $g^{(3)}$ . La plus célèbre de ces approximations est celle de Kirkwood [61]

$$\frac{\rho_N^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \rho g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3). \quad (2.87)$$

Bien que grossière, cette approximation a été très souvent faite dans le passé. Aujourd'hui l'équation de Born-Yvon-Green est abandonnée au profit d'équations qui font appel à la relation d'Ornstein-Zernike et qui s'avèrent plus performantes.

### Relation d'Ornstein-Zernike

La fonction de corrélation totale  $h(r)$  entre deux particules est la somme de la fonction de corrélation directe  $c(r)$  et de la fonction de corrélation indirecte  $\gamma(r)$  due à la présence des autres particules. L'équation d'Ornstein-Zernike [50] traduit la corrélation totale  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  entre deux particules en fonction de leur corrélation directe  $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  et de leur corrélation indirecte  $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  au moyen de la relation

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.88)$$

$$= c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho \int h(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \cdot c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3. \quad (2.89)$$

Dans cette relation, la fonction de corrélation indirecte s'exprime comme le produit de convolution de la fonction de corrélation directe entre les particules 1 et 3 et la fonction de corrélation totale entre 3 et 2.

En introduisant la relation (2.89) dans elle-même, on aboutit à

$$\begin{aligned} h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho \int c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)c(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \\ &\quad + \rho^2 \int c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)c(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)c(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (2.90)$$

où il apparaît que la fonction de corrélation totale entre deux particules 1 et 2 est la somme de leur fonction de corrélation directe et des fonctions de corrélation directe faisant intervenir une particule intermédiaire, deux particules intermédiaires, etc...

L'équation d'Ornstein-Zernike contient deux fonctions inconnues  $c(r)$  et  $h(r)$ , de sorte qu'il faut une équation supplémentaire pour la résoudre et déterminer la structure. Cette équation supplémentaire, appelée relation de fermeture, dépend de l'interaction entre les particules et relie tout naturellement  $c(r)$  au potentiel de paire  $u(r)$ . Néanmoins, cette équation n'est connue que sous forme approximative.

Notons que la résolution du système d'équations intégrales se fait souvent dans l'espace réciproque, c'est pourquoi il est judicieux de donner la transformée de Fourier de la relation (2.89)

$$h(q) = c(q) + \rho \cdot c(q) \cdot h(q). \quad (2.91)$$

Comme  $h(r) = g(r) - 1$ , il est facile par ailleurs de montrer que



$$S(q) = 1 + \rho \cdot h(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)}. \quad (2.92)$$

### Equation de Percus-Yevick

Cette approximation consiste à supposer que la fonction de corrélation directe  $c(r)$  est la différence entre la fonction de corrélation de paire,  $g(r) = (h(r) + 1)$ , et la fonction  $y(r)$  qui varie peu quelque soit le potentiel de paire employé

$$\begin{aligned} y(r) &= \exp \{ \ln g(r) + \beta u(r) \} \\ &= g(r) \exp(\beta u(r)). \end{aligned} \quad (2.93)$$

Par conséquent, la fonction de corrélation directe dans l'approximation de Percus-Yevick s'écrit

$$c(r) \simeq c^{PY}(r) = g(r) - y(r) \quad (2.94)$$

$$c^{PY}(r) = g(r) [1 - \exp(\beta u(r))] \quad (2.95)$$

Cette équation donne de bons résultats pour des potentiels très durs et de courte portée. Mais elle a surtout l'avantage de conduire à une solution analytique dans le cas d'un potentiel de sphères dures (HS, hard spheres).

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

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

Cette approximation consiste à considérer une forme approchée de la fonction  $y(r)$  provenant du développement limité de l'exponentielle

$$y(r) \simeq 1 + \ln g(r) + \beta \cdot u(r)$$

Ainsi,

$$c^{HNC}(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \beta \cdot u(r). \quad (2.96)$$

A l'opposé de l'équation de PY, l'équation HNC donne de meilleurs résultats pour des potentiels qui présentent une partie attractive à longue portée. Cependant, pour les métaux liquides, ni l'une ni l'autre des équations n'est bien adaptée au calcul de la structure des liquides métalliques puisque les potentiels réalistes possèdent à la fois une partie répulsive relativement molle et une partie oscillante à longue portée.

### Approximation sphérique moyenne (MSA)

Cette relation de fermeture est basée sur la séparation du potentiel de paire en deux parties sous la forme [62]

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (2.97)$$

où  $u_0(r)$  constitue la partie répulsive et  $u_1(r)$  la partie attractive qui est généralement faible et à longue portée.

L'approximation sphérique moyenne (MSA, mean spherical approximation) assimile la partie répulsive à un potentiel de sphère dure et traite la partie attractive par la théorie de la réponse linéaire. Cette approximation se traduit par les conditions

$$\begin{aligned} g(r) &= 0 & \text{si } r < \sigma \\ c(r) &= -\beta u(r) & \text{si } r > \sigma \end{aligned} \quad (2.98)$$

où  $\sigma$  est le diamètre des sphères dures. L'intérêt principal de cette équation réside dans ce qu'elle conduit à des résultats analytiques pour le modèle des sphères dures chargées (CHS, charged hard spheres) [63, 64]

$$u^{CHS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ \frac{q^2}{r} & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.99)$$

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

### Equation intégrale SMSA

L'approximation sphérique moyenne se généralise à des potentiels continus par l'équation intégrale appelée SMSA (soft core mean spherical approximation). Elle est mise en œuvre [52] en traitant la partie répulsive  $u_0$  par l'approximation de Percus-Yevick

$$c_0(r) = g_0(r) [1 - \exp(\beta u_0(r))] \quad (2.100)$$

et la partie oscillante comme le préconise la MSA

$$c_1(r) = -\beta u_1(r). \quad (2.101)$$

Ainsi, la fonction de corrélation directe devient

$$\begin{aligned} c^{SMSA}(r) &= c_0(r) + c_1(r) \\ &= g_0(r) [1 - \exp(\beta u_0(r))] - \beta u_1(r) \end{aligned} \quad (2.102)$$

où

$$c^{SMSA}(r) = \exp(-\beta u_0(r)) \{ \gamma(r) + 1 - \beta U_1(r) \} - \gamma(r) - 1. \quad (2.103)$$

Pour réaliser les calculs de la structure statique des liquides, nous avons choisi la méthode intégrale SMSA car c'est une approximation très précise, bien adaptée aux potentiels réalistes et utilisable pour les potentiels des métaux liquides qui sont construits avec la théorie des pseudopotentiels. De plus nous avons employé la séparation du potentiel de paire suggérée par Weeks, Chandler et Andersen [62] qui consiste à couper le potentiel au premier minimum.

### Méthode de résolution numérique

Une fois introduite dans l'équation d'Ornstein-Zernike (OZ), l'approximation choisie peut être résolue de façon autocohérente. Le système constitué par la relation d'OZ et la relation de fermeture ne peut se résoudre analytiquement. 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. Picard a proposé une méthode simple qui consiste à introduire dans la relation de fermeture, dont les relations (2.95), (2.96), (2.98) et (2.103) sont des exemples et dont la forme générale est

$$F [c(r), U(r), \gamma(r)] = 0, \quad (2.104)$$

une fonction d'essai  $\gamma^0(r)$  à l'issue de cette opération, on obtient une fonction  $c^{(0)}$  qui doit être introduite à son tour dans l'équation d'Ornstein-Zernicke afin d'obtenir  $\gamma^{(1)}$ , puis de recommencer le processus. L'inconvénient majeur de cette méthode qui se réoule dans l'espace réel est qu'elle converge lentement.

La méthode de Newton-Raphson est plus rapide que celle de Picard. Elle utilise la discrétisation des fonctions de corrélation dans l'espace réciproque et nécessite d'inverser une matrice d'ordre  $n$  lors de chaque itération, où  $n$  le nombre de valeurs discrètes.

Gillan [65] a proposé de combiner les avantages des deux méthodes, en traitant la partie la plus sensible de  $h(r)$  par la méthode de Newton-Raphson et la partie stable par la méthode de Picard. Pour ce faire, la fonction  $\gamma$  est décomposée en deux parties

$$\gamma(r_i) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} p_{\alpha}(r_i) + \Delta\gamma(r_i) \quad (2.105)$$

avec  $i = 1, \dots, N$  et  $\Delta\gamma(r)$  s'étend sur tout l'intervalle  $r \in [0, +\infty[$ .

Dans notre travail, nous utilisons une méthode analogue à celle de Gillan, quoique plus rapide, la méthode de Labik [66, 67, 59]. Dans cette méthode,  $\Delta\gamma$  n'est non nul qu'au delà d'une limite  $M$  qui correspond à la taille des matrices à inverser, avec

$$\gamma = \begin{cases} \sum_{\alpha} a_{\alpha} Q_{\alpha} & \text{si } \alpha \leq M \\ \Delta\gamma & \text{si } \alpha > M. \end{cases} \quad (2.106)$$

### Equation intégrale de mélange

Les équations intégrales de mélange ont été introduites pour corriger certains défauts que présentent les équations intégrales non paramétrées de PY, HNC, SMSA... En effet, ces équations intégrales ne sont pas en mesure de fournir simultanément des résultats corrects pour la structure et pour les grandeurs thermodynamiques car les compressibilités calculées par l'équation d'état du viriel (relation 2.73) et par l'équation de compressibilité (relation 2.75) ne sont pas égales. Ceci est connu comme étant l'incohérence thermodynamique.

Zerah et Hansen [68] ont proposé une équation intégrale de mélange HMSA (hybridized mean spherical approximation) qui est une interpolation entre les approximations SMSA et HNC décrites dans les paragraphes précédents. La fonction de corrélation correspondante s'écrit

$$c^{HMSA}(r) = \exp(-\beta u_0(r)) \left\{ 1 + \frac{\exp [f(r) \{ \gamma(r) - \beta u_1(r) \}] - 1}{f(r)} \right\} - \gamma(r) - 1 \quad (2.107)$$

où  $u(r) = u_0(r) + u_1(r)$  et  $f(r)$  est la fonction de mélange que l'on écrit généralement en fonction d'un paramètre ajustable  $\alpha$  positif

$$f(r) = 1 - \exp(-\alpha r) \quad (2.108)$$

et qui obéit aux contraintes suivantes

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

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

Elle peut aussi être nulle dans le cœur de la particule et se réduire à une constante  $f_0$  qui dépend de la température et de la densité à l'extérieur du cœur [59]. Cette constante est déterminée de façon à avoir l'égalité des compressibilités calculées par l'équation du viriel (2.73) et par l'équation de compressibilité (2.75), ce qui élimine l'incohérence thermodynamique.

Il existe d'autres équations intégrales de mélange comme celle Rogers et Young [69] qui est une interpolation entre les approximations de PY et HNC. Sa fonction de corrélation s'écrit

$$c^{RY}(r) = \exp(-\beta u(r)) \left\{ 1 + \frac{\exp [f(r)\gamma(r)] - 1}{f(r)} \right\} - \gamma(r) - 1. \quad (2.109)$$

Dans ce travail, nous utiliserons l'équation intégrale SMSA et l'équation intégrale HMSA pour déterminer la structure statique des fluides.

#### 2.4.4 Modèle viscoélastique

Sorti des modèles simples exposés au chapitre 1, la détermination analytique du facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  peut également se faire par d'autres modèles plus élaborés. Parmi eux, citons la méthode du couplage de mode [70, 71, 72, 73] et l'approximation viscoélastique [74, 75, 76]. Ces deux approches ont en commun le fait qu'elles utilisent la notion de fonction mémoire. En effet, il est montré que toute fonction de corrélation  $\psi(q, t)$  est liée à une fonction mémoire  $K^{(1)}(q, t)$  par la relation

$$\frac{d}{dt} \psi(q, t) = \int_0^t K^{(1)}(q, t - \tau) \cdot \psi(q, \tau) \cdot d\tau. \quad (2.110)$$

En clair, la variation de la fonction de corrélation à l'instant  $t$  est liée à son histoire, c'est-à-dire aux valeurs qu'elle a prises successivement entre le temps 0 et  $t$ , par la fonction mémoire  $K^{(1)}(q, t)$  au moyen de l'intégrale de convolution des fonctions  $\psi(q, t)$  et  $K^{(1)}(q, t)$ .

Or la fonction mémoire  $K^{(1)}(q, t)$  possède elle-même une fonction mémoire  $K^{(2)}(q, t)$  et ainsi de suite

$$\frac{d}{dt} K^{(1)}(q, t) = \int_0^t K^{(2)}(q, t - \tau) \cdot K^{(1)}(q, \tau) \cdot d\tau \quad (2.111)$$

$$\frac{d}{dt} K^{(n)}(q, t) = \int_0^t K^{(n+1)}(q, t - \tau) \cdot K^{(n)}(q, \tau) \cdot d\tau. \quad (2.112)$$

Cette chaine d'équations est commode à résoudre en utilisant leurs transformées de Laplace, avec

$$\tilde{\psi}(q, s) = \frac{\psi(q, 0)}{s + \tilde{K}^{(1)}(q, s)} \quad (2.113)$$

$$\tilde{K}^{(n)}(q, s) = \frac{\delta_n}{s + \tilde{K}^{(n+1)}(q, s)} \quad (2.114)$$

où  $s$  est la variable conjuguée du temps et

$$\delta_n = K^{(n)}(q, 0). \quad (2.115)$$

En insérant l'expression de  $\tilde{K}^{(n+1)}$  dans celle de  $\tilde{K}^{(n)}$  on parvient à l'expression en fraction infinie introduite par Mori [77] qui définit  $\tilde{\psi}(q, s)$

$$\tilde{\psi}(q, s) = \frac{\psi(q, 0)}{s + \frac{\delta_1}{s + \frac{\delta_2}{s + \frac{\delta_3}{s + \dots}}}} \quad (2.116)$$

Dans le cas où  $\psi(q, t)$  est la fonction de diffusion intermédiaire  $F(q, t)$ , il s'ensuit que

$$\psi(q, 0) = F(q, 0) = S(q), \quad (2.117)$$

où le moment d'ordre 2 de  $S(q, \omega)$  introduit au chapitre 1 (équation. 1.97) est

$$\delta_1 = \omega_0^2 = \frac{q^2}{m \cdot \beta \cdot S(q)}, \quad (2.118)$$

et

$$\delta_2 = \omega_l^2 - \omega_0^2 = \frac{3q^2}{m\beta} + \Omega_0^2 - \Omega_k^2 - \omega_0^2, \quad (2.119)$$

où  $\omega_l^2$  est relié au moment d'ordre 4 (équation. 1.98). D'un point de vue pratique, il faut tronquer la fraction à un ordre donné. L'approximation viscoélastique postule précisément que

$$K^{(3)}(q, t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau(q)}\right). \quad (2.120)$$

Cette approximation est justifiée par le fait que  $K^{(3)}(q, t)$  décroît rapidement avec un temps caractéristique  $\tau(q)$ . Or, puisque,

$$\tilde{K}^{(3)}(q, s) = \frac{1}{\tau(q)} \quad (2.121)$$

la transformée de Laplace de la fonction intermédiaire devient

$$\tilde{F}(q, s) \simeq \frac{S(q)}{s + \frac{\omega_0^2}{s + \frac{\omega_l^2 - \omega_0^2}{s + \frac{1}{\tau(q)}}}} \quad (2.122)$$

Compte-tenu des relations existant entre les transformées de Fourier et de Laplace,

$$S(q, \omega) = TF [F(q, t)] = \frac{1}{\pi} Re \tilde{F}(q, s = i\omega), \quad (2.123)$$

on aboutit à

$$S(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{S(q)\omega_0^2(\omega_l^2 - \omega_0^2)\tau(q)}{[\omega\tau(q)(\omega^2 - \omega_l^2)]^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2}. \quad (2.124)$$

Il s'avère que cette expression conduit bien aux expressions des moments de  $S(q, \omega)$ . Pour effectuer son calcul il faut naturellement choisir une loi appropriée du temps de relaxation  $\tau(q)$ . Celle qui a été utilisée ici est [74]

$$\tau^{-1}(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\omega_l^2 - \omega_0^2]^{1/2}. \quad (2.125)$$

### 2.4.5 Résumé

Dans ce chapitre intitulé "de l'interaction à la structure", il a tout d'abord été question des interactions dans les liquides. Pour les gaz rares, on utilise des potentiels empiriques qui combinent les répulsions à courtes distances entre les atomes et les forces de dispersion à longues distances. Pour les métaux, les potentiels d'interactions sont construits sur la base de la théorie microscopique électronique. Précisément, on utilise la théorie des perturbations au second ordre pour traiter l'interaction électron-ion (ou pseudopotentiel) et la théorie de la réponse linéaire pour tenir compte du gaz d'électrons homogène. Il se trouve que le potentiel interionique  $u(r)$  dépend de la nature du pseudopotentiel  $w(r)$  et du choix de la fonction diélectrique  $\epsilon(q)$ .

Il a été ensuite question de la structure statique des liquides. L'étude de la structure repose sur la mécanique statistique classique et plus particulièrement sur la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ . Cette fonction qui est liée à la transformée de Fourier du facteur de structure  $S(q)$  peut évidemment être comparée aux grandeurs expérimentales obtenues par diffraction de rayons X et de neutrons. Elle peut être calculée par simulation numérique ou au moyen de méthodes semi-analytiques. Dans ce travail, nous déterminons  $g(r)$  uniquement au moyen de la méthode des équations intégrales et principalement avec l'équation intégrale de mélange HMSA.

Enfin, nous terminons le chapitre par la présentation succincte du modèle viscoélastique qui permet de calculer le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  des liquides. Ce paragraphe aurait pu avoir sa place dans le chapitre 1, mais nous avons préféré le placer directement après la présentation du facteur de structure statique. D'autre part, nous sommes bien conscients que le facteur de structure dynamique peut se calculer par dynamique moléculaire et par des modèles théoriques plus élaborés que le modèle viscoélastique. Dans le prolongement de ce travail nous sommes actuellement en train d'utiliser la méthode du "couplage de modes" qui est fondée sur l'étude simultanée de deux processus dynamiques différents dans l'évolution de toute propriété dépendante du temps. Le premier est dû à une rapide "décorrélation" des interactions à courte distance qui est identifiée avec le processus de "collisions binaires". Le second est attribué au couplage de la variable dynamique intéressante avec d'autres variables collectives (appelées modes) lentement amorties.

Dans le prochain chapitre, nous montrerons quelques résultats de structure statique et dynamique des gaz rares et des métaux alcalins. Nous verrons en particulier que le pseudopotentiel de Fiolhais est particulièrement bien adapté à la description de la structure des métaux liquides, bien qu'il ait été construit pour l'état solide, ce qui lui confère un avantage indéniable sur d'autres pseudopotentiels qui sont parfois beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre.



## Chapitre 3

# PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Introduction

Après avoir présenté, dans les deux premiers chapitres, les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des propriétés dynamiques des fluides denses ainsi que la théorie microscopique qui permet de relier les propriétés structurales et thermodynamiques de la matière aux interactions entre les particules, nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus.

Ce chapitre se compose essentiellement de quatre parties. Les deux premières ont trait à la structure de l'argon au point triple et au point critique, la troisième contient une étude des propriétés structurales et thermodynamiques du rubidium au voisinage du point de fusion et la quatrième est dédiée principalement à la transition métal-non-métal du rubidium. Toutes ces études débutent par une présentation des potentiels d'interaction, se poursuivent par le calcul de la structure statique et se terminent par celui de la structure dynamique. Pour les métaux, nous calculons, en plus, les grandeurs thermodynamiques.

Comme élément d'étude des gaz rares, nous avons choisi l'argon parce que c'est un élément simple, correctement décrit par la mécanique statistique classique contrairement à l'hélium ou au néon, et parce qu'il existe de nombreux résultats expérimentaux [78, 79] permettant d'effectuer des comparaisons et de tester les divers modèles et approximations utilisés. Pour les calculs, on fait appel à des formes analytiques empiriques du potentiel d'interaction. Le potentiel de Lennard-Jones a tout d'abord été choisi. Mais ce potentiel à deux paramètres est trop simple pour traiter correctement les propriétés structurales et thermodynamiques [22]. C'est pourquoi nous avons utilisé deux autres potentiels, celui de Tejero [27] qui contient aussi deux paramètres et celui d'Aziz [2, 28] à huit paramètres dont les formes analytiques ont été présentées au chapitre 2.

Les métaux normaux diffèrent des gaz rares par la présence des électrons de conduction qui sont la cause d'oscillations à longue distance dans leurs potentiels interioniques. Pour décrire les propriétés de ces électrons, les physiciens ont d'abord développé des modèles simples basés sur la mécanique classique. Malheureusement, ces modèles soulevaient souvent plus de problèmes qu'ils n'en résolvaient. Parmi eux, citons le modèle des électrons libres dans lequel les électrons les



moins liés aux atomes se déplacent librement au sein du métal, formant un gaz d'électrons libres dont on néglige l'énergie d'interaction. Utilisé sous sa forme classique par Drude [80], ce modèle a permis d'expliquer en partie les propriétés de transport électronique des métaux. Cependant, il ne peut pas expliquer la capacité calorifique et la susceptibilité magnétique dues aux électrons de conduction. Bien que la théorie des métaux liquides ait beaucoup de points communs avec celle des autres liquides, le problème est compliqué par le fait que le gaz d'électrons nécessite un traitement quantique. Parmi les modèles quantiques les plus simples, se trouve celui de Sommerfeld [81, 82] qui ne permet cependant que la description des phénomènes liés à l'énergie cinétique des électrons, puisque, là encore, les interactions entre électrons sont négligées.

Pour traiter correctement le problème, il s'avère donc nécessaire de développer une théorie plus puissante dans laquelle les interactions électron-électron et électron-ion ne peuvent plus être ignorées. Une meilleure compréhension des phénomènes et des progrès importants dans la détermination des propriétés électroniques, thermodynamiques et mêmes structurales pour les liquides métalliques ont pu être accomplis lorsqu'il a été tenu compte des interactions électron-électron au moyen de la fonction diélectrique et des interactions électron-ion par les pseudopotentiels.

La description actuelle des potentiels interioniques calculés à partir d'un pseudopotentiel et des théories d'écrantage a permis de prédire avec succès, en s'appuyant sur les théories *ad hoc*, les propriétés statiques ( $g(r)$  et  $S(q)$ ) et thermodynamiques ( $E$ ,  $p$ ,  $\chi_T$ ) des métaux simples. Mais certaines difficultés apparaissent pour décrire les interactions dès qu'il s'agit de systèmes plus complexes comme les métaux de transition, voire même certains métaux polyvalents. Dans ce travail, nous avons limité notre étude aux métaux alcalins qui sont des métaux simples par excellence et pour lesquels la description des interactions est fiable. Au delà de la modélisation des interactions, les propriétés dynamiques demeurent un domaine peu exploré expérimentalement. Seuls quelques métaux ont été étudiés par diffusion inélastique de neutrons ou de rayons  $X$  : Li [83, 84], Na [85, 86], Rb [87, 88, 89, 90], Cs [91, 92], Pb [93, 94], Bi [95]. Le rubidium est à notre connaissance le seul pour lequel des mesures ont été effectuées le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur en direction du point critique. Sur le plan théorique, les propriétés dynamiques suscitent un intérêt croissant depuis quelques années, mais ce sont surtout les propriétés individuelles ( $S_s(q, \omega)$ , fonction d'auto-corrélation des vitesses, coefficient d'auto-diffusion,...) qui sont l'objet de ces études. Les propriétés collectives font figures de parent pauvre. Citons à titre d'illustration l'étude par dynamique moléculaire de Li [96] et de Cs [97]. Quant à Rb, il a été étudié par dynamique moléculaire [98], par la théorie du couplage de modes [71] et partiellement à l'aide du modèle viscoélastique [99].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux métaux alcalins. Après notre étude de l'argon, nous présentons les résultats d'une étude détaillée du rubidium pris comme élément représentatif des métaux alcalins. L'influence de différents paramètres caractéristiques des interactions électron-ion et électron-électron sur les propriétés structurales et thermodynamiques de Rb au voisinage du point de fusion est tout d'abord mise en avant. Puis, leur évolution le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur est examinée plus en détail. Enfin, deux travaux publiés sur Li et Cs sont présentés à la fin du chapitre.

## 3.2 Propriétés structurales de l'argon au point triple

### 3.2.1 Les potentiels interatomiques de l'argon

Dans ce paragraphe, nous représentons les trois courbes des potentiels qui ont été décrits dans le chapitre 2 et qui sont les potentiels de Lennard-Jones, de Tejero et d'Aziz (figure 3.1). Dans le tableau (3.1), nous indiquons les valeurs des paramètres de ces potentiels.

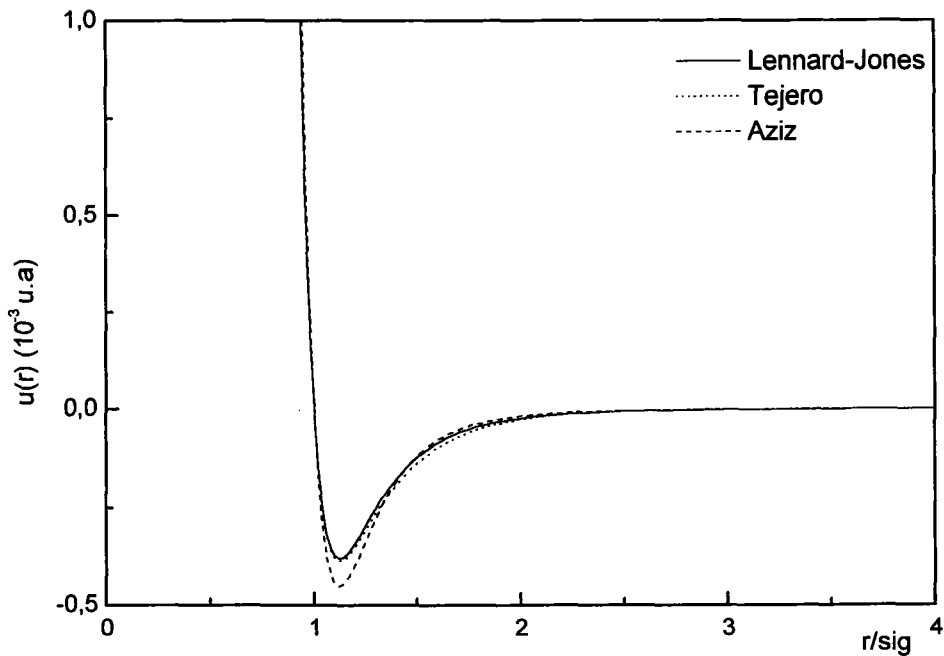


Figure 3.1: Potentiel pour Ar à  $T = 85,2 \text{ K}$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ . sig désigne la position du nœud du potentiel.

Une des caractéristiques marquantes de ces résultats est la très bonne coïncidence de la partie répulsive des trois potentiels. En fait, ce que la figure met en évidence est la similitude des duretés des potentiels car les courbes sont tracées ici en fonction d'une distance réduite  $\frac{r}{\sigma}$ , alors que  $\sigma$  varie légèrement d'un potentiel à l'autre. Le potentiel d'Aziz présente un minimum plus profond que les autres, tandis que les potentiels de Lennard-Jones et Tejero ont une allure similaire. Ces trois potentiels nous permettront d'estimer leurs qualités intrinsèques en les comparant par le calcul des structures statique et dynamique de l'argon.

Afin d'élargir la discussion et de ne pas rester limités à la comparaison de nos résultats avec l'expérience en ce qui concerne la structure qu'elle soit statique ou dynamique, deux états thermodynamiques ont été étudiés : le point triple et le point critique.

Lennard-Jones							
$\frac{\epsilon}{k_B} (K)$				$\sigma (\text{\AA})$			
119,8				3,405			
Tejero							
$\frac{\epsilon}{k_B} (K)$				$\sigma (\text{\AA})$			
121,6				3,351			
Aziz							
$\frac{C_6}{\epsilon}$	$\frac{C_8}{\epsilon}$	$\frac{C_{10}}{\epsilon}$	$\alpha$	$D$	$r_m (\text{\AA})$	$\frac{A}{\epsilon}$	$\frac{\epsilon}{k_B} (K)$
1,10785136	0,56072459	0,34602794	10,77874743	1,36	3,7565	226210,716	143,224

Tableau 3.1: Paramètres caractéristiques des potentiels de Lennard-Jones, Tejero et Aziz.

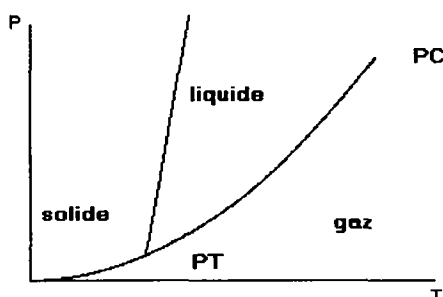


Figure 3.2: Courbe d'équilibre des phases d'un corps simple

L'état pour lequel trois phases d'une même substance peuvent exister simultanément en équilibre est appelé point triple (PT sur la figure 3.2). Pour l'argon, les valeurs de la température et de la densité au point triple sont :  $T = 85,2 K$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ .

La courbe d'équilibre qui sépare les phases liquide et gazeuse s'arrête au point PC (figure 3.2) appelé point critique. Pour l'argon, les valeurs de la température et de la densité à son voisinage sont :  $T_{cr} = 162,928 K$  et  $n_{cr} = 0,0091 \text{ \AA}^{-3}$ . Nous noterons que la valeur critique  $T_{cr}$  est sensiblement le double de la valeur au point triple. Aux températures supérieures à  $T_{cr}$  et aux pressions supérieures à  $p_{cr}$ , le milieu est homogène car il n'y a plus de distinction entre les phases liquide et gazeuse. Au delà du point critique on ne peut plus distinguer les états correspondant à l'une et l'autre phase.

Nous allons présenter, séparément pour le point triple et pour le point critique, nos résultats pour la fonction de distribution radiale  $g(r)$ , le facteur de structure statique  $S(q)$ , le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  et ses moments ; puis, nous les comparerons aux résultats expérimentaux. Rappelons que les trois potentiels utilisés ici ne dépendent pas de l'état thermodynamique mais seulement de l'élément considéré.

### 3.2.2 La structure statique de l'argon

#### La fonction de corrélation de paire $g(r)$

L'étude des liquides doit être abordée de façon spécifique par le calcul de la fonction de corrélation de paire. Cette fonction peut être déterminée par plusieurs méthodes. Signalons que de nombreux résultats numériques ont été obtenus par les méthodes de dynamique moléculaire ou de Monte-Carlo. Ces méthodes numériques très puissantes souffrent cependant de certains défauts provenant du fait que les systèmes étudiés ont un nombre de particules limité par la puissance des ordinateurs ( $10^4 - 10^5$  au lieu de  $10^{23}$ ) et que les temps de configurations échantillonnés sont limités par le temps de calcul. De tels calculs sont effectués dans notre groupe, mais, dans ce travail orienté vers les méthodes analytiques, nous avons utilisé la méthode des équations intégrales SMSA qui est beaucoup moins consommatrice de temps. Nous présentons, figure (3.3), nos résultats pour  $g(r)$ .

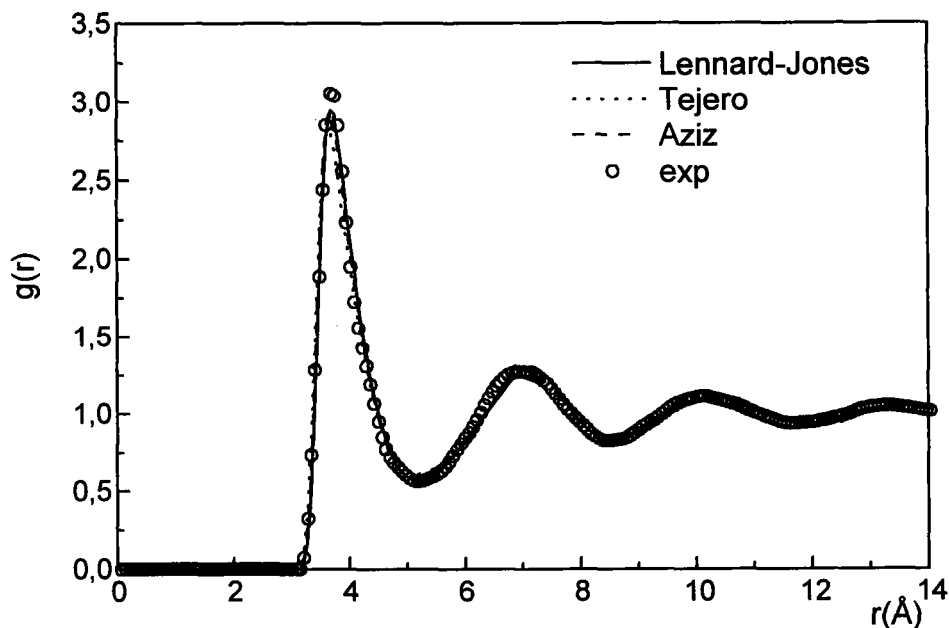


Figure 3.3: Fonction de corrélation de paire pour Ar à  $T = 85,2 K$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ .

La première remarque que l'on peut faire concerne l'allure générale de  $g(r)$ . A grande distance, elle oscille autour de l'unité, ce qui traduit l'absence d'ordre à longue distance dans les liquides. A petite distance, elle est essentiellement nulle car les atomes ne peuvent se pénétrer, ce qui reflète une forte répulsion des atomes dans cette région. Le premier pic de la distribution est bien prononcé et la position correspond à la distance entre paires d'atomes les plus proches. Les pics secondaires successifs correspondent à la présence des seconds voisins, puis des troisièmes...

La seconde remarque est que les trois courbes de  $g(r)$  obtenues avec les potentiels de Lennard-

Jones, d'Aziz et de Tejero sont extrêmement proches les unes des autres et de l'expérience. Le premier pic de  $g(r)$  obtenu avec le potentiel de Tejero est à peine moins élevé par rapport aux deux autres potentiels et il est légèrement décalé vers les petites distances. Après le pic principal, toutes les courbes sont indiscernables.

### Le facteur de structure statique $S(q)$

En suivant maintenant la même démarche que pour la fonction de corrélation de paire, nous allons comparer avec l'expérience les résultats du facteur de structure obtenus par la méthode intégrale SMSA. Signalons que les caractéristiques principales de  $S(q)$  pour un liquide classique sont :

- un pic principal suivi rapidement par des oscillations qui deviennent de plus en plus amorties autour de la valeur  $S(\infty) = 1$ ,
- $S(0)$  proportionnel à la compressibilité isotherme, donc différent de zéro.

Nos résultats sont présentés sur la figure (3.4). Nous pouvons constater l'excellent accord avec l'expérience, le meilleur accord étant obtenu avec les potentiels de Lennard-Jones et d'Aziz. La courbe de  $S(q)$  obtenue avec le potentiel de Tejero présente un pic principal sensiblement moins prononcé.

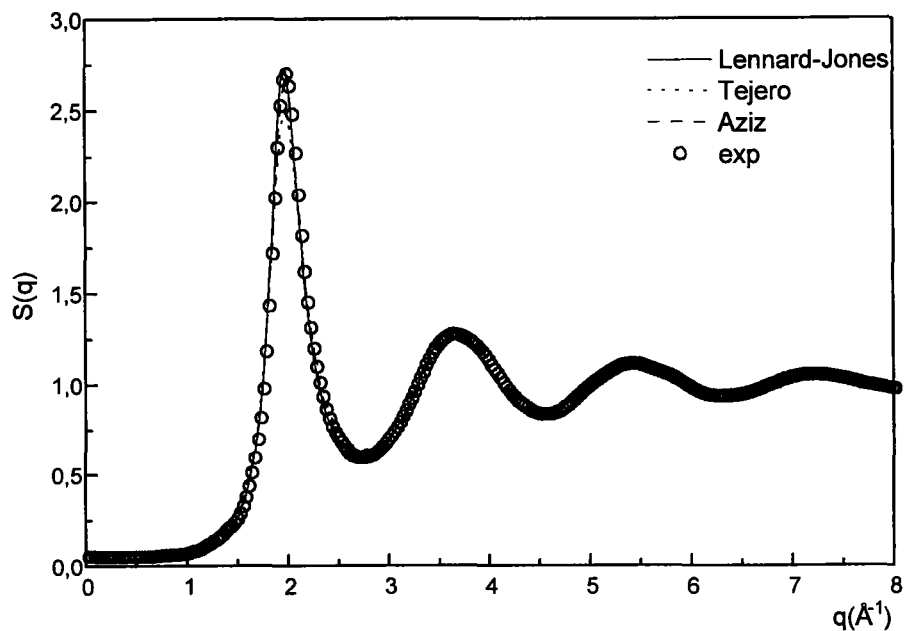


Figure 3.4: Facteur de structure statique pour Ar à  $T = 85,2 \text{ K}$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ .

L'étude de la structure statique met en évidence les qualités des potentiels employés et leurs aptitudes à rendre compte de l'arrangement des atomes dans l'argon. Dans la même optique, nous étendons maintenant l'étude aux propriétés dynamiques.

### 3.2.3 La structure dynamique de l'argon

#### Le facteur de structure dynamique $S(q, \omega)$

Une fois le potentiel interatomique, la fonction de corrélation de paire et le facteur de structure statique déterminés, on peut en déduire le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  par le modèle viscoélastique.

Dans tout liquide monoatomique excepté l'hélium, il y a des excitations collectives qui se propagent pour des vecteurs de transfert plus grands que  $1\text{\AA}^{-1}$ . Ces excitations s'observent sur  $S(q, \omega)$  qui présente des pics pour des valeurs de  $q$  bien définies.

L'argon a été étudié expérimentalement par diffusion de la lumière [100], par diffusion inélastique des neutrons [79, 101, 102] et par simulation sur ordinateur [103]. Lors des expériences de diffusion de la lumière ( $q$  très petit), des pics correspondants aux excitations collectives apparaissent nettement, en accord avec les prédictions des modèles hydrodynamiques. Par contre, ils sont absents dans la gamme de vecteurs de transfert accessibles par diffusion de neutrons ( $q \geq 1\text{\AA}^{-1}$  pour les expériences de Sköld *et al.* [79]). Les résultats de simulation [103] obtenus avec le potentiel de Lennard-Jones sont cohérents avec ces observations. Des pics n'apparaissent que pour des valeurs de  $q < 1\text{\AA}^{-1}$  et non au delà.

La figure (3.5) présente le facteur de structure dynamique calculé pour différentes valeurs de  $q$  ( $q = 1\text{\AA}^{-1}, 2\text{\AA}^{-1}$  et  $3\text{\AA}^{-1}$ ) choisies pour confronter nos résultats aux mesures expérimentales [79]. Pour chaque valeur de  $q$ , les facteurs de structure dynamique obtenus à partir des trois potentiels ont une allure similaire.

- Pour  $q = 1\text{\AA}^{-1}$ , nous remarquons une bonne concordance entre les résultats de calculs obtenus avec les potentiels de Tejero et d'Aziz ; ils ont la même valeur pour  $\omega = 0$  et sont plus proches de l'expérience que  $S(q, \omega)$  obtenu avec le potentiel de Lennard-Jones. A partir de  $\omega = 2\text{ meV}$ , les trois potentiels donnent des résultats très proches de l'expérience et nous remarquons un point d'inflexion au voisinage de  $\omega = 5\text{ meV}$  comme l'indique la courbe expérimentale.
- Pour  $q = 2\text{\AA}^{-1}$ , valeur correspondant à la position du premier pic du facteur de structure statique  $S(q)$ , le facteur de structure dynamique obtenu à partir du potentiel de Tejero est en excellent accord avec l'expérience. Les courbes de  $S(q, \omega)$  obtenues avec les potentiels de Lennard-Jones et d'Aziz sont indiscernables à moins d'agrandir démesurément les échelles. Ceci s'explique par le fait que les courbes de  $S(q)$  sont très proches pour ces deux potentiels. Ils coïncident également avec l'expérience, excepté pour l'étroit domaine de  $\omega$  inférieur à  $0,2\text{ meV}$ .
- Pour  $q = 3\text{\AA}^{-1}$ , les courbes de  $S(q, \omega)$  déduites à partir des trois potentiels sont en moins bon accord avec l'expérience surtout pour les valeurs de  $\omega < 1\text{ meV}$ .

Nous avons aussi calculé le facteur de structure pour de plus petites valeurs de  $q$  ( $q = 0, 2\text{\AA}^{-1}, 0,4\text{\AA}^{-1}$  et  $0,6\text{\AA}^{-1}$ , voir figure 3.6). Une des caractéristiques marquantes de ces résultats est la

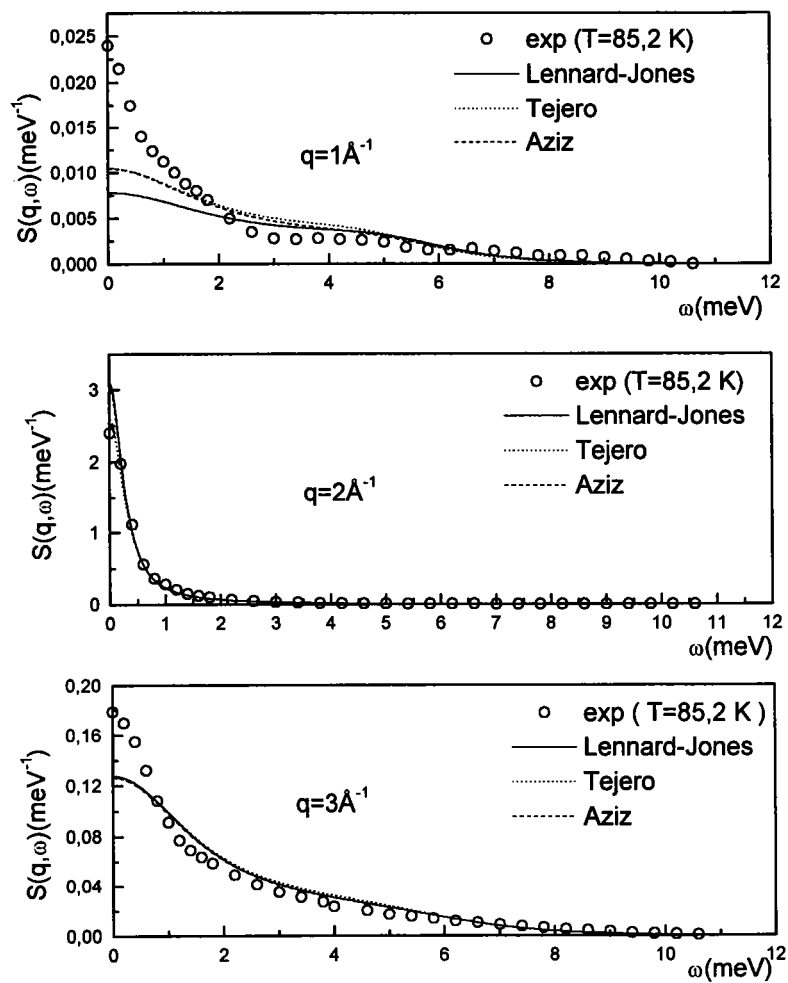


Figure 3.5: Facteur de structure dynamique pour Ar à  $T = 85,2 \text{ K}$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ .

très bonne concordance entre les courbes de  $S(q, \omega)$  déduites à partir des potentiels d'Aziz et de Tejero, alors que la courbe obtenue avec le potentiel de Lennard-Jones est systématiquement en dessous. Remarquons que la valeur de  $S(q, \omega)$  pour  $\omega = 0$ , qui correspond au pic de Rayleigh lorsque  $q$  tend vers 0, augmente en allant de  $q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  jusqu'à  $q = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Notons aussi l'existence des points d'inflexion qui se rapprochent de zéro lorsque  $q$  diminue. Ces points d'inflexion ne sont pas sans rappeler la présence des pics satellites de Brillouin. Ces singularités qui se traduisent par des bosses sur  $S(q, \omega)$  de très faible amplitude, ont également été observées dans des calculs de simulation par Verlet *et al.* [103] et sont à rapprocher des excitations collectives observées par diffusion de lumière et que nous allons examiner maintenant.

Le modèle viscoélastique utilisé pour prédire la structure dynamique de l'argon au point triple a donc permis d'obtenir des résultats qui sont proches de l'expérience, à l'exception du comportement lorsque  $\omega$  tend vers 0.

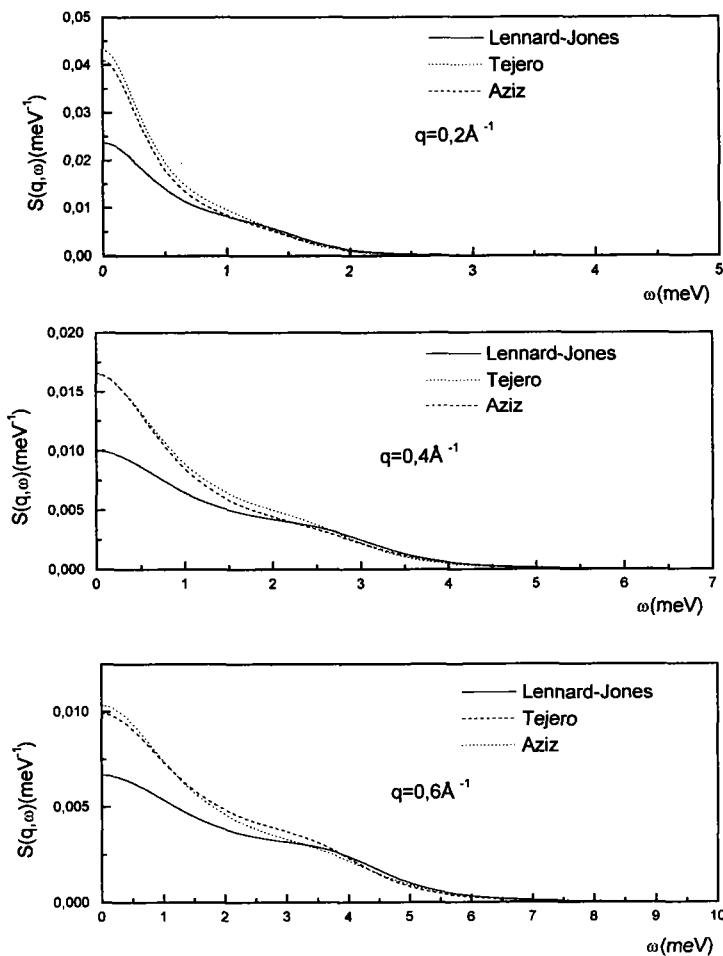


Figure 3.6: Facteur de structure dynamique pour Ar à  $T = 85,2 \text{ K}$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ .



### Les moments du facteur de structure dynamique

Nous disposons de tous les ingrédients pour déterminer les fréquences  $\omega_0(q)$  et  $\omega_l(q)$  définies dans le modèle viscoélastique. Ces fréquences qui sont reliées aux moments d'ordre deux et d'ordre quatre de  $S(q, \omega)$ , peuvent jouer un rôle important dans l'analyse du facteur de structure dynamique des liquides. La relation de dispersion  $\omega_m(q)$  correspond aux lieux des maximum de la densité de courant longitudinal

$$J_l(q, \omega) = \frac{\omega^2}{q^2} S(q, \omega). \quad (3.1)$$

La présence de ces maximum, sous forme de pics lorsqu'on examine la courbe représentative de cette fonction à  $q$  constant, signale la présence de modes collectifs. Dans le cadre du modèle viscoélastique, on peut montrer que

$$\omega_m(q) = \sqrt{a^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\tau(q)^2}{6} + \frac{\left(-1 + \frac{2\omega_l(q)}{\tau(q)^2}\right)^2}{\frac{1}{\tau(q)^2} \cdot 6 \cdot a^{\frac{1}{3}}} + \frac{-1 + \frac{2\omega_l(q)}{\tau(q)^2}}{6 \cdot \frac{1}{\tau(q)^2}}} \quad (3.2)$$

avec

$$a = 54 \cdot \frac{\omega_0^2(q)}{\tau(q)^4} + \frac{6\omega_l(q)}{\tau(q)^2} - 1 - \frac{12\omega_l^2(q)}{\tau(q)^4} + \frac{8\omega_l^3(q)}{\tau(q)^6} + \left(6\sqrt{3}\omega_0(q) \cdot \frac{b}{\tau(q)^2}\right) \quad (3.3)$$

$$b = \sqrt{27 \cdot \frac{\omega_0^2(q)}{\tau^4} + \frac{6\omega_l}{\tau^2} - 1 - \frac{12\omega_l^2(q)}{\tau^4} + \frac{8\omega_l^3(q)}{\tau^6}} \quad (3.4)$$

Les résultats des fréquences  $\omega_0(q)$ ,  $\omega_l(q)$  et  $\omega_m(q)$  de l'argon calculés en utilisant le potentiel de Lennard-Jones sont présentés sur la figure (3.7). Nous remarquons d'abord que le minimum de  $\omega_0(q)$  correspond exactement à la position du premier pic du facteur de structure  $S(q)$  et ensuite, nous voyons clairement que la relation  $\omega_0(q) < \omega_m(q) < \omega_l(q)$  est vérifiée.

Les fréquences  $\omega_0(q)$ ,  $\omega_l(q)$  et  $\omega_m(q)$  obtenues à partir des trois potentiels sont tracées sur la figure (3.8). Les courbes de ces fréquences présentent une très faible différence surtout visible au voisinage de  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Mais dans l'ensemble, le potentiel n'a qu'une faible incidence sur les résultats, signifiant que les courbes de dispersion ne sont pas des quantités pertinentes pour tester les potentiels dans le cas de l'argon.

## 3.3 Propriétés structurales de l'argon au point critique

### 3.3.1 Présentation des résultats de $g(r)$ et $S(q)$

La figure (3.9) présente nos résultats de la fonction de corrélation de paire obtenus à partir des potentiels de Lennard-Jones, de Tejero et d'Aziz. Les courbes déduites de ces trois potentiels sont en excellent accord entre elles. Malheureusement la comparaison avec l'expérience n'est pas possible. On notera ici que c'est le résultat d'Aziz qui s'écarte des deux autres contrairement à ce qui se passe pour le point triple. Les autres remarques qu'on peut tirer de ces courbes en les comparant avec celles qui sont obtenues au point triple sont les suivantes. La hauteur du pic

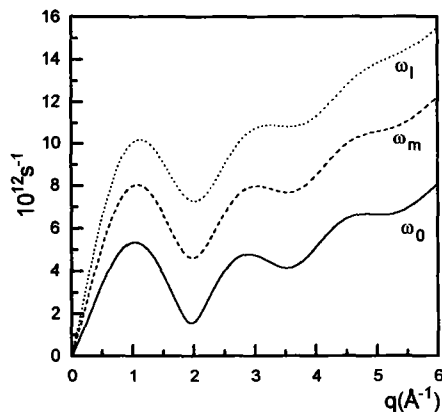


Figure 3.7: Fréquences  $\omega_0$ ,  $\omega_m$  et  $\omega_l$  pour Ar à  $T = 85,2 \text{ K}$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ . Le potentiel utilisé est celui de Lennard-Jones.

principal de  $g(r)$  au point critique est fortement réduite par rapport au point triple, tandis que la largeur s'accroît un peu, mais sa position n'est pas modifiée. Quant aux oscillations du reste de la courbe, elles sont beaucoup plus amorties. Par conséquent, quand on se déplace le long de la courbe de coexistence de phase liquide-vapeur en augmentant la température et la pression, le nombre des atomes voisins les plus proches diminue sans que leur distance change. Nos résultats confirment des calculs antérieurs [99, 104] qui mériteraient d'être vérifiés expérimentalement.

Nous allons comparer nos résultats du facteur de structure obtenus au voisinage du point critique (figure 3.10). En passant du point triple au point critique, nous observons toutes les particularités attendues, à savoir la réduction importante du premier pic qui s'est déplacé sensiblement vers les petites valeurs de  $q$ , puis l'augmentation considérable de la valeur de  $S(0)$ . Comme nous le savons, la limite du facteur de structure aux petits vecteurs de transfert est proportionnelle à la compressibilité isotherme  $\chi_T$  qui diverge au point critique. C'est le potentiel de Tejero qui semblerait indiquer la plus grande augmentation de  $\chi_T$ . On peut noter aussi qu'une augmentation de la température entraîne la disparition des oscillations de  $S(q)$  aux grandes valeurs de  $q$ .

### 3.3.2 Présentation du facteur de structure dynamique

Après avoir présenté le facteur de structure statique de l'argon au voisinage du point critique, nous présentons maintenant le facteur de structure dynamique obtenu avec le modèle viscoélastique (figure 3.11) pour les valeurs suivantes du vecteur de transfert  $q = 0, 6 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $2 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $3 \text{ \AA}^{-1}$  et  $4 \text{ \AA}^{-1}$ .

L'absence de données expérimentales et de simulation pour cet état nous contraint à ne comparer que les résultats entre eux et avec le point triple. Les facteurs de structure dynamique obtenus pour les trois potentiels ont la même allure et sont presque indiscernables à partir de  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Si on analyse l'évolution observée entre le point triple et le point critique, on constate un

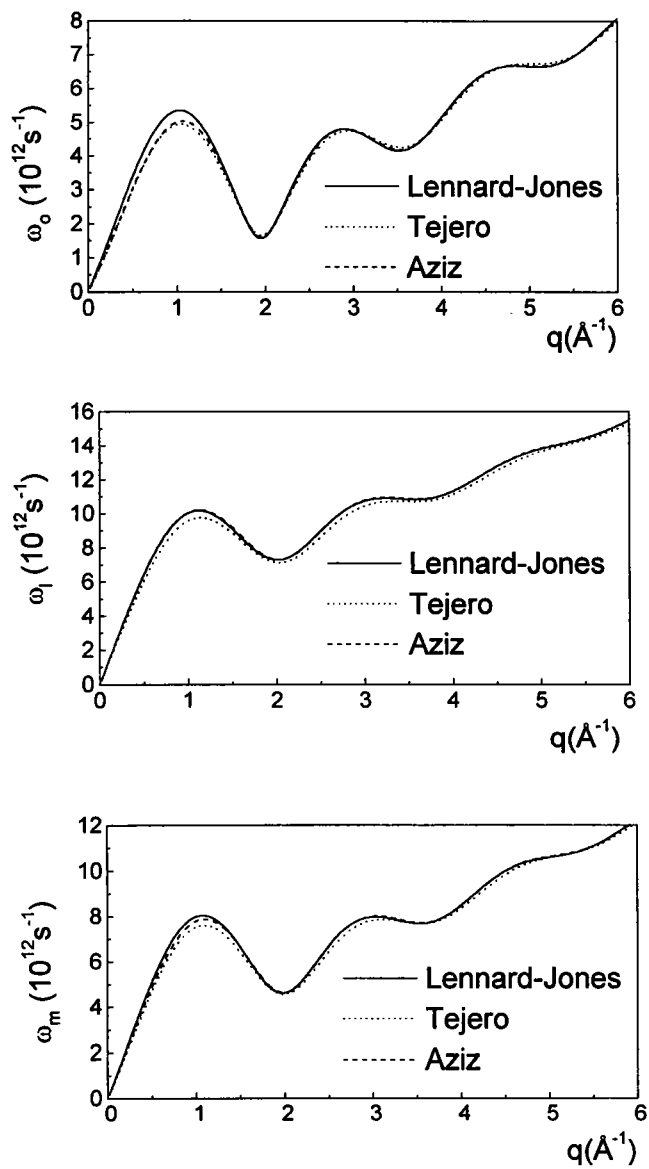


Figure 3.8: Fréquences  $\omega_0$ ,  $\omega_l$  et  $\omega_m$  pour Ar à  $T = 85,2 \text{ K}$  et  $n = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ .

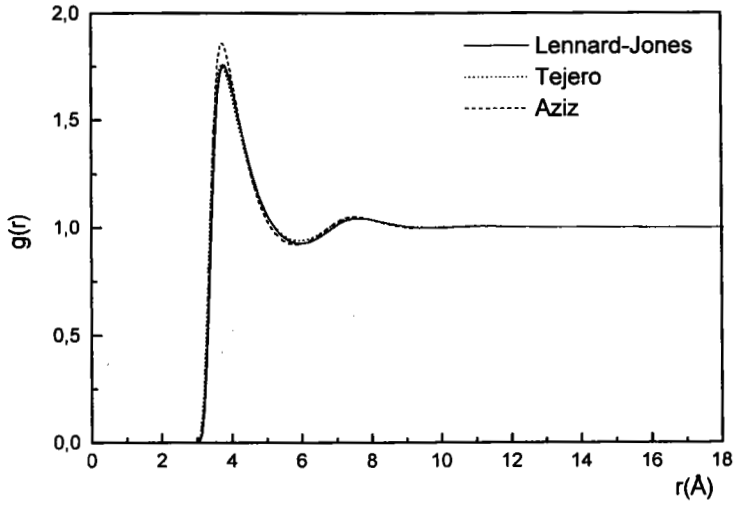


Figure 3.9: Fonction de corrélation de paire pour Ar au voisinage du point critique ( $T = 162,928$  K et  $n = 0,009 \text{ \AA}^{-3}$ ).

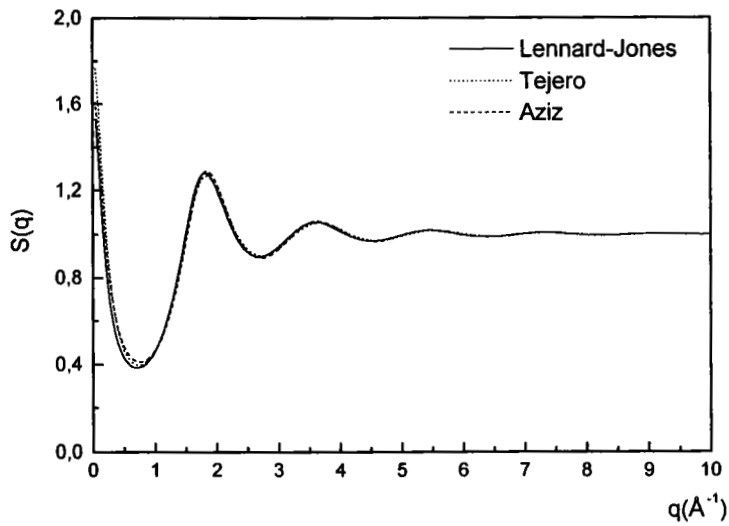


Figure 3.10: Facteur de structure pour Ar au voisinage du point critique ( $T = 162,928$  K et  $n = 0,009 \text{ \AA}^{-3}$ ).

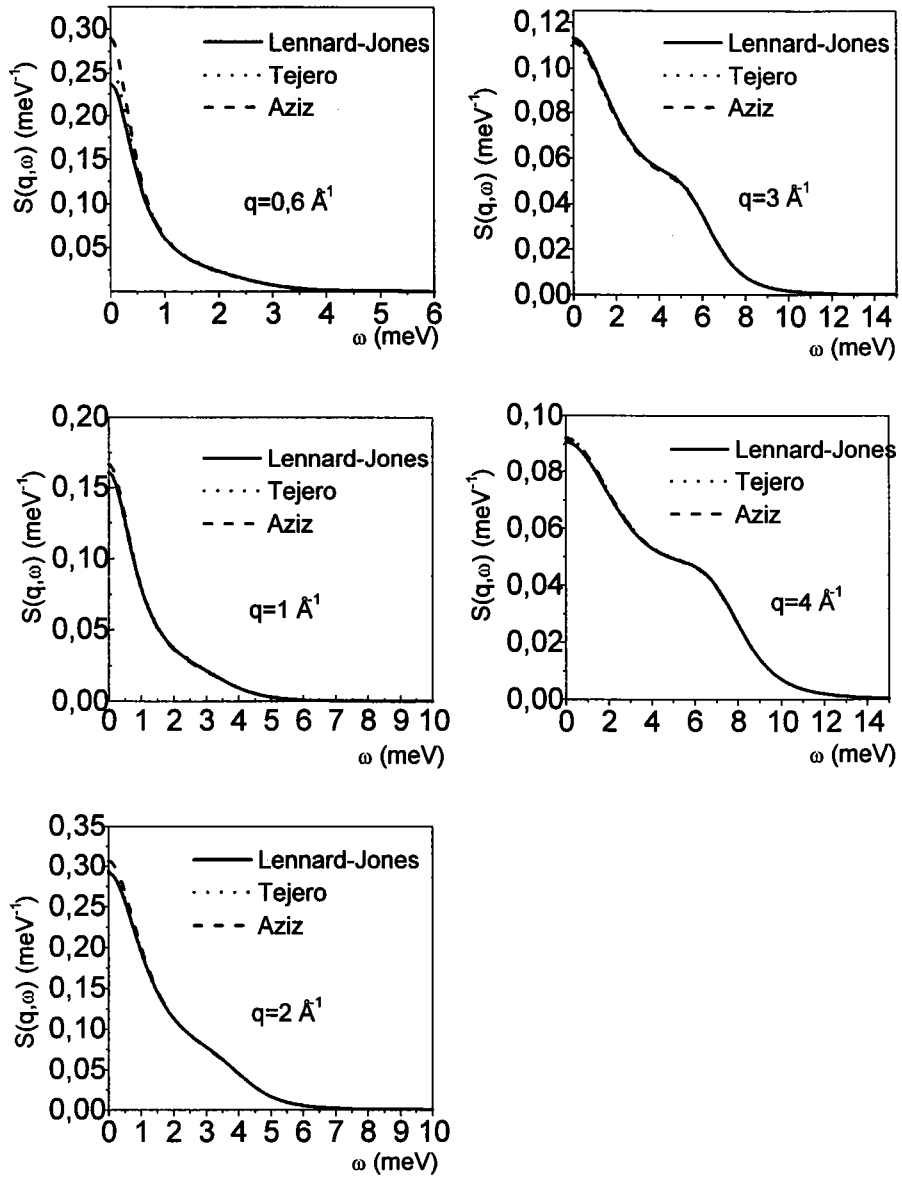


Figure 3.11: Facteur de structure dynamique pour Ar au voisinage du point critique.

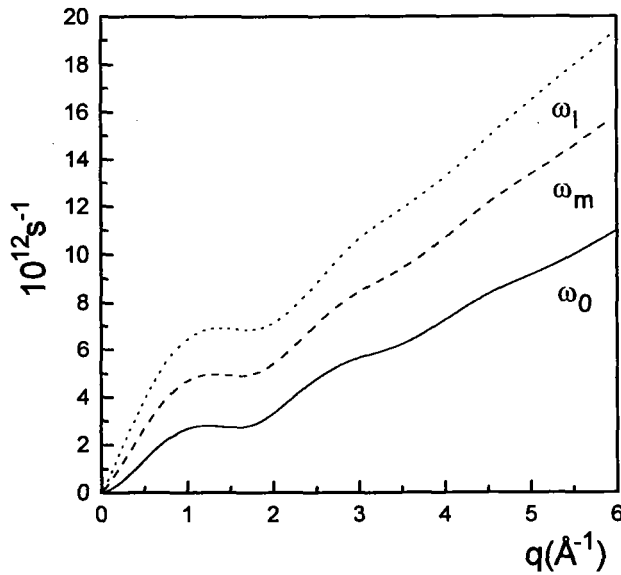


Figure 3.12: Fréquences  $\omega_0$ ,  $\omega_m$  et  $\omega_l$  pour Ar au voisinage du point critique. Le potentiel utilisé est celui de Lennard-Jones.

renversement de la situation avec des valeurs de  $S(q, \omega)$  qui ont été multipliées par vingt pour des valeurs de  $q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  et divisées par dix pour la valeur de  $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . On peut noter également l'apparition d'épaulements sur  $S(q, \omega)$ , à partir de  $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , précurseurs des pics caractéristiques des excitations collectives qui se produisent à des longueurs d'ondes plus grandes que dans le liquide loin du point critique. A l'inverse, les épaulements qui existaient aux petites valeurs de  $q$  semblent avoir disparu. Cependant, du fait de l'augmentation de la compressibilité isotherme  $\chi_T$ , le facteur de structure statique augmente pour de petites valeurs de  $q$ . Ceci se traduit par une très forte augmentation de  $S(q, \omega)$  ( $\times 20$  entre le point triple et le point critique pour  $q = 0, 6 \text{ \AA}^{-1}$ ). Il est donc possible que les excitations collectives demeurent pour  $q$  petit mais qu'elles soient masquées par les fortes valeurs prises par  $S(q, \omega)$ .

### 3.3.3 Présentation des moments

En suivant la même démarche que pour le point triple, nous montrons sur la figure (3.12)  $\omega_0(q)$ ,  $\omega_l(q)$  et  $\omega_m(q)$  de l'argon au voisinage du point critique. Encore une fois, nous remarquons que la relation  $\omega_0(q) < \omega_m(q) < \omega_l(q)$  est vérifiée.

Nous n'avons présenté nos résultats des moments et de la relation de dispersion que pour le potentiel de Lennard-Jones car les résultats sont identiques à ceux des deux autres potentiels. De plus, cela nous permettra de les comparer avec ceux du point triple.

La figure (3.13) montre nos résultats pour  $\omega_0(q)$ ,  $\omega_l(q)$  et la relation de dispersion  $\omega_m(q)$  pour le point triple et le point critique.

Il est intéressant de voir qu'en se rapprochant du point critique, les oscillations sur les

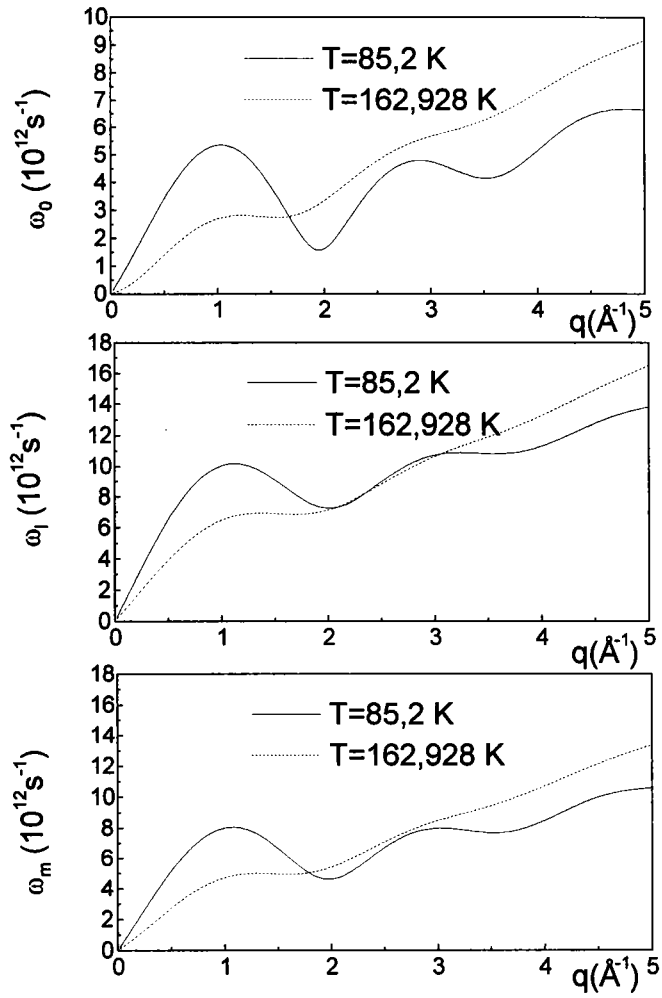


Figure 3.13: Fréquences  $\omega_0$ ,  $\omega_m$  et  $\omega_l$  pour Ar. Le potentiel utilisé est celui de Lennard-Jones.

moments d'ordre 2 et 4 du facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  de même que sur la relation de dispersion ont quasiment disparu. Le minimum de  $\omega_0(q)$  devient peu profond et sa position se déplace vers les petites valeurs de  $q$  quand le système passe du point triple au point critique. Ceci est lié à l'évolution de  $S(q)$  entre ces deux mêmes états. Pour les grandes valeurs de  $q$ , puisque  $S(q) \simeq 1$ ,  $\omega_0(q)$  augmente comme  $\sqrt{T}$ . Pour les petites valeurs de  $q$  ( $q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ ),  $\omega_0(q)$  diminue avec l'augmentation de la température. Les deux courbes de  $\omega_0(q)$  se croisent autour de  $q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Les caractéristiques de  $\omega_m(q)$  sont similaires à celles de  $\omega_0(q)$ . Il est bien connu, qu'à l'opposé, lorsqu'on se déplace de la phase liquide vers la phase solide, les oscillations de la courbe de dispersion  $\omega_m(q)$  s'accroissent considérablement ce qui traduit la présence du mouvement vibratoire des atomes. On notera enfin que la vitesse du son, qui est donnée par la pente à l'origine de la courbe de dispersion, est plus petite dans l'argon au voisinage du point critique.

### 3.4 Etude du Rb au voisinage du point de fusion

Avant de faire l'étude des propriétés statiques, thermodynamiques et dynamiques du rubidium au voisinage du point de fusion, nous avons préalablement testé trois potentiels qui découlent des pseudopotentiels d'Ashcroft [37] avec le paramètre  $r_c = 2,684 \text{ u.a.}$  [59], de Hasegawa [47] dont les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $r_c$  ont respectivement les valeurs  $21 \text{ u.a.}$ ,  $1,4 \text{ u.a.}$  et  $2,85 \text{ u.a.}$  et de Fiolhais [3] universel (U), dont les paramètres  $\alpha$  et  $R$  ont pour valeurs  $2,749 \text{ u.a.}$  et  $0,823 \text{ u.a.}$ . En utilisant ces trois pseudopotentiels et la fonction diélectrique de I-U [43], nous obtenons les trois potentiels interioniques correspondants, représentés sur la figure (3.14). Ces courbes amènent quelques remarques générales. Tout d'abord, le potentiel effectif de Hasegawa est plus profond que les deux autres potentiels. A la différence des potentiels d'Ashcroft et de Hasegawa, celui de Fiolhais présente un premier minimum positif et des oscillations de Friedel moins prononcées. De plus, ce qui le particularise, c'est sa mollesse dans le cœur qui devrait avoir des conséquences sur les propriétés structurales.

La figure (3.15) montre nos résultats de  $S(q)$  comparés à ceux de Waseda [105]. Le facteur de structure statique a été calculé à l'aide de l'équation intégrale SMSA. Les courbes obtenues avec les pseudopotentiels de Fiolhais (U) et de Hasegawa sont en meilleur accord avec l'expérience que celle qui provient du pseudopotentiel d'Ashcroft. En particulier les oscillations de  $S(q)$  obtenues avec le pseudopotentiel d'Ashcroft sont amplifiées par rapport à l'expérience. La raison en incombe à la valeur de  $r_c$  utilisée ici qui a été déterminée par Jakse [59] de façon à obtenir, d'une part, la cohérence thermodynamique garantie par HMSA, et, d'autre part, l'accord entre  $S(0)$  calculé et expérimental. Le bon accord obtenu alors avec l'équation intégrale HMSA n'est plus observé ici. Ceci met en lumière ce qui fait à la fois la force et la faiblesse du pseudopotentiel d'Ashcroft, car il y a fort à parier qu'on pourrait trouver une valeur du paramètre  $r_c$  qui permette d'obtenir une bonne structure statique avec l'équation SMSA. L'étude de la qualité du potentiel issu du modèle d'Ashcroft est souvent biaisée par cette situation. Pour cette raison, nous excluons ce potentiel de la suite de notre étude.

L'étude de la structure statique ayant déjà été réalisée avec le pseudopotentiel de Hasegawa [99], nous mettons l'accent sur celui de Fiolhais. Ce pseudopotentiel est d'autant plus intéressant qu'il est, en principe, transférable de l'état solide à l'état liquide, car les paramètres déterminés



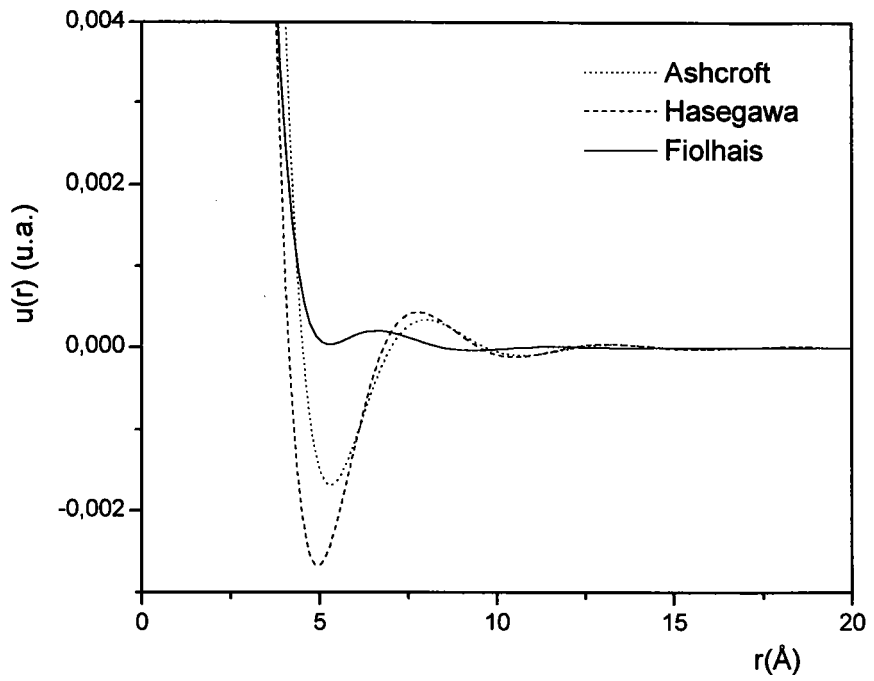


Figure 3.14: Potentiel effectif du Rb à  $T = 315 K$  et  $n = 0,0015 u.a^{-3}$ . La fonction diélectrique est celle de I-U.

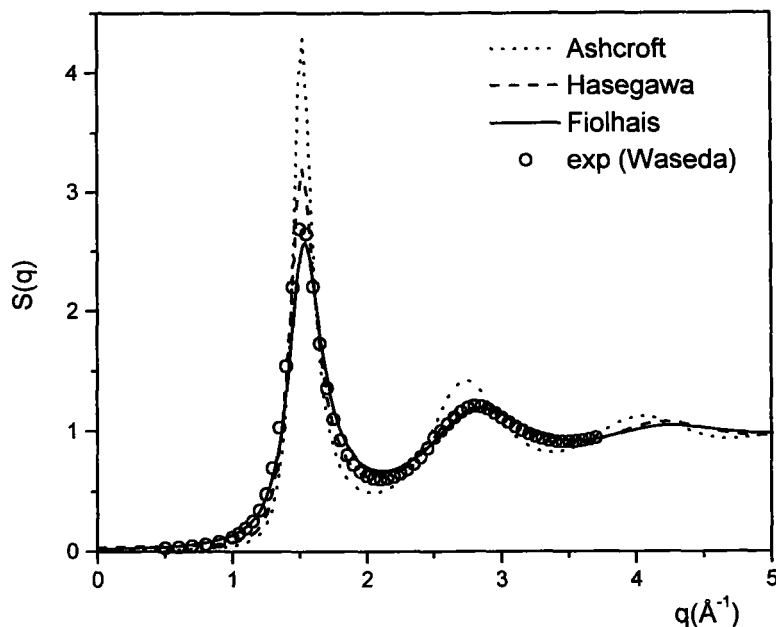


Figure 3.15: Facteur de structure statique du Rb à  $T = 315 \text{ K}$  et  $n = 0,0015 \text{ u.a.}^{-3}$  déterminé avec SMSA.

dans le solide peuvent être utilisés pour d'autres états et d'autres environnements. Pour calculer la structure statique et les grandeurs thermodynamiques, nous utilisons l'équation intégrale HMSA qui est préférable à l'équation SMSA car elle assure la cohérence thermodynamique.

### 3.4.1 Présentation du potentiel

Dans le but de voir l'effet de l'écrantage sur le potentiel effectif, la structure statique et la structure dynamique, nous utilisons trois fonctions diélectriques différentes : Ichimaru et Utsumi (I-U) [43], Farid *et al.* (F) [45] et l'approximation de la densité locale (local density approximation LDA).

La figure (3.16) montre les potentiels effectifs de Rb calculés en utilisant, d'une part, le potentiel de Fiolhais avec ses paramètres universels (U) et individuels (I) et, d'autre part, les fonctions diélectriques de I-U, F et de la LDA. Les paramètres du potentiel sont  $\alpha_U = 2,749 \text{ u.a.}$  et  $R_U = 0,823 \text{ u.a.}$  pour la version universelle et  $\alpha_I = 3,197 \text{ u.a.}$  et  $R_I = 0,760 \text{ u.a.}$  pour la version individuelle. Les corrections de champ local sont toutes caractérisées par la même valeur  $\gamma_0 = 0,287879 \text{ u.a.}$  Elles ont donc le même comportement quand  $q$  tend vers 0 et diffèrent lorsque  $q$  tend vers l'infini. Ces potentiels ne présentent pas de point d'inflexion dans la partie répulsive, comme cela a été vu pour certains polyvalents [106], et les oscillations observées sont dues à l'écrantage. Les observations qu'on peut extraire de ces courbes sont :

- les potentiels effectifs sont plus profonds avec les paramètres individuels qu'avec les paramètres universels.

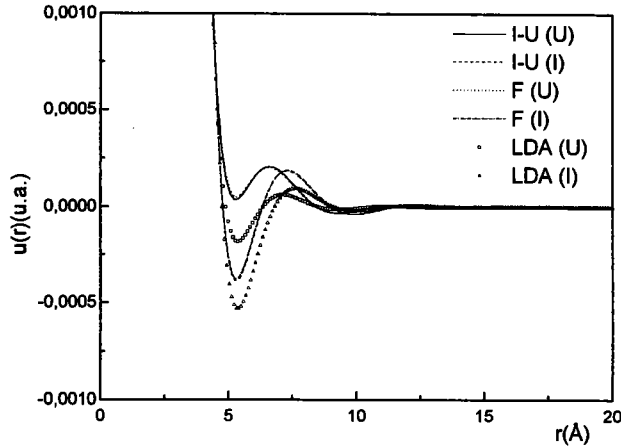


Figure 3.16: Potentiel de Fiolhais pour le Rb à  $T = 315 K$  et  $n = 0,0015 u.a.^{-3}$

- les potentiels effectifs déterminés avec les fonctions diélectriques de I-U et F sont indiscernables, quelque soit les paramètres employés. Cela est lié à l'identité de comportement de  $G(q)$  aux faibles valeurs de  $q$  [107].
- le premier minimum est plus profond avec la fonction diélectrique de LDA qu'avec celle de I-U ou F.
- dans le cas des paramètres universels, les potentiels effectifs obtenus par I-U et F ont un premier minimum positif.

### 3.4.2 Présentation de la structure statique et de la thermodynamique

A partir des potentiels effectifs présentés ci-dessus, nous utilisons l'équation intégrale HMSA pour calculer les grandeurs thermodynamiques et la structure statique de Rb.

Le tableau (3.2) présente  $f_0$ , la pression du viriel qui est exprimée en unité réduite, le facteur de structure statique pour  $q = 0$  et l'énergie totale  $\frac{E}{N}$  qui est exprimée en  $(10^{-3} u.a.)$  pour trois fonctions  $G(q)$  différentes. Rappelons que la constante d'interpolation  $f_0$  qui sert à éliminer l'incohérence thermodynamique est fixée en égalant la compressibilité déduite de la pression du viriel et celle calculée à partir de la limite du facteur de structure en zéro,  $S(0)$ . Avec les paramètres individuels (I), nous constatons que  $f_0 = 1$  pour les trois fonctions  $G(q)$ , alors qu'avec les paramètres universels, la valeur du paramètre  $f_0$  est proche de zéro ce qui montre que l'approximation utilisée dans l'équation intégrale est quasiment identique à l'approximation SMSA. Le fait que  $f_0 = 1$  indique en revanche que la cohérence thermodynamique n'a pas pu être atteinte pour des valeurs de  $f_0 < 1$ . Ceci est lié à l'allure du potentiel effectif. En comparant les valeurs de la limite de  $S(q)$  aux grandes longueurs d'ondes et de l'énergie  $E$  avec  $S_{\text{exp}}(0)$  et  $E_{\text{exp}}$  mesurées respectivement par Webber et Stephens [108] et Gschneidner [109], on peut noter que le meilleur accord est toujours obtenu avec les paramètres universels. Ceci est en contradiction avec les informations que nous avons eues de Perdew [110]. En ce qui concerne

$G(q)$	$f_0$	$\frac{P}{\rho K_b T}$	$S_{cal}(0)$	$S_{exp}(0)$	$\frac{E}{N}$	$E_{exp}$
I-U (U)	0,0112	2,43	0,024	0,022	-182,68	-187
I-U (I)	1	-3,24	0,038	0,022	-178,68	-187
F (U)	0,029	2,40	0,024	0,022	-182,69	-187
F (I)	1	-3,31	0,038	0,022	-178,75	-187
LDA (U)	0,46	-5,76	0,033	0,022	-182,36	-187
LDA (I)	1	-2,95	0,039	0,022	-178,96	-187

Tableau 3.2: Grandeurs thermodynamiques du rubidium au point de fusion

la fonction diélectrique, il est clair qu'elle n'a aucune influence sur l'énergie du système. Par contre, sur  $S(0)$ , la fonction diélectrique LDA diffère de 30 % avec l'expérience quelque soit les paramètres du pseudopotentiel. Nous remarquons en particulier le bon accord obtenu avec les fonctions diélectriques de I-U et F en utilisant les paramètres universels.

Sur la figure (3.17) sont tracées les fonctions de corrélation de paire obtenues avec les paramètres universels et individuels, ainsi qu'avec les trois fonctions diélectriques. Elles sont également comparées aux mesures expérimentales de Waseda [105]. Comme pour les grandeurs thermodynamiques, les courbes de  $g(r)$  obtenues avec les paramètres universels sont légèrement plus proches de l'expérience que les courbes obtenues avec les paramètres individuels. Concernant le rôle joué par l'écrantage sur  $g(r)$ , nous observons que les résultats calculés avec les fonctions diélectriques de I-U et de F sont indiscernables [107]. Un décalage subsiste entre les courbes obtenues par LDA quelque soit les paramètres utilisés pour calculer le potentiel. Ce décalage, largement amplifié lorsqu'on considère  $S(0)$  et  $f_0$ , est certainement lié au fait que le premier minimum de  $u(r)$  est positif avec I-U et F, alors qu'il devient négatif avec LDA, ce qui agit sur la thermodynamique, donc sur le paramètre de mélange  $f_0$ . Néanmoins, l'accord sur la structure demeure satisfaisant.

Les observations extraites de  $g(r)$  se transposent à  $S(q)$  (figure 3.18). Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu avec les paramètres universels et les corrections de champ local de F et I-U.

A ce stade de l'étude, nous constatons que les paramètres (U) associés aux fonction diélectriques de I-U ou F conduisent à des potentiels qui, dans le cadre de HMSA, prédisent correctement la thermodynamique et la structure statique de Rb au point de fusion. Les paramètres (I) donnent des potentiels qui ne sont pas compatibles avec l'emploi de HMSA. Cela ne nous autorise cependant pas à les rejeter totalement car, manifestement, nous atteignons avec eux les limites de HMSA et d'autres méthodes pourraient s'avérer adaptées [53], d'autant plus que la structure statique obtenue est en accord raisonnable avec l'expérience.

### 3.4.3 Présentation de la structure dynamique et des moments

Après avoir présenté le potentiel effectif  $u(r)$  issu du pseudopotentiel de Fiolhais, la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  et le facteur de structure statique  $S(q)$ , nous présentons maintenant le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  de Rb obtenu avec le modèle viscoélastique. Signalons

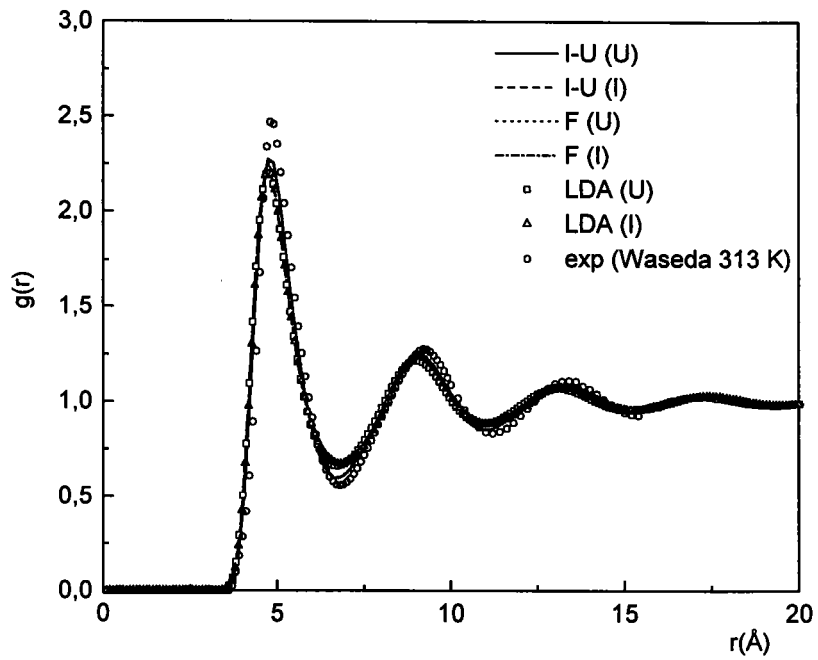


Figure 3.17: Fonction de corrélation de paire du Rb à  $T = 315 \text{ K}$  et  $n = 0,0015 \text{ u.a}^{-3}$ , obtenue avec HMSA.

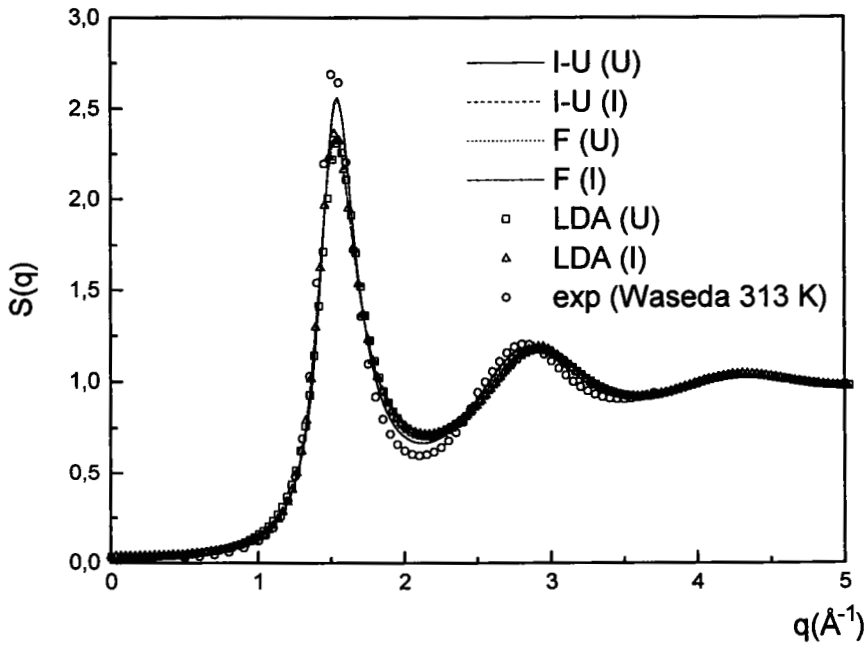


Figure 3.18: Facteur de structure statique du Rb à  $T = 315 \text{ K}$  et  $n = 0,0015 \text{ u.a.}^{-3}$ , obtenu avec HMSA.

que  $S(q, \omega)$  a été étudié expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons [87, 88] et théoriquement par dynamique moléculaire [98]. La figure (3.19) montre nos résultats de  $S(q, \omega)$  comparés avec l'expérience de Copley et Rowe [87] pour différentes valeurs de  $q$ . Encore une fois, nous allons mettre en évidence l'influence des paramètres du pseudopotentiel et de la fonction diélectrique sur la structure dynamique.

Les courbes de  $S(q, \omega)$  ont été tracées pour six valeurs différentes de  $q$  allant de  $0, 3\text{\AA}^{-1}$  à  $2, 5\text{\AA}^{-1}$ . Indiquons d'emblée que les courbes obtenues avec les fonctions diélectriques de I-U et de F sont indiscernables, pour un jeu de paramètres donnés. Pour cette raison, nous ne présentons que les résultats obtenus avec I-U. Par contre, avec la LDA, il existe des différences importantes.

Par rapport à l'argon étudié précédemment, le facteur de structure expérimental présente très nettement des pics pour de petites valeurs de  $q$ . Globalement, un motif de satisfaction peut être dégagé. La démarche employée prédit la présence de pics aux valeurs de  $q$  où, expérimentalement, ils existent, et seulement pour ces valeurs. Certes, quantitativement, la démarche semble mise en défaut. Une analyse plus fine montre en effet que les résultats sont très sensibles aux potentiels utilisés. On peut émettre des réserves sur la pertinence de ceux obtenus avec les paramètres individuels du fait du défaut de cohérence thermodynamique stricte (cf.  $f_0$ ). Cet argument n'a cependant pas de valeur pour les paramètres universels. Les différences observées entre I-U (U) et LDA (U) mettent en évidence l'extrême sensibilité des résultats aux détails du potentiel.

Il est assez difficile de trancher sur ce que sont les meilleures courbes du facteur de structure dynamique comparées à l'expérience. Si l'on se réfère à l'allure générale des courbes, on peut penser que les fonctions diélectriques de I-U et de F semblent mieux prédire  $S(q, \omega)$  aux faibles valeurs de  $q$ , alors que la LDA conviendrait mieux aux fortes valeurs. Par ailleurs, tous nos résultats confirment le sens de variation du facteur de structure dynamique en  $\omega = 0$  qui passe par un maximum à la valeur de  $q = 1, 5\text{\AA}^{-1}$ , position du pic principal de  $S(q)$ . Pour  $q \leq 1\text{\AA}^{-1}$ , nous observons la présence de pics avec les trois fonctions diélectriques, mais pour des fréquences sensiblement inférieures à la valeur trouvée expérimentalement.

La figure (3.20) présente nos résultats pour  $\omega_0(q)$ ,  $\omega_l(q)$  et la relation de dispersion  $\omega_m(q)$  du rubidium au point de fusion. Comme pour l'argon, la relation  $\omega_0(q) < \omega_m(q) < \omega_l(q)$  est vérifiée. Aux faibles valeurs de  $q$ , les trois courbes se resserrent lorsque les paramètres universels sont utilisés, mais la courbe de dispersion  $\omega_m(q)$  est très peu affectée par la valeur des paramètres du pseudopotentiel.

### 3.5 Etude du Rb le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz

Après avoir calculé la structure statique et les grandeurs thermodynamiques à l'aide de l'équation intégrale HMSA, puis la structure dynamique du rubidium au voisinage du point de fusion à l'aide du modèle viscoélastique, ayant ainsi pu remarquer que le potentiel de Fiolhais donne de bons résultats à  $T_f$ , nous allons poursuivre l'étude le long de la courbe de coexistence de phase liquide-gaz. La validité du potentiel sera testée jusqu'au voisinage du point critique, là où le comportement des électrons de conduction s'éloigne du modèle des électrons presque libres. Pour cela, nous avons choisi deux états thermodynamiques ( $T = 1373\text{ K}$  et  $n = 0, 0069\text{ \AA}^{-3}$  ;  $T = 1873\text{ K}$  et  $n = 0, 0045\text{ \AA}^{-3}$ ) qui nous semblent suffisamment représentatifs pour cette étude.

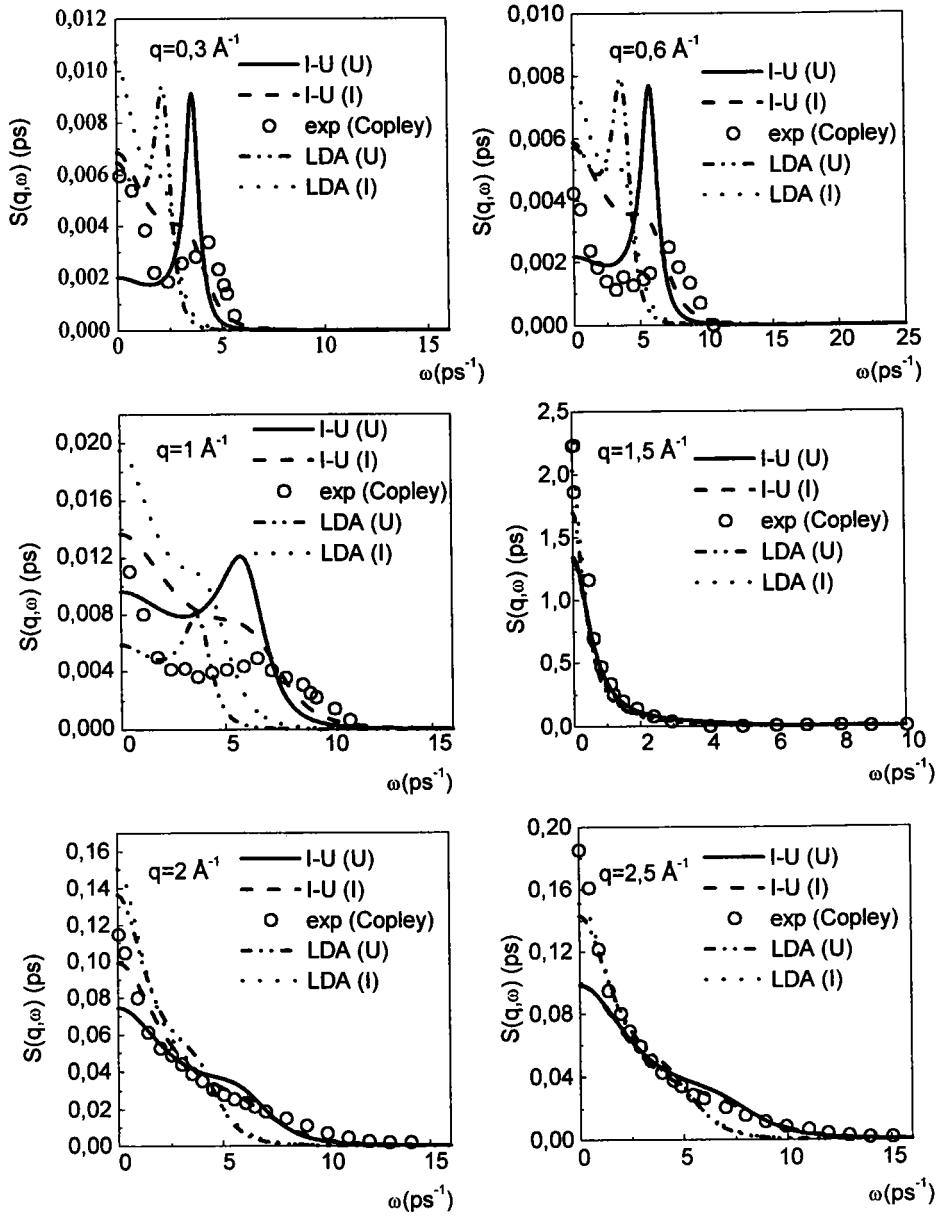


Figure 3.19: Facteur de structure dynamique du Rb à  $T = 315 \text{ K}$  et  $n = 0,0015 \text{ u.a.}^{-3}$ .



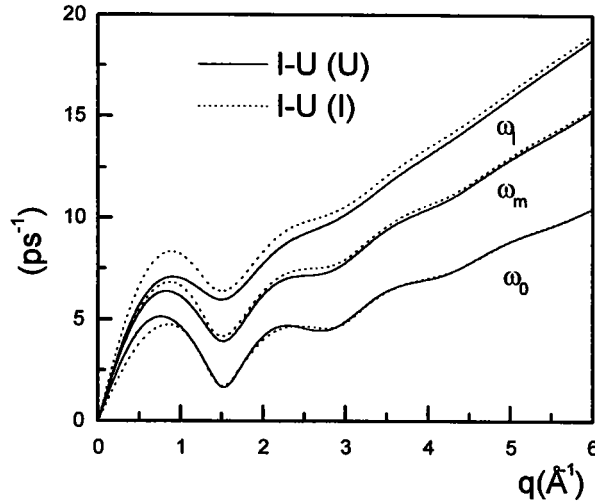


Figure 3.20: Fréquences  $\omega_0$ ,  $\omega_m$  et  $\omega_l$  du Rb à  $T = 315 K$  et  $n = 0,0015 u.a^{-3}$ .

De plus, il existe des mesures expérimentales de la structure statique et dynamique pour ces deux états.

### 3.5.1 Présentation de l'évolution des potentiels

La figure (3.21) présente les potentiels effectifs de Rb calculés en utilisant, d'une part, le potentiel de Fiolhais avec ses paramètres universels (U) et ses paramètres individuels (I) et, d'autre part, les fonctions diélectriques de I-U, F et LDA. Les remarques qu'on peut tirer des courbes obtenues à  $T = 1373K$  en les comparant, d'une part, entre elles et, d'autre part, avec les courbes obtenues au voisinage du point de fusion sont les suivantes :

- les potentiels effectifs sont plus profonds avec les paramètres individuels qu'avec les paramètres universels pour l'état thermodynamique ( $T = 1373 K$  et  $n = 0,0069 \text{ \AA}^{-3}$ ).
- Quant à l'effet de la fonction diélectrique, il demeure le même que pour le point de fusion. En effet, avec les deux types de paramètres, les potentiels effectifs déterminés avec les fonctions diélectriques de I-U et F sont indiscernables, exceptée une très légère différence au niveau du premier minimum. Cela est lié à l'identité de comportement de  $G(q)$  quand  $q$  tend vers 0 [107]. Nous notons aussi que le premier minimum est plus profond avec la fonction diélectrique LDA qu'avec celle de I-U ou F.
- Le premier minimum devient plus profond en passant de  $T_f$  à  $T = 1373 K$  et sa position est décalée vers les petites distances.

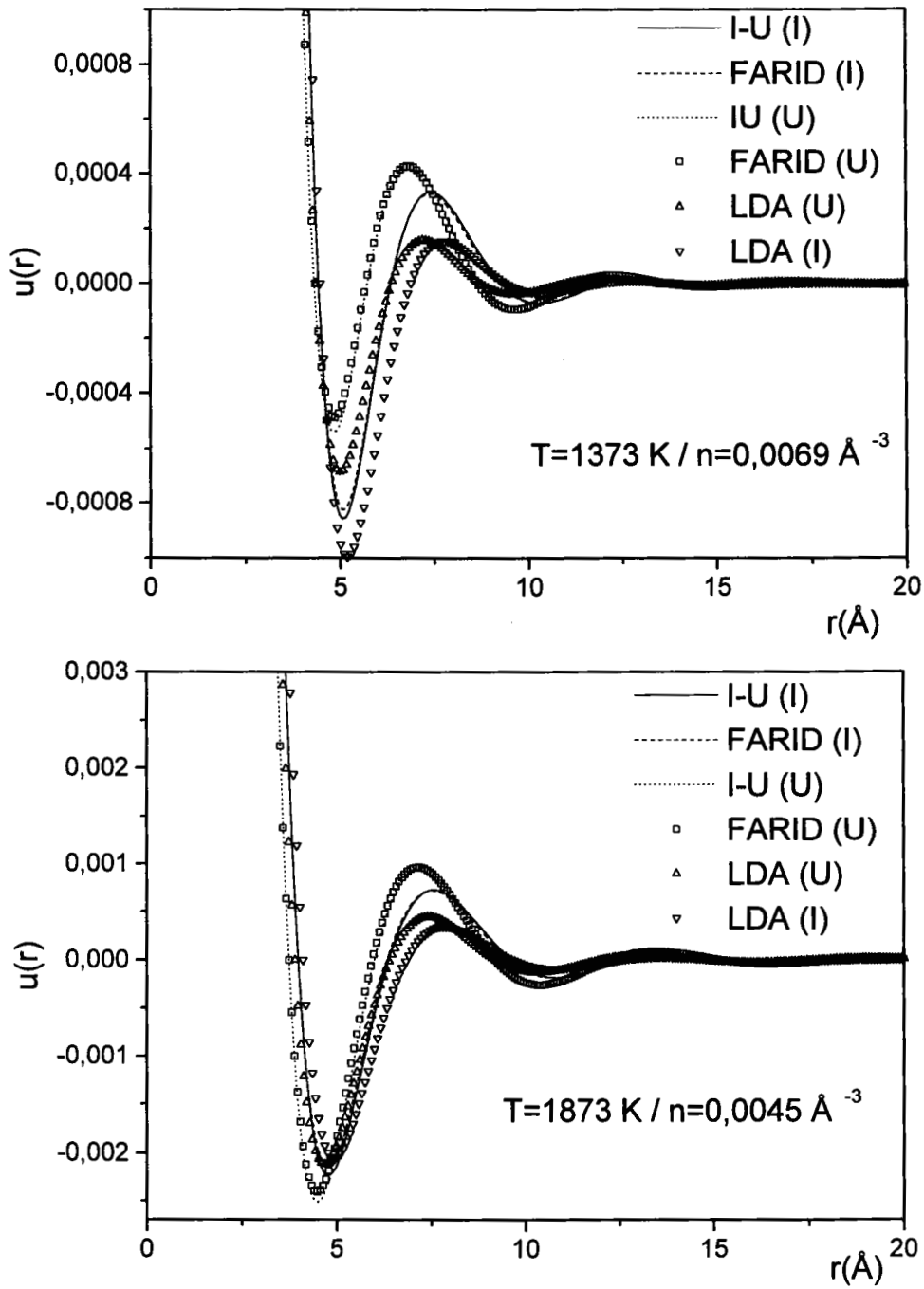


Figure 3.21: Potentiel effectif obtenu avec Fiolhais et trois fonctions diélectriques différentes.

- A la différence du point de fusion, les potentiels effectifs universels obtenus avec I-U et F ont un premier minimum négatif.

Pour l'état thermodynamique ( $T = 1873 \text{ K}$  et  $n = 0,0045 \text{ \AA}^{-3}$ ), les potentiels effectifs deviennent encore plus profonds et ils sont décalés vers des distances encore plus petites. Mais nous observons un changement dans leur comportement. En effet, le premier minimum du potentiel de Fiolhais (U) devient plus profond que celui du potentiel (I).

Il est habituel de supposer qu'aux densités métalliques ordinaires, le potentiel coulombien entre les ions est fortement écranté par la présence des électrons de conduction et les interactions électron-électron sont relativement faibles. Cependant, selon le mécanisme de Mott-Hubbard [111], quand la transition métal-non-métal est graduellement approchée, les effets de la corrélation des électrons deviennent plus forts. Les expériences qui révèlent une transition continue de la susceptibilité d'un état faiblement ferromagnétique à un autre faiblement antiferromagnétique [112] et l'échec du formalisme de Faber-Ziman [113] confirment bien le changement de la nature du potentiel de pair lorsque la densité varie des états métalliques aux états non métalliques. Plus précisément, les oscillations de Friedel causées par la brusque variation de l'occupation des états électroniques sur la surface de Fermi doivent progressivement s'estomper quand apparaît la transition métal-non-métal [112].

### 3.5.2 Présentation de la structure statique et des grandeurs thermodynamiques

La structure statique de Rb au voisinage du point critique a été étudiée par Tanaka [114] qui en a déterminé le facteur de structure statique par la dynamique moléculaire avec le potentiel de Shaw et, plus récemment, par Jakse et Bretonnet [115] qui ont montré que l'on peut obtenir de bons résultats pour le rubidium expansé avec le pseudopotentiel local de Hasegawa.

Avant de discuter les résultats, une mise au point concernant le caractère métallique du rubidium est indispensable. En effet, entre les deux états étudiés ici, il subit une transition métal-non-métal. Cela devrait avoir pour conséquence la disparition des oscillations de Friedel qui sont caractéristiques de l'état métallique et de l'écrantage par les électrons de conduction. Ici, ces oscillations ne disparaissent pas spontanément ; le formalisme employé ne permet pas de prévoir ces transitions et nous sommes amenés à gommer les oscillations à partir du deuxième noeud du potentiel. Nous avons employé cette procédure pour l'état ( $T = 1873 \text{ K}$ ,  $n = 0,0045 \text{ \AA}^{-3}$ ) après avoir remarqué que les oscillations de Friedel ont une grande influence sur le comportement de  $S(q)$  aux petits vecteurs de diffusion qu'elles distordent fortement. Cette déformation n'apparaît pas ici avec LDA et il n'a pas été nécessaire de gommer les oscillations de Friedel dans ce cas. Cette situation est certainement le résultat de leur faible amplitude avec cet écrantage.

A  $T = 1373 \text{ K}$ , les oscillations de Friedel survenant du terme logarithmique de la fonction  $\varepsilon(q)$  n'ont pas été ignorées car, alors, le rubidium est encore métallique.

Le tableau (3.3) présente  $f_0$ , la pression du viriel exprimée en unités réduites, le facteur de structure statique pour  $q = 0$  et l'énergie totale  $\frac{E}{N}$  exprimée en unités ( $k_B.T$ ) pour trois fonctions  $G(q)$  différentes à  $T = 1373 \text{ K}$  et  $T = 1873 \text{ K}$ .

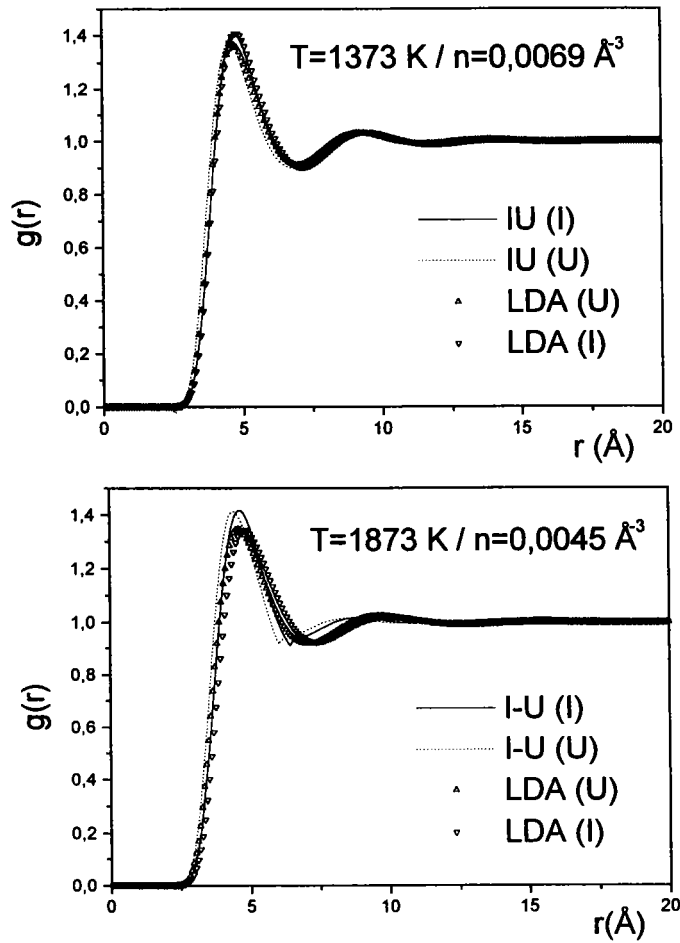


Figure 3.22: Fonctions de distribution radiale de Rb pour deux températures différentes, obtenues avec le potentiel de Fiolhais.

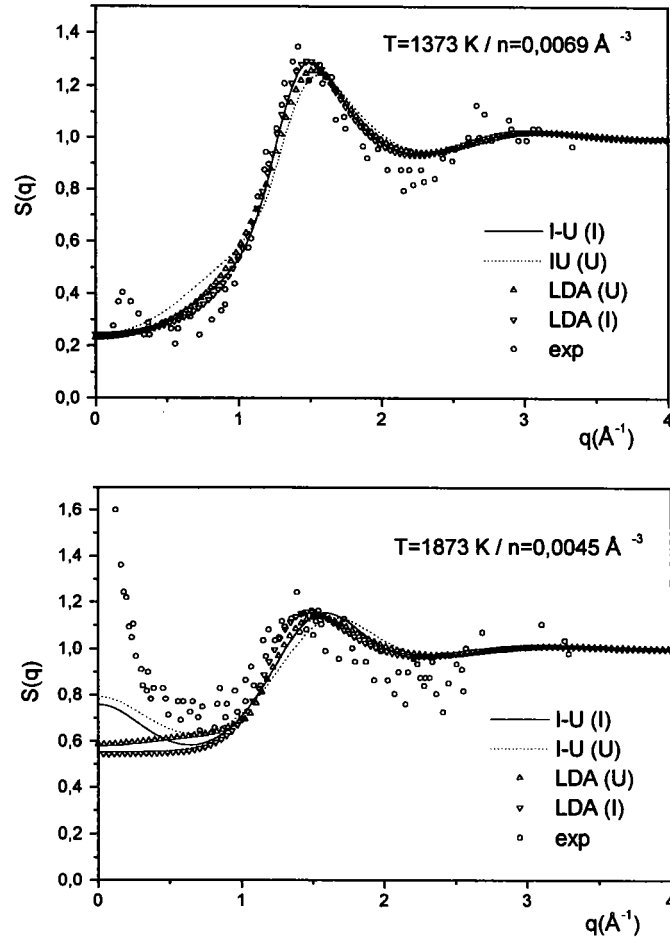


Figure 3.23: Facteurs de structure de Rb pour deux différentes températures, obtenus avec le potentiel de Fiolhais tronqué. Les résultats expérimentaux sont ceux de Franz *et al.*

$T = 1373 \text{ K}$				
$G(q)$	$f_0$	$\frac{P}{\rho K_b T}$	$S_{cal}(0)$	$\frac{E}{N}$
I-U (U)	1	-0,8925	0,2432	-39,846
I-U (I)	1	-0,3316	0,2275	-38,782
F (U)	1	-0,9058	0,2414	-39,865
F (I)	1	-0,3136	0,2266	-38,800
LDA (U)	0,0002	-0,5290	0,2296	-39,766
LDA (I)	1	-0,3352	0,2423	-38,735
$T = 1873 \text{ K}$				
$G(q)$	$f_0$	$\frac{P}{\rho K_b T}$	$S_{cal}(0)$	$\frac{E}{N}$
I-U (U)	0,1	0,8821	0,7906	-28,700
I-U (I)	1	0,7422	0,7568	-27,7639
F (U)	0,002	0,9236	0,7535	-28,723
F (I)	1	0,7624	0,7312	-27,778
LDA (U)	0,001	0,0659	0,5856	-28,178
LDA (I)	0,07	-0,0038	0,5437	-27,349

Tableau 3.3: Grandeurs thermodynamiques pour le rubidium à  $T=1373 \text{ K}$  et  $T=1873 \text{ K}$ 

Nous constatons que  $f_0 = 1$  pour les trois fonctions  $G(q)$  à  $T = 1373 \text{ K}$ , excepté pour LDA (U). Ceci est lié à l'équation intégrale HMSA qui atteint sa limite et qui n'arrive pas à résoudre le problème de la cohérence thermodynamique. Cette situation change à  $T = 1873 \text{ K}$  et nous remarquons que la valeur du paramètre  $f_0$  est inférieure à 1 pour les paramètres universels, alors qu'avec les paramètres individuels  $f_0$  est égale à 1 pour la fonction diélectrique de I-U et de Farid et proche de 0 pour LDA.

Nous présentons, sur la figure (3.22), nos résultats pour  $g(r)$  et, sur la figure (3.23), ceux de  $S(q)$  comparés aux mesures expérimentales de Franz *et al.* [116]. Là encore, les résultats obtenus avec IU et F étant presque confondus, seuls ceux relatifs à I-U sont présentés sur les figures.

Concernant les courbes de  $g(r)$ , les résultats expérimentaux n'étant pas disponibles, nous ne pouvons que les comparer entre eux. Comme pour l'argon, la position du premier pic reste quasi inchangé, excepté un léger déplacement vers les petites distances lors du passage de la transition métal-non-métal entre 1373 et 1873 K. Par contre, la hauteur de ce premier pic, qui passe de 2,3 à 1,4 entre 315 et 1373 K reste inchangée au delà. De même, les oscillations de  $g(r)$  sont très amorties dans la première phase et n'évoluent plus guère dans la seconde. Concernant 1873 K, on remarque une cassure dans les courbes obtenues par F et I-U. Celle-ci est un effet secondaire de la troncature des oscillations de Friedel au deuxième nœud. C'est une des limites de la méthode employée ici.

Concernant  $S(q)$ , relevons tout d'abord la forte dispersion des valeurs expérimentales liées aux conditions de température et de pression, mais aussi au fait que le signal est très amorti, étant globalement très proche de 1. Dans l'état métallique à  $T = 1373 \text{ K}$ , et même si HMSA rencontre des difficultés de convergence (cf.  $f_0$ ), les résultats sont proches de l'expérience, que ce soit pour l'allure générale de la courbe (hauteur et position des pics) ou pour la valeur en  $q = 0$  qui s'accroît notablement, indiquant une expansion du fluide. L'écrantage ainsi que les paramètres du potentiel n'ont pas ici une très grande influence. Signalons néanmoins que

l'évolution du fluide se ressent très nettement dans le changement de la valeur de  $f_0$  d'un fluide très dense et très dur correctement décrit par SMSA ( $f_0 = 0$ ) on passe à un fluide expansé dont les interactions se prêtent bien à HNC ( $f_0 = 1$ ).

Dans l'état non métallique, proche du point critique, l'amortissement des oscillations est bien reproduit. La troncature du potentiel permet d'obtenir des comportements qualitativement corrects pour  $q$  tendant vers 0, à savoir une hausse de la valeur de  $S(0)$  qui traduit un accroissement de la compressibilité isotherme. Quantitativement cependant, la divergence de  $S(0)$  est mal estimée.

### 3.5.3 Présentation de la structure dynamique et des moments

La figure (3.24) montre nos résultats de  $S(q, \omega)$  dans les deux états thermodynamiques étudiés pour  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour ces deux états, les résultats ont une allure similaire pour chaque valeur de  $q$  et ils sont en bon accord avec l'expérience [89, 90]. Notons que l'influence de la fonction diélectrique sur  $S(q, \omega)$  est faible.

Si on analyse l'évolution entre le point de fusion et l'état thermodynamique ( $T = 1373 \text{ K}$  et  $n = 0,0069 \text{ \AA}^{-3}$ ), on peut noter l'apparition d'un épaulement au lieu d'un pic à  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$  et l'augmentation du facteur de structure dynamique pour  $\omega = 0$ . Pour  $q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , valeur correspondant au premier pic du facteur de structure statique  $S(q)$ , le facteur de structure dynamique diminue pour  $\omega = 0$ .

A  $T = 1873 \text{ K}$  et  $n = 2n_c$ , un changement dans la forme de  $S(q, \omega)$  à  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$  est observé. Ceci s'explique par un changement dans la nature des forces interatomiques. En effet, nous remarquons un pic bien net pour une fréquence  $\omega = 3 \text{ meV}$ . L'apparition de ce pic n'est que le résultat de la transition métal-non-métal qui a eu lieu près du point critique. Nous notons aussi que  $S(q, \omega)$  augmente pour  $\omega = 0$ . A  $q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $S(q, \omega)$  diminue pour  $\omega = 0$ .

Mais globalement, que ce soit pour l'un ou l'autre des états étudiés, notre démarche prédit de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux, et ce indépendamment des propriétés du potentiel ou de l'écrantage, ce qui tranche nettement par rapport à la situation observée au voisinage du point triple. On constate effectivement que les valeurs en  $\omega = 0$  sont bien prédites. Qualitativement, la présence de pics ou d'épaulement est également bien reproduite.

La figure (3.25) présente nos résultats pour  $\omega_0(q)$ ,  $\omega_m(q)$  et  $\omega_l(q)$  du rubidium à  $T = 1373 \text{ K}$  et  $T = 1873 \text{ K}$ . Nous avons présenté la fonction diélectrique F pour l'état thermodynamique ( $T = 1373 \text{ K}$  et  $n = 0,0069 \text{ \AA}^{-3}$ ) et la fonction diélectrique I-U pour l'autre état thermodynamique ( $T = 1873 \text{ K}$  et  $n = 0,0045 \text{ \AA}^{-3}$ ) car ces deux fonctions diélectriques donnent des résultats indiscernables pour chaque état. Nous remarquons que le minimum de  $\omega_0(q)$  devient peu profond et sa position se déplace vers les petites valeurs de  $q$  quand la température augmente. Ceci est lié à l'évolution de  $S(q)$  le long de la courbe de coexistence. Pour les grandes valeurs de  $q$  puisque  $S(q) \simeq 1$ ,  $\omega_0(q)$  augmente comme  $\sqrt{T}$ . Pour les petites valeurs de  $q$  ( $q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ ),  $\omega_0(q)$  diminue avec l'augmentation de la température. Les caractéristiques de  $\omega_m(q)$  sont similaires à celles de  $\omega_0(q)$ . Comme pour l'argon, la pente de la courbe  $\omega_m(q)$  indique une diminution de la vitesse du son lorsqu'on passe du point triple au point critique.

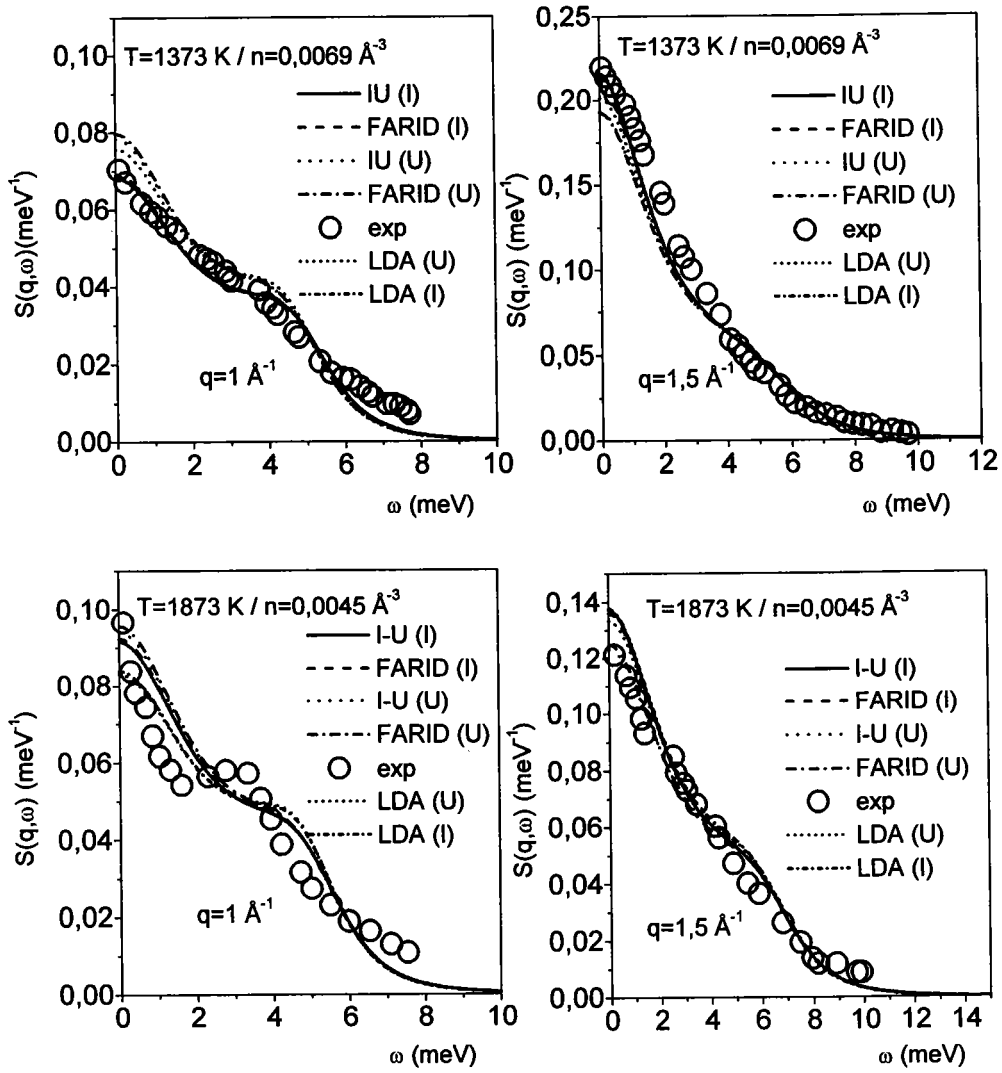


Figure 3.24: Facteur de structure dynamique du Rb à  $T = 1373 \text{ K}$  et  $T = 1873 \text{ K}$ .



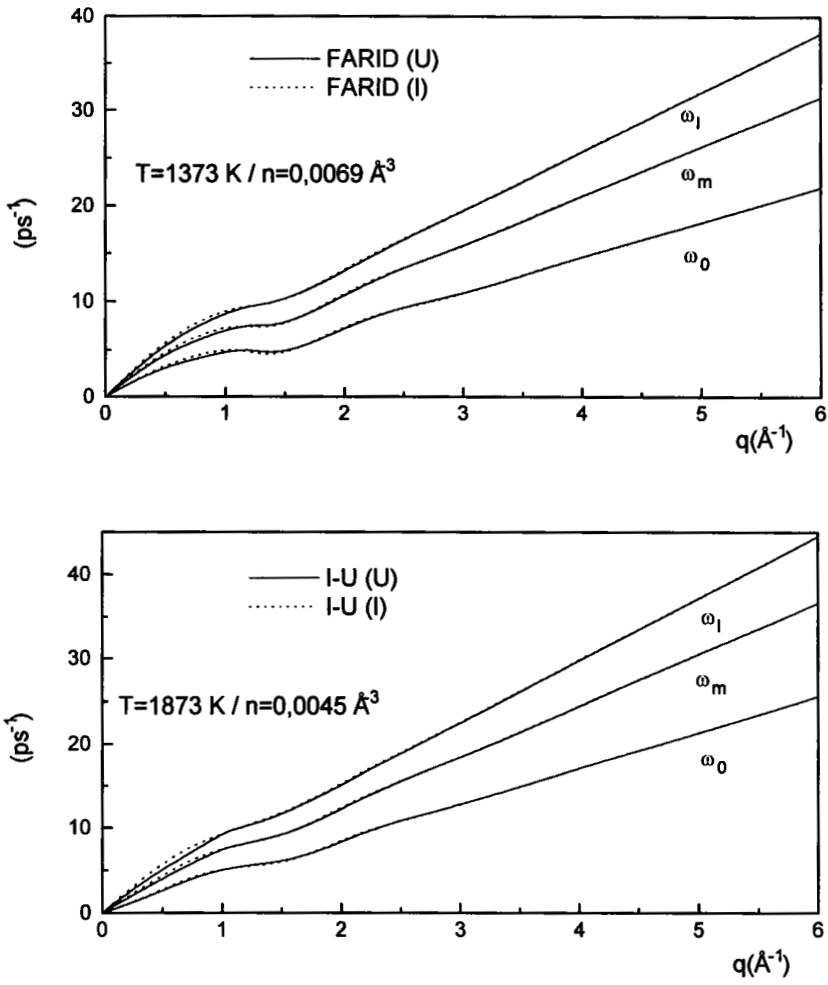


Figure 3.25: Fréquences  $\omega_0$ ,  $\omega_m$  et  $\omega_l$  du Rb à  $T = 1373 \text{ K}$  et  $T = 1873 \text{ K}$ .

### 3.6 Etude du Li

Parmi les systèmes métalliques, le lithium a une structure électronique simple : deux électrons  $s$  de cœur et un électron de valence. Cette simplicité ne permet cependant pas la compréhension parfaite de ses propriétés. Il présente en effet un comportement particulier et pose des problèmes spécifiques pour la détermination expérimentale de la structure du liquide [117, 118, 119, 120, 121]. En fait, des différences importantes apparaissent entre les facteurs de structure statique du lithium liquide selon qu'ils sont obtenus par diffraction de rayons  $X$  ou de neutrons. D'un point de vue théorique, l'étude des métaux simples est liée aux pseudopotentiels. L'absence d'électrons  $p$  de cœur dans le lithium représente une complication, plutôt qu'une simplification, quand on essaie de concevoir un pseudopotential raisonnable pour étudier ce système. Les électrons de conduction sont équivalents à 33 % du nombre total d'électrons pour le lithium, 9 % pour le Na et 1,8 % pour le Cs, ce qui implique que les effets de délocalisation doivent être très importants pour le lithium [120]. De plus, la diffusion inélastique  $\gamma$  est importante comparée aux autres métaux alcalins et les calculs théoriques de diffusion inélastiques souffrent aussi d'une connaissance imparfaite des implications des effets de délocalisation [121]. Dans des expériences de diffraction de neutrons, la correction de Placzek est plus grande qu'à l'accoutumée à cause de la petite masse atomique du lithium et il n'est pas encore certain que les corrections habituelles soient adéquates [117, 121]. En fait, les différents traitements de ces corrections peuvent conduire à des facteurs de structure statique très différents [105, 121].

Dans l'article suivant [122], nous présentons une étude de la structure statique et dynamique du lithium. Cette étude repose sur le potentiel de Fiolhais, l'équation intégrale SMSA et le modèle viscoélastique.



# Transferable model potential for liquid lithium

El M. Tammar, J.-F. Wax\*, N. Jakse, J.-L. Bretonnet

*Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée, Université de Metz, 1 bd F.D. Arago, 57078 Metz cedex 3, France*

## Abstract

The static and dynamic structure factors of liquid lithium near the melting point are calculated with the electron-ion potential of Fiolhais and co-workers, which was originally developed for the solid state. After computing the effective pair potential  $u(r)$ , we deduce the structure factor and the pair correlation function in the framework of the soft-core mean spherical approximation. Then, we calculate the dynamic structure factor  $S(q, \omega)$  within the viscoelastic model. The influence of the local-field correction is discussed by comparing the results with experimental measurements and the transferability of the model potential from solid to liquid environment is shown. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In the last fifteen years, liquid lithium has been the subject of numerous experimental and theoretical researches [1-4], and the understanding of its physical properties remains a challenge. Its electronic structure consists in an ionic core containing two s electrons and, as for the other alkali metals, one valence electron that is delocalized to form the electron gas. Nevertheless, as reported in the literature, this outwardly simple liquid metal poses serious difficulties either for the measurements of the static and the dynamic structure factors [1,2] or for the determination of the interactions [3].

The modelling of the interactions for Li was mainly developed in the framework of the pseudopotential theory, and many electron-ion models have been proposed in the literature [4] to take into account the peculiarities of its electronic structure.

The empty p-levels outside the core induce a s-p hybridization and imply a strong non-local character of the pseudopotential. Paradoxically, either non-local [5] or local pseudopotentials [6], including Ashcroft's model [7], predict accurately the static structure and the thermodynamic properties of Li in the liquid state. Nonetheless, as pointed out by Sinn et al. [2], the precise measurements of the dynamic structure factor provide a stringent test for the interactions. For instance, they have shown that the results obtained with the neutral pseudoatom method [8] compare well with the experiments whereas Ashcroft's model appears to be inadequate.

Recently, Fiolhais et al. [9] have constructed a local pseudopotential for a wide range of simple metals, whose analytical form contains parameters that have been fitted on the properties in the solid state. So, in the continuity of a previous paper [10] in which we have shown that their model is transferable to the liquid state for Na, K, Rb and Cs, this paper is devoted to the transferability of the pseudopotential for the particular case of liquid lithium. To this end, we calculate the static

\* Corresponding author. Tel.: +33-3 87 31 58 50; fax: +33-3 87 31 58 01; e-mail: wax@dzeta.sciences.univ-metx.fr

structure factor from the effective pair potentials by means of the soft-core mean spherical approximation [11]. Then, we deduce the dynamic structure factor within the viscoelastic model [12]. This procedure has the advantage to be free of adjustable parameters.

## 2. Theoretical background

In the pseudopotential theory, the effective interionic potential  $u(r)$  of a metal is expressed by

$$u(r) = \frac{Z^2}{r} - \frac{2Z^2}{\pi} \int \left( \frac{q^2 \Omega}{4\pi Z} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{\epsilon(q)} \right] \times \left( \frac{1}{1 - G(q)} \right) w^2(q) \frac{\sin qr}{qr} dq, \quad (2.1)$$

where  $Z$  is the valence and  $\Omega (= 1/\rho)$  is the atomic volume. This expression is the sum of the direct Coulomb repulsive interaction between two ions and the attractive interaction, which involves 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,  $G(q)$ , describing the properties of the electron gas. In the present work, we use the recent local pseudopotential proposed by Fiolhais et al. [9], whose form factor takes the analytical expression

$$w(q) = 4\pi ZR^2 \left[ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha^2} + \frac{2\alpha\beta}{[(qR)^2 + \alpha^2]^2} + \frac{2A}{[(qR)^2 + 1]^2} \right], \quad (2.2)$$

giving a simple treatment of the pair potential. The parameters  $\beta$  and  $A$  are determined in terms of  $\alpha$  as  $\beta = (\alpha^3 - 2\alpha)/4(\alpha^2 - 1)$  and  $A = \alpha^2/2 - \alpha\beta$ . The  $\alpha$ s and  $R$ s, which are obtained on a physical ground from the equilibrium condition of the solid state, reproduce the dominant density parameters by two different routes giving rise to the individual (I) and the universal (U) versions of the pseudopotential. For Li, Fiolhais and co-workers found

$\alpha = 4.113$  and  $R = 0.342$  for I, and  $\alpha = 3.546$  and  $R = 0.361$  for U.

Central to the theory of liquids is the pair correlation function,  $g(r)$ , which can be determined from the interionic potential by the integral equation method. The latter consists in solving numerically the set of equations, with the unknown function,  $g(r)$ , and the direct correlation function,  $c(r)$ , formed by the exact Ornstein-Zernike relation and a closure relation involving the pair potential. In the present work, we make use of the soft-core mean spherical approximation (SMSA), which was applied successfully for the alkali metals [5]. It reads:

$$g(r) = \exp(-\beta u_1(r)) \{g(r) - c(r) - \beta u_2(r)\}, \quad (2.3)$$

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. [13].

The dynamic structure factor  $S(q, \omega)$  in the viscoelastic approximation is given by [12]

$$S(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \times \frac{\tau(q) \omega_0^2(q) (\omega_L^2(q) - \omega_0^2(q)/S(q))}{[\omega \tau(q) (\omega^2 - \omega_L^2(q))]^2 + [\omega^2 - \omega_0^2(q)/S(q)]^2}, \quad (2.4)$$

where  $\omega$  is the frequency and  $S(q)$  is the static structure factor (the Fourier transform of  $g(r)$ );  $\omega_L(q)$  and  $\omega_0(q)$  are related to the second and the fourth frequency moment of  $S(q, \omega)$ , respectively. Finally,  $1/\tau(q)$  is the relaxation time for which we take the expression proposed by Lovesey [14].

## 3. Results

We now turn to the results of our calculations for liquid lithium, carried out at a thermodynamic state just above the melting point corresponding to the temperature,  $T = 473$  K, and the atomic volume,  $\Omega = 152.068$  a.u.

In Fig. 1, we compare the effective pair potentials computed for the I and U versions of Fiolhais' pseudopotential. In both cases, we associate the well-known local-field correction,

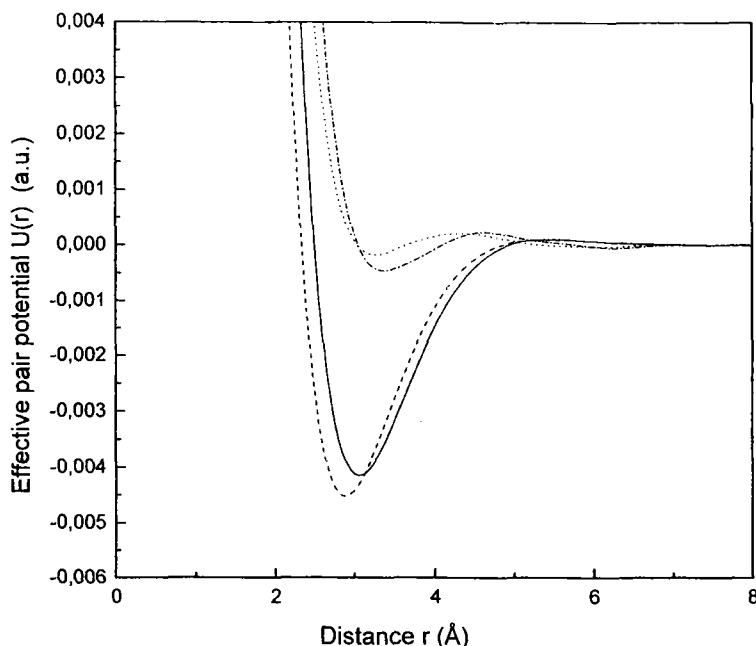


Fig. 1. Effective pair potential of Li, calculated with I-OB (solid line), I-IU (dashed-dotted line), U-OB (dashed line), and U-IU (dotted line).

$G(q)$ , of Ichimaru and Utsumi [15] (IU), corresponding to effective pair potentials noted (I-IU) and (U-IU), and the recent one of Bretonnet and Boulahbak [16] (OB), corresponding to the (I-OB) and (U-OB) effective pair potentials. For the two versions of the pseudopotential, the IU gives rise to a shallower potential well and a hard core larger than that of OB. For lithium, it is seen that  $G(q)$  plays the most important role in the shape of the effective pair potential, while the I and U parameters have a smaller effect.

Then, the SMSA integral equation is used to determine the pair correlation functions,  $g(r)$ , for the potentials displayed in Fig. 1. As shown in a previous paper [5], the validity of the SMSA is restricted to fluids that have a packing fraction situated in a well-defined range. Since the I-IU and the U-OB effective pair potentials yield a packing fraction that is out of range, we present in Fig. 2 only the curves of  $g(r)$  obtained with the I-OB and the U-IU potentials, which compare favourably with the experiment of Waseda [17]. This shows that both I and U versions are transferable to the liquid state in the case of Li.

At this stage, it is not possible to decide whether the I version or the U version is the best one, therefore interesting to compare the structures produced with the I-OB and the U-IU potentials. Concerning the static structure factor,  $S(q)$ , played in Fig. 3, both potentials agree quite well with the experiment, except at smaller  $q$ . The U-IU potential seems to be better, giving the low wavelength limit of the static structure factor 0.021 against 0.074 for I-OB, compared to the experimental one of 0.026.

In Fig. 4(a)-(c), we show the results of  $S(q, \omega)$  for the U-IU and the I-OB potentials plotted versus  $\omega$  for  $q = 3.52 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q = 0.72 \text{ \AA}^{-1}$ , respectively, along with the experimental data of Sinn et al. [2]. For  $q = 3.52 \text{ \AA}^{-1}$ , which corresponds to a position above the position of the first peak of  $S(q)$ ,  $S(q, \omega)$  is a decreasing function of  $\omega$ . A reasonable agreement with the experiment is found, and even the I-OB results are closer to the experimental curve. Below the position of the first peak of  $S(q)$ , at  $q = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$ , good results are found with the I-OB potential too, especially for the position and the height

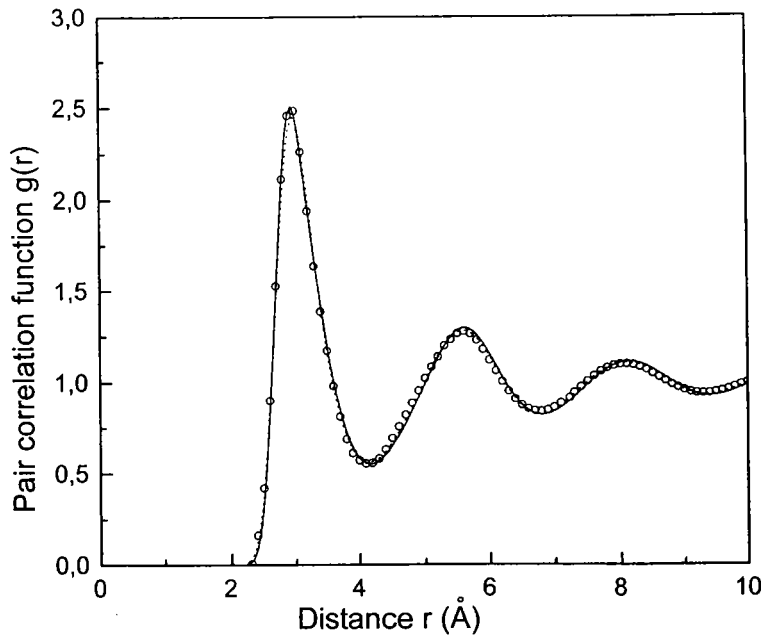


Fig. 2. Pair correlation function  $g(r)$  of Li calculated with the I-OB potential (solid line) and with the U-IU potential (dotted line). The empty circles correspond to the experimental data of Waseda [17].

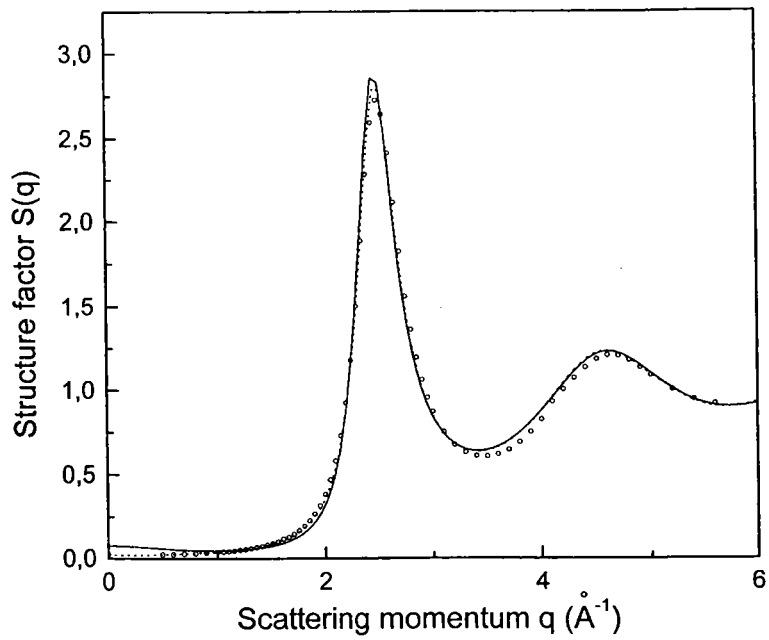


Fig. 3. Static structure factor  $S(q)$  of Li (same caption as in Fig. 2).

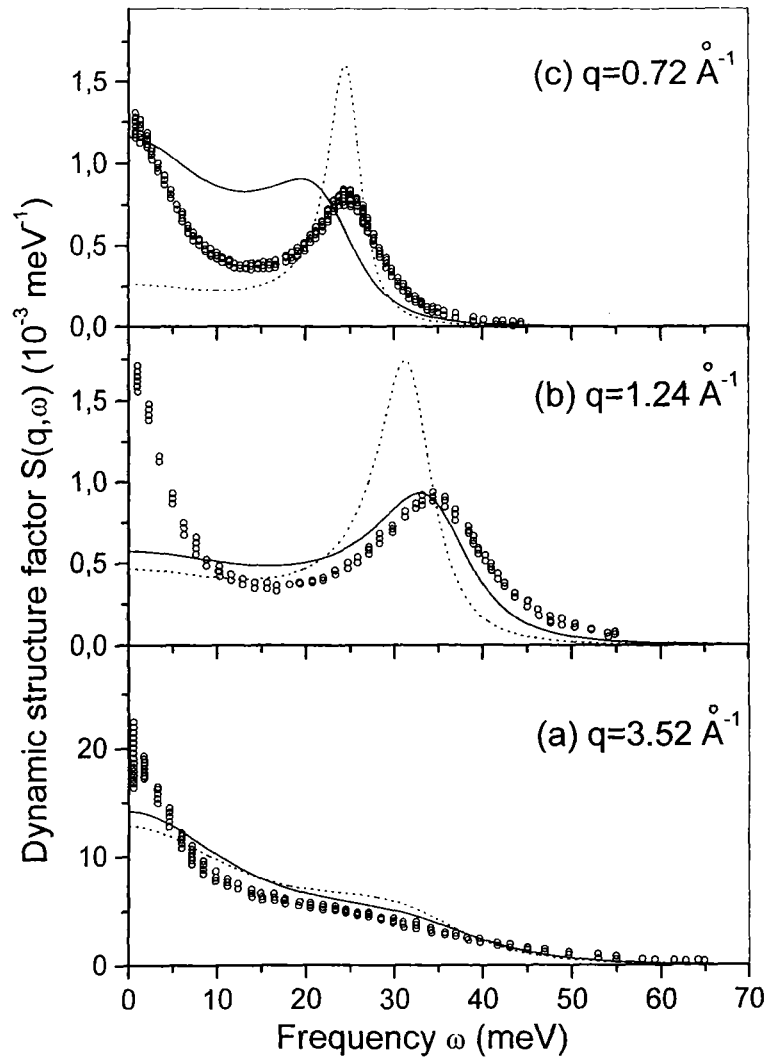


Fig. 4. Dynamic structure factor  $S(q, \omega)$  of Li for: (a)  $q = 3.52 \text{ \AA}^{-1}$ , (b)  $q = 1.24 \text{ \AA}^{-1}$  and (c)  $q = 0.72 \text{ \AA}^{-1}$ , calculated with the I-O potential (solid line), and with the U-IU potential (dotted line). The empty circles correspond to the experimental data of Sinn et al. [18].

the peak. For U-IU, neither the position of the peak nor its amplitude is correct. In both cases the low- $\omega$  limit of  $S(q, \omega)$  is not well reproduced. At  $q = 0.72 \text{ \AA}^{-1}$ , the situation changes. With the I-OB potential, the peak is shifted towards lower  $\omega$  with respect to the experimental curve, but the low- $\omega$  limit is well predicted, so that the I-OB effective pair potential gives better results than the U-IU one. It is interesting to note that Gonzalez et al. [18] found similar results with the neutral

pseudoatom model, by using the variation modified hypernetted chain and the viscoelastic approximation.

#### 4. Conclusion

In our previous paper [10], we have shown that the universal version of the local pseudopotential proposed by Fiolhais et al. is transferable to t

liquid state for Na, K, Rb and Cs. In this work we have extended this study to the case of Li and have demonstrated that both universal and individual versions are transferable to the liquid state and give similar results for the pair correlation function and the static structure factor. However, by inspecting the dynamic structure factors, it appears that the individual version associated with the local-field correction of Bretonnet and Boulahbak gives better results. This confirms the point of view of Perdew and Fiolhais [9], who believe that the individual parameters should be better to predict the structural properties of metals than the universal ones. Our study reinforces the idea that it is very difficult to separate properly the influence of the pseudopotential from that of the local-field correction.

The conclusions of this work must be taken with care because the SMSA integral equation suffers from the thermodynamic inconsistency, and the viscoelastic model is an approximation for the dynamic structure factor. Of course, it would be worthwhile to use a self-consistent integral equation, based on a better physical ground and giving access to the thermodynamic properties, which are known to be very sensitive to the details of the pseudopotential and to the local-field correction.

## References

- [1] P.H.K. De Jong, P. Verkerk, L.A. De Graaf, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 8391.
- [2] S. Sinn, F. Sette, U. Bergmann, Ch. Halcoussis, M. Krisch, R. Verbeni, E. Burkel, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 3656.
- [3] K. Hoshino, W.H. Young, *J. Phys. F* 16 (1986) 1659.
- [4] L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez, M. Silbert, J.A. Alonso, *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993) 4283.
- [5] J.F. Wax, N. Jakse, J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 12099.
- [6] J.L. Bretonnet, N. Jakse, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 2880.
- [7] N.W. Ashcroft, *Phys. Lett.* 23 (1966) 48.
- [8] M. Canales, L.E. Gonzalez, J.A. Padro, *Phys. Rev. E* 50 (1994) 3656.
- [9] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren, M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 14001; *Phys. Rev. B* 53 (1996) 13193.
- [10] M. Boulahbak, N. Jakse, J.F. Wax, J.L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2111.
- [11] J. Chihara, *Prog. Theor. Phys.* 50 (1973) 1156.
- [12] J.R.D. Copley, S.W. Lovesey, *Rep. Prog. Phys.* 38 (1975) 461.
- [13] J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 5237.
- [14] S.W. Lovesey, *J. Phys. C* 4 (1971) 3057.
- [15] S. Ichimaru, K. Utsumi, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7385.
- [16] J.L. Bretonnet, M. Boulahbak, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 6859.
- [17] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [18] D.J. Gonzalez, L.E. Gonzalez, K. Hoshino, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 3849.



### 3.7 Etude du Cs

La suite de notre étude des propriétés dynamiques collectives des métaux alcalins liquides nous a amenés tout naturellement à nous intéresser au césium, le troisième alcalin pour lequel des mesures expérimentales sont disponibles [92]. Nous l'avons étudié à proximité du point de fusion à l'aide du potentiel de Fiolhais, de l'équation intégrale HMSA et du modèle viscoélastique. Dans l'article qui suit, [123], nous nous intéressons plus particulièrement aux capacités du potentiel de Fiolhais à prédire les propriétés statiques, thermodynamiques et dynamiques du césium. L'influence des paramètres (I) et (U) est notamment examinée. Nous aboutissons à des observations similaires à celles faites pour le rubidium à proximité du point de fusion.

# Dynamic structure factor of liquid caesium near the melting point within the viscoelastic approximation

E.M. Tammar, J.-F. Wax, and J.-L. Bretonnet

Laboratoire de Théorie de la Matière Condensée,  
Institut de Physique-Electronique, Université de Metz,  
1, boulevard F.D. Arago, CP87811, 57078 METZ Cedex 3, France

## ABSTRACT

Both the static and dynamic properties of liquid caesium are investigated for a thermodynamic state near the melting point. The effective pair potential is calculated with the Fiolhais *et al.* [Phys. Rev. B **51**, 14001 (1995)] pseudopotential initially developed for the solid state. The static structure factor is determined within the hybridized mean-spherical approximation and the dynamic structure factor owing to the viscoelastic approximation. The results obtained are in good agreement with the experimental measurements reinforcing the ability of this pseudopotential to be transferable from the solid state to the liquid state.

## 1. INTRODUCTION

The experimental investigations of the structure of liquid metals giving information on the positions and motions of ions are usually performed by neutrons or x-ray scattering. While the static structure of simple liquids has been extensively studied by both experimental and theoretical techniques, the dynamic structure has been dropped for a long time, for the simple reason that measurements of static structure require elastic scattering while dynamic structure involves inelastic diffusion analysis that is much more difficult to carry out. Nevertheless, constant progress in the control of experimental techniques has allowed new results to be published, and after rubidium, which was the subject of the pioneering studies on inelastic neutrons scattering experiments,<sup>1,2</sup> another alkali metal, namely caesium, has been recently investigated.<sup>3</sup>

Although the lack of experimental results has hindered the development of theoretical models to the dynamic structure prediction, Kambayashi and Kahl<sup>4</sup> have reported a molecular dynamics study for Cs with the simple local pseudopotential of Ashcroft.<sup>5</sup> According to the authors, a very good agreement is found between experimental and theoretical results for static and dynamic structure factors. In this work, we have calculated the dynamic structure factor  $S(q, \omega)$  of liquid Cs within the viscoelastic approximation,<sup>6,7</sup> which is free of adjustable parameter and remains one of the most prevalent analytical method. It requires the knowledge of the static structure factor  $S(q)$  that we have implemented in the hybridized mean spherical approximation.<sup>8,9</sup>

Beyond the direct relevance for the understanding of dynamic properties, this study provides further information on the effective pair potential to be adopted in realistic theoretical calculations on liquid alkali metals. For this purpose we use a pseudopotential recently developed by Fiolhais *et al.*<sup>10</sup> to compute the interatomic potential. This was originally built for the solid state, but they claimed it should be transferable from solid state to liquid state with the solid state parameters. This potential was already tested successfully in the case of liquid alkali metals near the melting point,<sup>11</sup> but the study was restricted to static properties. In this work we extend the test to dynamic structure factor for Cs.

This article is organized as follows. In section II, we present the calculations of the effective pair potential for the alkali metals with Fiolhais' pseudopotential, the HMSA integral equation and the viscoelastic model for the dynamic structure factor. In section III, we display and discuss our results and, finally, we conclude in section IV.

---

Other author information: (Send correspondence to J.-F. W.)

J.-F. W.: Email: wax@dzeta.sciences.univ-metz.fr; Telephone: +33.3.87.31.58.50; Fax: +33.3.87.31.58.01

## 2. THEORY

The effective interionic potential  $u(r)$  in the metal is obtained by the pseudopotential perturbation theory under usual form

$$u(r) = \frac{z^2}{r} - \frac{2z^2}{\pi} \int F_N(q) \frac{\sin qr}{qr} dq,$$

where  $z$  is the valence and  $F_N(q)$  the normalized energy-wave number characteristic. Relation (1) is the sum of direct Coulomb repulsive interaction between the ions and the attractive indirect interaction *via* the electron gas which depends on  $F_N(q)$ . This quantity is given by

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

where  $\Omega = \frac{1}{\rho}$  is the atomic volume and  $w(q)$ , the local form factor of the pseudopotential depending only upon scattering momentum  $q$ . The screening effects of the electron gas are accounted for by the dielectric function  $\epsilon$  and the local-field factor  $G(q)$ , which takes account of the exchange and correlation effects.

In this work, we consider the recent local pseudopotential  $w(r)$  proposed by Fiolhais *et al.*,<sup>10</sup> which presents advantage of being not only continuous, but also to have continuous derivatives, and that reads

$$w(r) = -\frac{z}{R} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta x) \exp(-\alpha x)] - A \exp(-x) \right\},$$

where  $x = \frac{r}{R}$ ,  $R$  being the core decay length. The parameters  $A$  and  $\beta$  are determined in terms of  $\alpha$  as

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

and

$$A = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha\beta.$$

The form factor  $w(q)$  associated with this pseudopotential  $w(r)$  is given by

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

The values of  $\alpha$  and  $R$  are those obtained on a physical ground from the equilibrium condition of the solid reproducing the dominant electronic density features of the solid. The authors propose two versions of their pseudopotential that differ one from the other by different values of  $\alpha$  and  $R$ , the individual (I) and the universal (U). In this work, we use both (I) and (U) versions of the pseudopotential, with the well-known Ichimaru-Utsumi<sup>12</sup> local-field factor.

The calculation of the pair correlation function  $g(r)$ , which is the Fourier transform of the structure factor  $S(q)$  measured by neutrons scattering or x-ray diffraction methods is determined analytically from the interionic potential by the integral equation method. It consists in solving numerically<sup>13</sup> the set of equations formed by Ornstein-Zernike relation and a closure relation involving the pair potential with the unknown functions  $g(r)$ ,  $c(r)$ , the direct correlation function. In our calculations, we have used the hybridized mean spherical approximation (HMSA),<sup>8,9</sup> which has been extensively used for the alkali metals<sup>11,14,15</sup> and whose closure relation reads

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

**Table 1.** Parameters of the pseudopotential ( $\alpha$  and  $R$ ), mixing function of HMSA ( $f_0$ ), and long-wavelength limit of the structure factor ( $S(0)$ ) compared with the experimental values of Webber and Stephens.<sup>20</sup>

Potential	$\alpha$	$R$	$f_0$	$S^{cal}(0)$	$S^{exp}(0)$
U	2.692	0.919	0.0669	0.024	0.024
I	3.138	0.848	1	0.036	0.024

where  $\beta = (k_B T)^{-1}$  and the potential  $u(r) = u_1(r) + u_2(r)$  is split at the first minimum into a short-range part,  $u_1(r)$ , and a long-range part,  $u_2(r)$ , according to the scheme of Weeks *et al.*<sup>16</sup> The parameter  $f_0$  is implemented to ensure the thermodynamic self-consistency of the compressibility coming from the virial and the compressibility equations of state

$$\frac{1}{k_B T \chi_T} = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{S(0)} \quad (8)$$

where  $S(0)$  is the static structure factor at  $q = 0$  and  $P$  the virial pressure.

The next step is to define two frequencies,  $\omega_0(q)$  and  $\omega_l(q)$ , playing an important role in the analysis of the dynamical structure of liquids and related to the second and fourth frequency moments of the dynamic structure factor  $S(q, \omega)$ , namely

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 S(q, \omega) d\omega = \omega_0^2(q) S(q) \quad (9)$$

and

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^4 S(q, \omega) d\omega = \omega_0^2(q) S(q) \omega_l^2(q). \quad (10)$$

These frequencies that represent the dispersion relations of the collective excitations in the liquid can be expressed in terms of pair potential and structure factor, as follows

$$\omega_0^2(q) = \frac{k_B T}{M} \frac{q^2}{S(q)} \quad (11)$$

and

$$\omega_l^2(q) = 3 \frac{k_B T}{M} q^2 + \Omega_0^2 - \Omega_q^2 \quad (12)$$

where

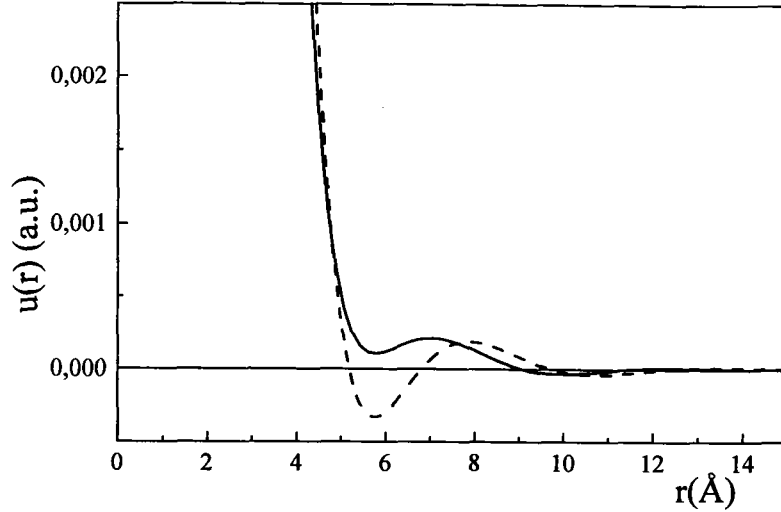
$$\Omega_0^2 = \frac{4\pi\rho}{3M} \int_0^\infty r^2 g(r) \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right] dr \quad (13)$$

and

$$\Omega_q^2 = \frac{4\pi\rho}{M} \int_0^\infty r^2 g(r) H(r) dr$$

with

$$H(r) = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \left[ \frac{\sin(qr)}{qr} + \frac{2 \cos(qr)}{(qr)^2} - \frac{2 \sin(qr)}{(qr)^3} \right] - \frac{2 \partial u}{r \partial r} \left[ \frac{\cos(qr)}{(qr)^2} - \frac{\sin(qr)}{(qr)^3} \right], \quad (14)$$



**Figure 1.** Effective pair potential of Cs, at  $T = 308$  K and  $\rho = 0.0083 \text{ \AA}^{-3}$ , (the full line corresponds to U version of the pseudopotential and the dashed line to the I version).

where  $M$  is the mass of the particles.

Lastly, in the simple viscoelastic approximation, the dynamic structure factor  $S(q, \omega)$  is given<sup>6,7</sup> in terms of  $\omega$  and  $\omega_l(q)$  by

$$S(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau(q) \omega_0^2(q) (\omega_l^2(q) - \omega_0^2(q)) S(q)}{[\omega \tau(q) (\omega^2 - \omega_l^2(q))]^2 + [\omega^2 - \omega_0^2(q)]^2}$$

where  $\omega$  is the frequency and  $\tau(q)$  the relaxation time for which we have taken the simple expression proposed Lovesey<sup>17</sup>

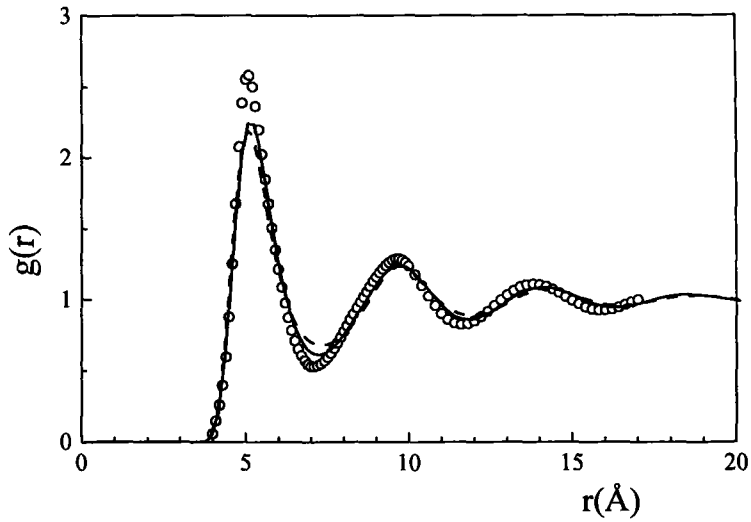
$$\tau^{-1}(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\omega_l^2(q) - \omega_0^2(q)}.$$

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

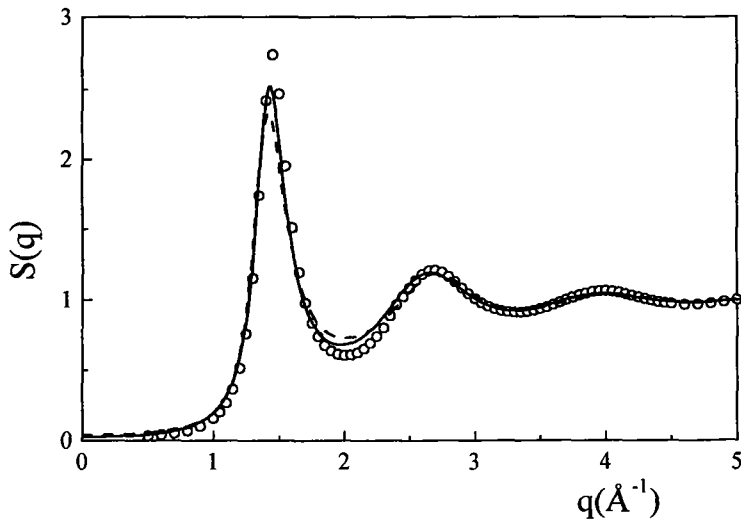
We have performed calculations for liquid Cs using the potential described in the previous section at a thermodynamic state close to the triple point ( $T = 308$  K,  $\rho = 0.0083 \text{ \AA}^{-3}$ ). This state has been chosen because of its experimental investigation by neutron scattering.<sup>3</sup>

Figure 1 shows the effective pair potentials computed with the individual and universal versions of Fiolh pseudopotential. As pointed out by Wax and Bretonnet<sup>18</sup> in the case of Na and Al, the local-field function  $G(q)$  has no significant influence on the shape of the effective pair potential provided that the long-wavelength limit ( $\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_0 q^2 / k_F^2$ ) is unchanged. We therefore use the Ichimaru and Utsumi local-field function. On the contrary, the universal (U) and individual (I) versions of the pseudopotential give rise to notably different effective pair potentials. The (U) curve exhibits a shallow positive potential well and a softer repulsive core than the (I)

Then, the HMSA integral equation is used to determine the pair correlation function  $g(r)$  (Fig. 2) and the static structure factor  $S(q)$  (Fig. 3). The oscillations of the calculated curves of  $g(r)$  and  $S(q)$  are slightly more damped than those of the measurements, and the (U) curves are a little bit closer to the experimental one, especially in the region of the first peak of  $g(r)$  and  $S(q)$ . Although small differences appear between experiment and theory



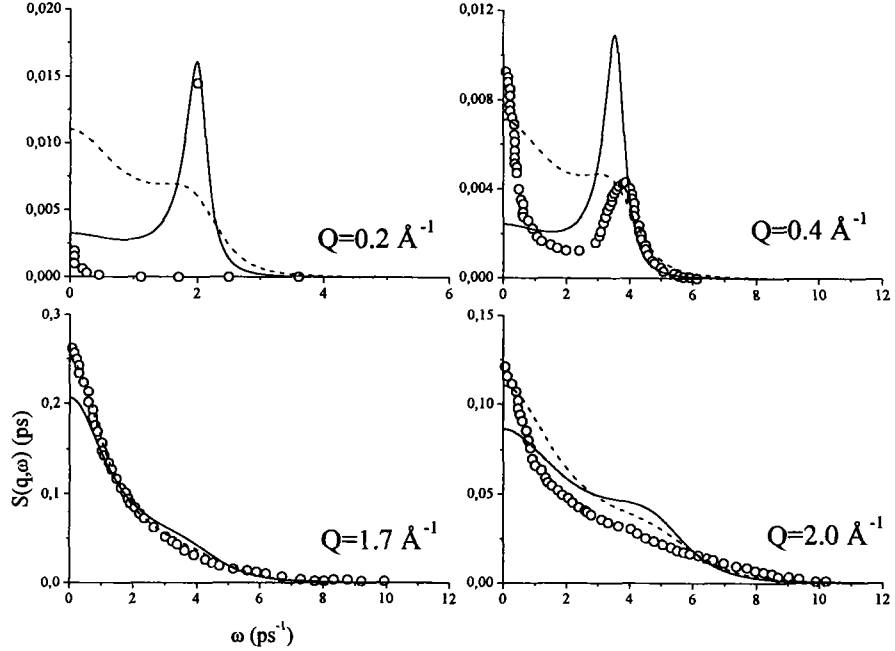
**Figure 2.** Pair correlation function of Cs, at  $T = 308$  K and  $\rho = 0.0083 \text{ \AA}^{-3}$ , compared to the experimental data (circles) of Waseda,<sup>19</sup> (same legend as in Fig. 1).



**Figure 3.** Static structure factor of Cs, (same legend as in Fig. 2).

is observed in these figures that our results are in reasonably good agreement with the experiments of Waseda.<sup>19</sup> Therefore, at this step of the study, it should be noted that both (I) and (U) versions of Fiolhais' pseudopotential seem transferable to the liquid state.

With regard to the long-wavelength limit of the structure factor, which is related to the isothermal compressibility by relation (8), we can see in Table 1 that the value of the  $S(0)$  predicted by the (U) version of the pseudopotential coincides with the experimental one.<sup>20</sup> This is not the case with the (I) version of the parameters. As far as



**Figure 4.** Dynamic structure factor of Cs, compared to the experimental data (circles) of Bodensteiner *et al.*,<sup>3</sup>  $q = 0.2, 0.4, 1.7$  and  $2.0 \text{ \AA}^{-1}$ , (same legend as in Fig. 1).

the transferability is concerned and if the electron gas properties are well-described by the IU form of the local-correction, the (U) parameters are promising. Incidentally, we can mention that HMSA looks like the SMSA ( $f_0$  with the (U) version of the pseudopotential and like HNC ( $f_0 \sim 1$ ) with the (I) version of the potential.

We now turn to the dynamic structure factor. Figure 4 shows  $S(q, \omega)$  calculated in the viscoelastic approximation with the (U) and (I) potentials and plotted versus  $\omega$ , for  $q = 0.2, 0.7, 1.7$  and  $2 \text{ \AA}^{-1}$ , along with the experimental data of Bodensteiner *et al.*<sup>3</sup> Considering the simplicity of the viscoelastic approximation, the overall features of dynamic structure factor are in reasonable agreement with the data issued from measurements. Nevertheless, point out that the results of  $S(q, \omega)$  can rely on the version of the pseudopotential, especially within the region small  $q$  and  $\omega$ .

For  $q$ -values higher than the position of the first peak of  $S(q)$ , namely  $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ , the agreement with experiment is quite good, especially for  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  where the outline of the curves are very similar to each other. For small  $q$ -values, the experimental  $S(q, \omega)$  shows the most pronounced structure with well-defined Brillouin peaks, which indicate the possible existence of collective excitations. This trend is favorably described with the (U) version of pseudopotential. As a matter of fact, the main discrepancies between (U) and (I) versions of the pseudopotential appear for small momentum and energy transfers. However, if the (U) version predicts a side peak at the right position with the right height for  $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , it makes the agreement worse when  $q$  increases, with a too high side peak shifted toward smaller  $\omega$ -values. Incidentally, we stress that beyond the first peak of  $S(q)$  the intensity of  $S(q, \omega)$  is much higher than for the low- $q$  region in accordance with the relationship

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(q, \omega) d\omega = S(q),$$

which implies low intensity of  $S(q, \omega)$  where  $S(q)$  is small.

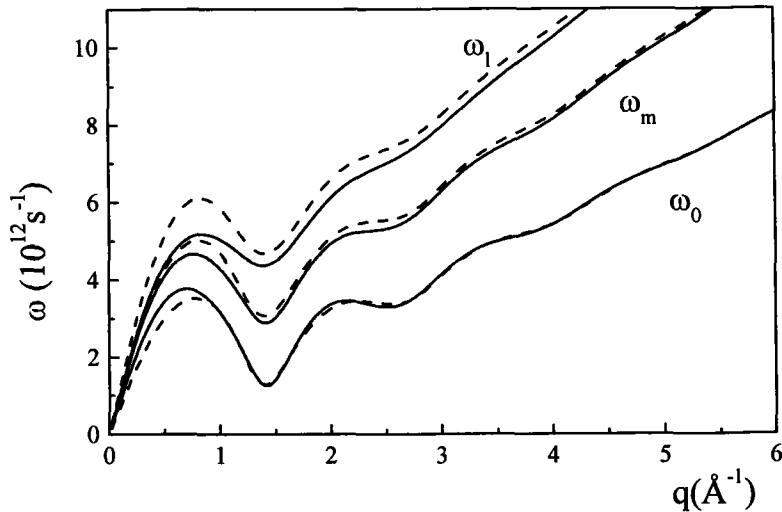


Figure 5. Dispersion curves  $\omega_0(q)$ ,  $\omega_{\max}(q)$  and  $\omega_l(q)$  of Cs (same legend as in Fig. 1).

To test the validity of the viscoelastic approximation, we display the dispersions curves in Fig. 5. As expected,  $\omega_0(q)$  and  $\omega_l(q)$  are associated to the lower and the upper bounds of the dispersion curves, respectively. Another dispersion relation,  $\omega_{\max}(q)$ , can also be determined directly within the viscoelastic approximation from the position of maximum of  $S(q, \omega) \times q^2 / \omega^2$  in the plan  $(\omega, q)$ .<sup>21</sup> It is worth mentioning that the relation  $\omega_0(q) < \omega_{\max}(q) < \omega_l(q)$  holds, that clearly indicates the degree of incertitude of the viscoelastic approximation. Even though the dynamic structure factor is very sensitive to the details of the pair potential, at this stage of our investigation, it is difficult to separate the part of the uncertainty arising from the pair potential and the one arising from the viscoelastic approximation.

#### 4. CONCLUSION

In this work, we have shown that the pseudopotential developed by Fiolhais *et al.*,<sup>10</sup> especially the (U) version, is transferable to the liquid state for caesium as far as the static structure factor is concerned. The dynamic structure factor obtained within the viscoelastic approximation is also in reasonable agreement with experimental data given the crudeness of the viscoelastic approximation, and the general conclusion to be drawn is the same as for the static structure factor. Specifically, it is seen that the two-peak structure of  $S(q, \omega)$  is reproduced, at small  $q$ , when the (U) version of the pseudopotential is used, while the Brillouin peaks are not predicted with the (I) version. Nevertheless, further investigations are required to conclude if a better description of  $S(q, \omega)$  is the fact of the pseudopotential or the viscoelastic model, or both of them.

#### REFERENCES

1. J.R.D. Copley and J.M. Rowe, *Phys. Rev. A* **9**, 1656 (1974) ; *Phys. Rev. Lett.* **32**, 49 (1974).
2. A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 52 (1974).
3. T. Bodensteiner, C. Morkel, W. Gläser and B. Dorner, *Phys. Rev. A* **45**, 5709 (1992).
4. S. Kambayashi and G. Kahl, *Phys. Rev. A* **46**, 3255 (1992).
5. N. W. Ashcroft, *Phys. Letters* **23**, 48 (1966).
6. J.R.D. Copley and S.W. Lovesey, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 461 (1975).
7. J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of simple liquids* (Academic press, New-York, 1986) 2nd ed.
8. G. Zerach and J.P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986).



9. J.L. Bretonnet and N. Jakse, *Phys. Rev. B* **46**, 5717 (1992).
10. C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. MacLaren and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995).  
*Phys. Rev. B* **53**, 13193,(1996).
11. M. Boulahbak, N. Jakse, J.F. Wax and J.L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.* **108**, 2111 (1998).
12. S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).
13. S. Labik, A. Malijevsky and P. Vonka, *Mol. Phys.* **56**, 709 (1985).
14. G. Kahl and G. Pastore, *Europhys. Lett.* **7**, 37 (1988).
15. J.L. Bretonnet and N. Jakse, *Phys. Rev. B* **50**, 2880 (1994).
16. D. Weeks, D. Chandler and H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
17. S.W. Lovesey, *J. Phys. C* **4**, 3057 (1971).
18. J.-F. Wax and J.-L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* (1999) (accepted).
19. Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (Mc Graw Hill, New-York, 1980).
20. G.M.B. Webber and R.W.B. Stephens, *Physical Acoustics 4B*, (Mason Academic Press, New York 1968).
21. K. Hoshino, H. Ugawa and M. Watabe, *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 2182 (1992).

# CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques des gaz rares et des métaux liquides.

Dans le premier chapitre, nous avons exposé les éléments essentiels susceptibles de décrire la structure dynamique des liquides. Ces éléments sont basés sur le formalisme des fonctions de corrélation dépendant du temps. Après un bref rappel sur les fonctions aléatoires et le théorème de Wiener-Kintchine, nous avons introduit successivement les fonctions de distribution de van Hove,  $G(\mathbf{r}, t)$ , les fonctions de distribution intermédiaire,  $F(\mathbf{q}, t)$ , et les facteurs de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$ . Ensuite, nous avons examiné les propriétés générales de ces fonctions, ainsi que les modèles élémentaires permettant de calculer  $S(\mathbf{q}, \omega)$ .

Dans le second chapitre, nous avons décrit succinctement les interactions microscopiques au sein des fluides denses. Alors que les interactions interatomiques dans les gaz rares sont généralement décrites en termes de potentiels empiriques, les interactions dans les métaux liquides s'obtiennent naturellement par des calculs *ab initio* en utilisant la théorie des pseudopotentiels développée en perturbations au second ordre. La présence des électrons de conduction dans les métaux liquides impose également un traitement spécial qui découle de la théorie de la réponse linéaire. Dans le même chapitre, nous avons indiqué assez brièvement les principaux résultats de mécanique statistique classique qui permettent d'extraire les propriétés structurales et thermodynamiques à partir du potentiel interatomique. Pour réaliser ces calculs nous avons adopté l'équation intégrale HMSA qui combine judicieusement les deux équations intégrales SMSA et HNC. L'avantage de cette équation intégrale est d'éliminer l'incohérence thermodynamique au moyen d'une fonction de mélange, puis de calculer simultanément les propriétés thermodynamiques et la structure statique du système. La fin du chapitre contient un exposé simplifié du modèle viscoélastique qui fournit le moyen le plus direct de déterminer la structure dynamique des fluides à partir de la connaissance du potentiel d'interaction et du facteur de structure statique.

Dans le troisième chapitre, nous avons voulu tout d'abord nous familiariser avec le calcul du facteur de structure dynamique en traitant l'argon comme élément représentatif des gaz rares. Deux états thermodynamiques ont été étudiés de manière spécifique : ce sont le point triple et le point critique. Les trois potentiels de Lennard-Jones, de Tejero et d'Aziz ont été employés pour prédire les interactions dans l'argon. Bien qu'ils aient permis de donner une bonne description globale du facteur de structure statique et du facteur de structure dynamique, leurs limitations ont été clairement montrées dans la comparaison avec l'expérience.

En nous intéressant ensuite aux métaux alcalins liquides, nous avons en vue de tester plusieurs pseudopotentiels, et tout spécialement le pseudopotentiel de Fiolhais construit dans

l'état solide, ceci dans le but de vérifier sa transférabilité à l'état liquide. Afin de ne pas alourdir l'interprétation des courbes et les discussions, seule la présentation complète des résultats pour le rubidium a été faite. Rb a été étudié au voisinage du point de fusion et le long de la courbe de coexistence liquide-vapeur. Une étude du rôle de certains facteurs prépondérants sur la structure et la thermodynamique a été réalisée : rôle des paramètres universels et individuels du pseudopotentiel de Fiolhais et influence de différentes fonctions diélectriques. Bien qu'il y ait une concordance acceptable entre la théorie et l'expérience, il a été observé que les paramètres universels, proposés par les concepteurs du modèle, fournissent des facteurs de structure statique et dynamique en meilleur accord avec l'expérience que les paramètres individuels, contrairement à ce que l'on attendait. Par ailleurs, on a remarqué que les fonctions diélectriques I-U et Farid ne permettent pas de discerner des écarts sur la structure et sur les grandeurs thermodynamiques.

Les calculs ont également été effectués sur Li, Na, K et Cs, mais, pour faciliter la lecture du mémoire, les résultats ont été placés dans les annexes. Toutes les conclusions obtenues pour le rubidium sont valables pour l'ensemble des alcalins. Même pour le lithium qui demeure un cas particulier à cause de sa structure électronique, de bons résultats ont été obtenus avec les paramètres individuels du modèle de Fiolhais, écranté avec la fonction diélectrique d'Ortiz et Ballone.

Si l'on tient compte du fait que le modèle de Fiolhais ne contient aucun paramètre ajustable et que les expériences de structure restent toujours sujettes à certaines imprécisions dues aux corrections qu'elles nécessitent, nous pouvons être satisfaits des résultats obtenus. La conclusion qu'il faut tirer de ce travail est que le potentiel de Fiolhais, local, indépendant de l'énergie et construit pour l'état solide peut être utilisé en toute sécurité pour calculer les propriétés structurales et thermodynamiques des métaux alcalins liquides. Il reste maintenant à s'assurer qu'il en est de même pour les autres métaux liquides. D'après les premiers calculs que nous avons pu faire, il semblerait que le modèle de Fiolhais ne puisse pas s'appliquer aux métaux liquides polyvalents.

Parmi les perspectives qu'offre cette étude, il y a évidemment les calculs de la structure dynamique des alliages de métaux normaux. Il y a également ceux des gaz rares, pour lesquels il est encore possible d'améliorer les résultats en utilisant des interactions plus complexes faisant appel aux potentiels à trois corps, comme cela a été fait dans notre laboratoire par Jean-Marc Bomont. En fait, la voie qui nous tente le plus actuellement est l'utilisation, et avant tout la compréhension et la mise au point, des modèles plus performants du "mode coupling" qui permettent d'accéder au facteur de structure dynamique des fluides denses, ainsi qu'à leurs propriétés de transport atomique. C'est grâce à ces puissants outils qu'il nous sera possible d'avoir une compréhension globale de l'état liquide.

# Annexe

Cette annexe accompagne le chapitre 3. Elle contient l'ensemble des courbes relatives à Na et K qui, pour des raisons de clarté, n'avaient pas été présentées simultanément avec les résultats du Rb. Les conclusions qu'on peut en tirer sont identiques à celles que nous avons présentées pour le Rb.

	$T(K)$	$n(\text{\AA}^{-3})$	$\alpha(U)$	$R(U)$	$\alpha(I)$	$R(I)$
Na	378	0,0243	3,074	0,528	3,499	0,494
K	343	0,0127	2,806	0,745	3,321	0,683

Tableau 1: Température, densité et paramètres du potentiel de Fiolhais de Na et K.

Na ( $T = 378 K$ et $n = 0,0243 \text{\AA}^{-3}$ )						
$G(q)$	$f_0$	$\frac{P}{\rho k_b T}$	$S_{cal}(0)$	$S_{exp}(0)$	$\frac{E}{N}$	$E_{exp}$
I-U (U)	0,163	-5,4	0,025	0,023	-231,18	-232
I-U (I)	0,973	-1,63	0,035	0,023	-226,89	-232

Tableau 2: Grandeurs thermodynamiques du sodium au point de fusion.

K ( $T = 343 K$ et $n = 0,0127 \text{\AA}^{-3}$ )						
$G(q)$	$f_0$	$\frac{P}{\rho k_b T}$	$S_{cal}(0)$	$S_{exp}(0)$	$\frac{E}{N}$	$E_{exp}$
F (U)	0,0103	2,851	0,024	0,024	-193,46	-195,60
F (I)	1,04	-2,37	0,037	0,024	-188,83	-195,60

Tableau 3: Grandeurs thermodynamiques du potassium au point de fusion.

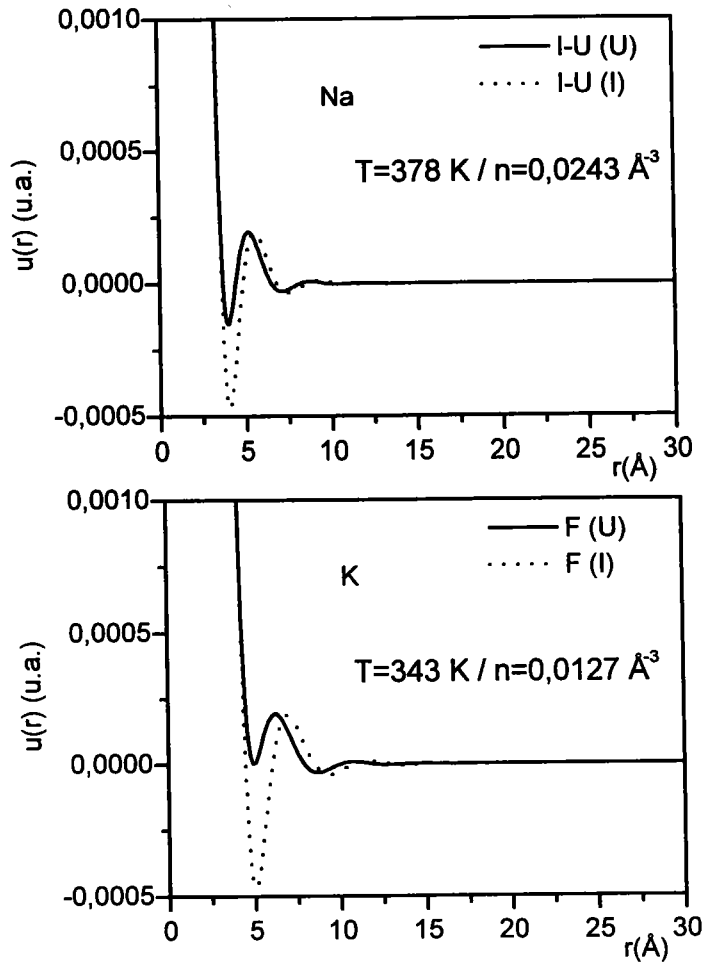


Figure 1: Potentiels effectifs du Na et K au voisinage de leurs points de fusions.

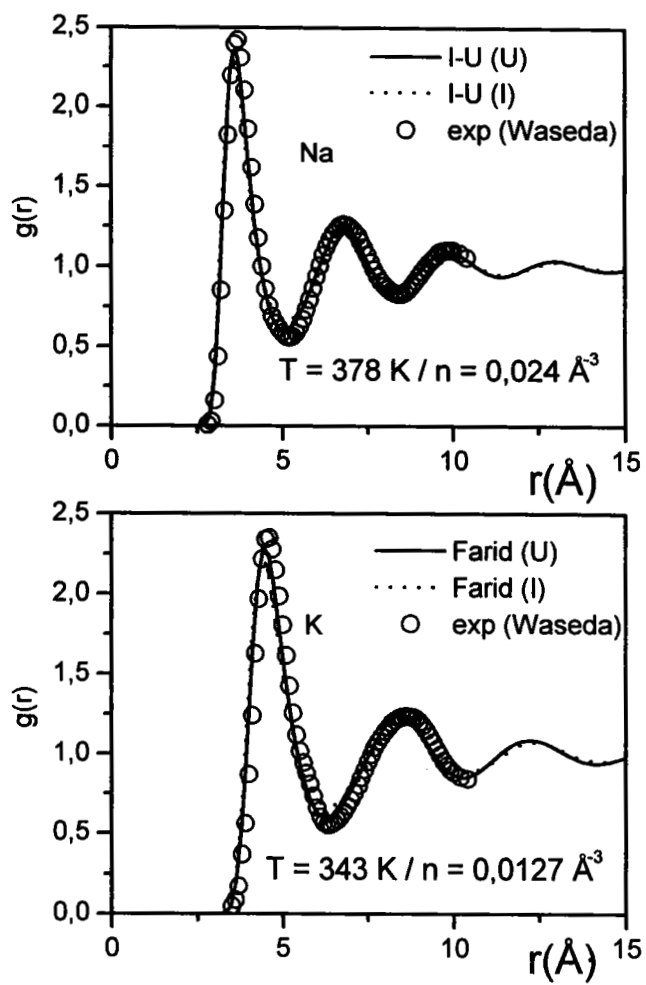


Figure 2: Fonction de distribution radiale de Na et de K au voisinage de leurs points de fusions.

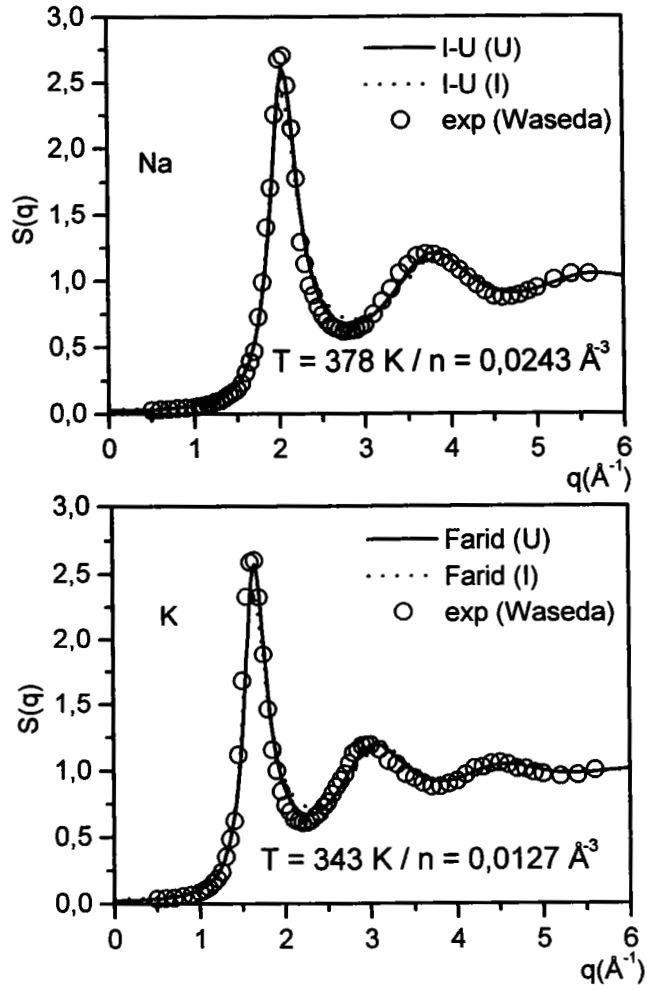


Figure 3: Facteurs de structure du Na et K au voisinage de leurs points de fusions



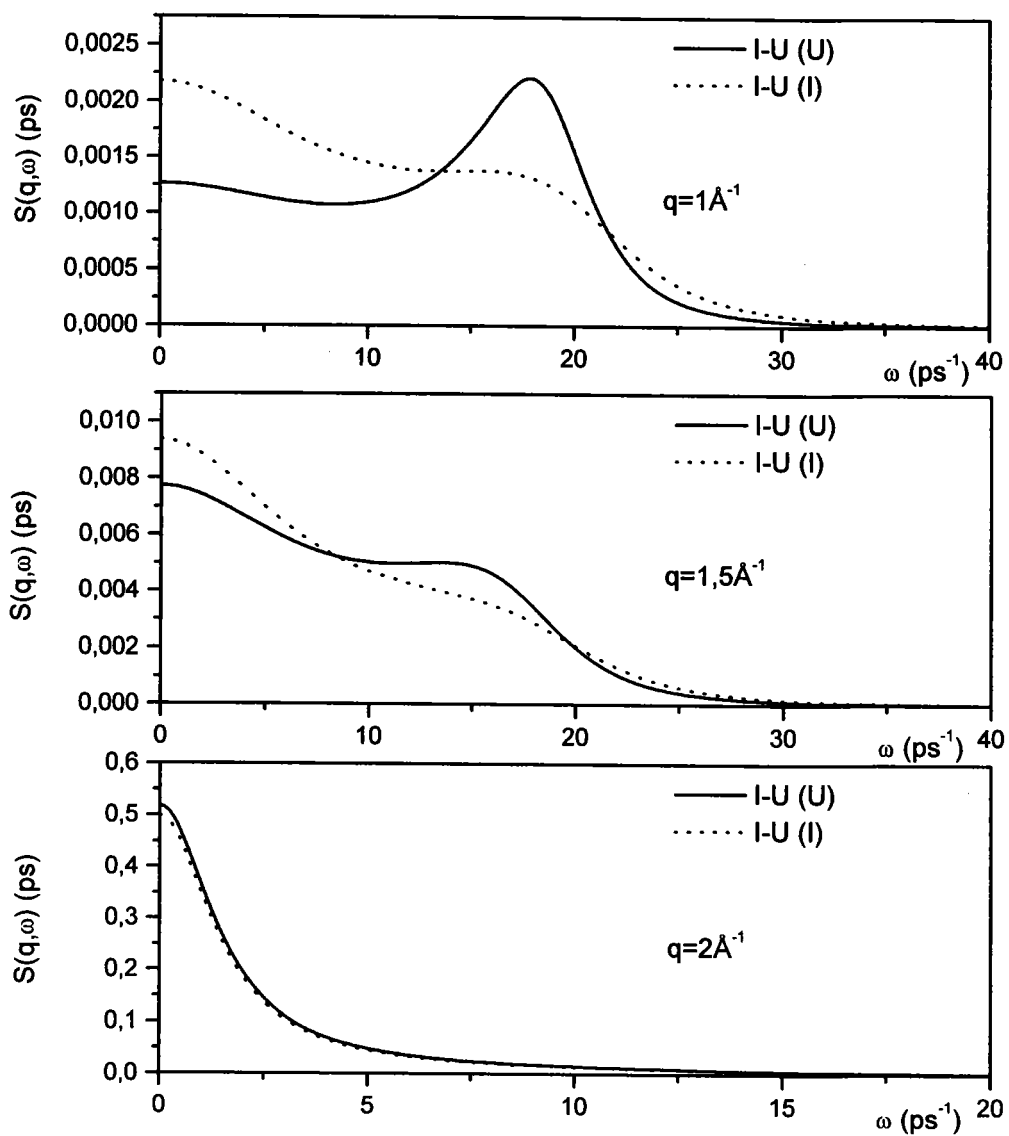


Figure 4: Facteur de structure dynamique du Na à  $T = 378 \text{ K}$  et  $n = 0,0243 \text{ \AA}^{-3}$ .

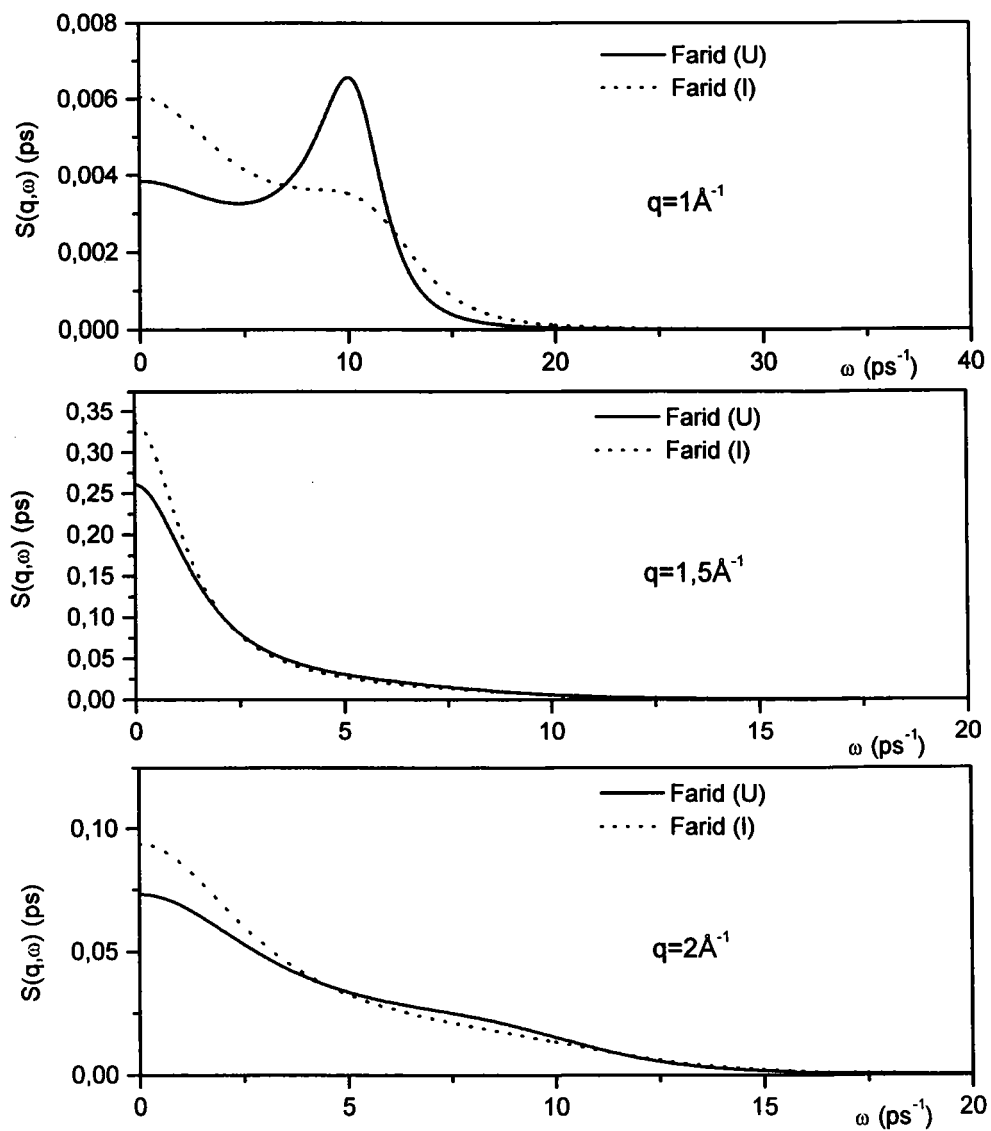


Figure 5: Facteur de structure dynamique du K à  $T = 343 \text{ K}$  et  $n = 0,0127 \text{ \AA}^{-3}$ .

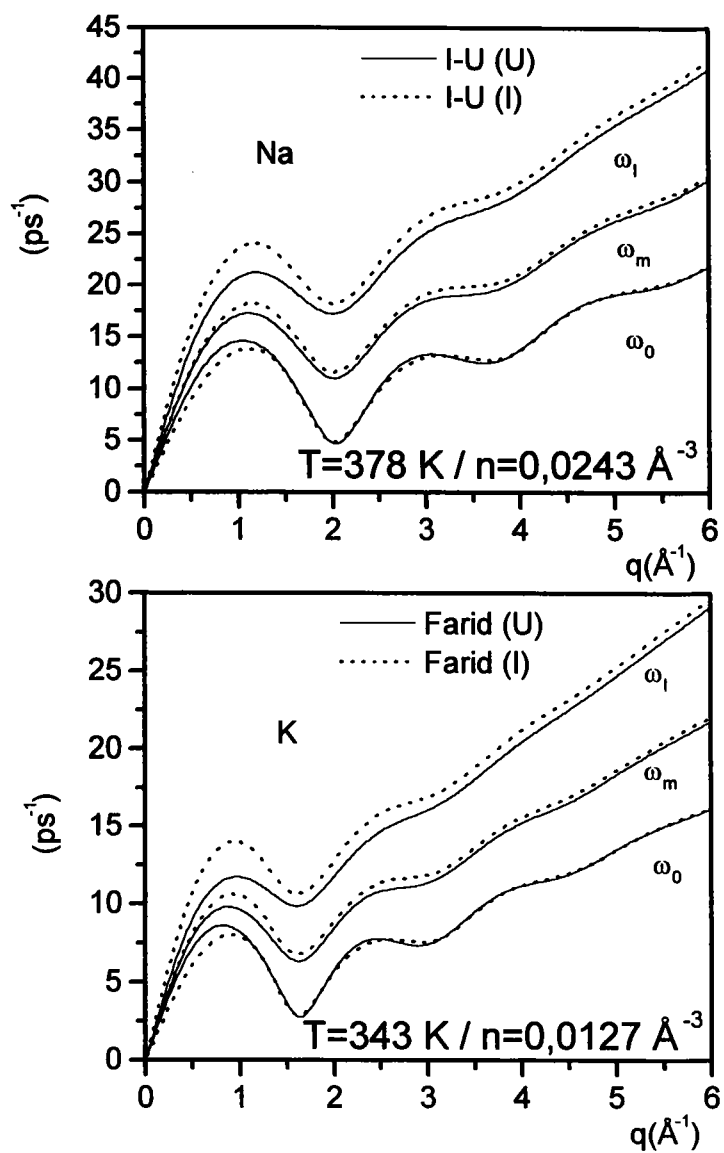


Figure 6: Fréquences  $\omega_0$ ,  $\omega_m$  et  $\omega_l$  du Na et K au voisinage de leurs points de fusion.

# Bibliographie

- [1] L. van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954)
- [2] R.A. Aziz et M.J. Slaman, *Mol. Phys.* **58**, 679 (1986)
- [3] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren et M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995) ; C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren et M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **53**, 13193 (1996)
- [4] M.S. Green, *J. Chem. Phys.* **20**, 1281 (1952) ; **22**, 398 (1954)
- [5] R. Kubo, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966)
- [6] R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965)
- [7] P.G. de Gennes, *Physica.* **25**, 825 (1959)
- [8] P.A. Egelstaff, *Thermal neutron scattering* (New York Academic 1965)
- [9] W. Marshall and S.W. Lovesey, *Theory of thermal neutron scattering* (Oxford University Press 1971)
- [10] G.H. Vineyard, *Phys. Rev.* **110**, 999 (1958)
- [11] K. Sköld, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1023 (1967)
- [12] E. Helfand, *Phys. Fluids.* **4**, 681 (1961)
- [13] B.J. Alder, D.M. Gass et T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **53**, 3813 (1970)
- [14] D. Levesque et J.L. Verlet, *Phys. Rev. A* **2**, 2514 (1970)
- [15] D.J. Ibister et D.A. McQuarrie, *J. Chem. Phys.* **56**, 736 (1972)
- [16] B.J. Berne, J.P. Boon et S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **45**, 1086 (1966)
- [17] J.P. Hansen et I.R. Mc Donald, *Theory of simple liquids* (Academic Press, London 1976)
- [18] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
- [19] F. Formisano, C.J. Benmore, U. Bafle, F. Barocchi, P.A. Egelstaff, R. Magli et P. Verkerk, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 221 (1997)

- [20] J.A. Barker et D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587 (1976)
- [21] J.M. Bomont, N. Jakse et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **57**, 10217 (1998)
- [22] J.M. Bomont, *Thèse* (Université de Metz 1998)
- [23] J.M. Bomont, N. Jakse et J.L. Bretonnet, *J. Chim. Phys.* **94**, 1049 (1997)
- [24] F. London, *Z. Phys. Chem. B* **11**, 222 (1930)
- [25] L. Pauling et E.B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics Sec.47* (Mc Graw-Hill 1935)
- [26] H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1 (1939)
- [27] C.F. Tejero, A. Daanoun, H.N.W. Lekkerkerker et M. Baus, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 752 (1994)
- [28] R.A. Aziz et H.H. Chen, *J. Chem. Phys.* **67**, 5719 (1977) ; R.A. Aziz, *Mol. Phys.* **38**, 177 (1979)
- [29] A. Michels, J.M. Levelt et W. de Graff, *Physica* **24**, 659 (1958)
- [30] E. Vogel, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **88**, 997 (1984)
- [31] P.K. Rol, cité par R.A. Aziz, *Inert Gas* volume 34, chapitre 2 (Springer Verlag-Berlin 1984)
- [32] W.A. Harrison, *Pseudopotentials in the theory of metals* (Benjamin New-York 1966)
- [33] J.C. Phillips et L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959)
- [34] V. Heine et I. Abarenkov, *Phil. Mag.* **9**, 451 (1964)
- [35] R.W. Shaw, *PhD. Thesis* (Stanford University 1968)
- [36] R.W. Shaw, *Phys. Rev.* **174**, 769 (1968)
- [37] N.W. Ashcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966)
- [38] M.H. Cohen, *J. Phys. Radium (Paris)* **23**, 643 (1962)
- [39] G.B. Bachelet, D.R. Hamann et M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982)
- [40] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990)
- [41] B.J. Austin, V. Heine et L.J. Shaw, *Phys. Rev.* **127**, 276 (1962)
- [42] J. Lindhard, *Kgl. Danske videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd* **28** (1954)
- [43] S. Ichimaru et K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981)
- [44] G. Ortiz et P. Ballone, *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994)
- [45] B. Farid, V. Heine, G.E. Engel et I.J. Robertson, *Phys. Rev. B* **48**, 11602 (1993)

- [46] J.L. Bretonnet et M. Boulahbak, *Phys. Rev. B* **53**, 6859 (1996)
- [47] M. Hasegawa, K. Hoshino, M. Watabe et W.H. Young, *J. Non-Cryst. Solids* **117-118**, 300 (1990)
- [48] R.D. Mountain, *J. Phys. F : Metal Phys.* **8**, 1637 (1978)
- [49] G. Kahl et J. Hafner, *Solid State Commun.* **49**, 1125 (1984)
- [50] L.S. Ornstein et F. Zernike, *Proc. Akad. Sci.* **17**, 793 (1914)
- [51] J.K. Percus et G.J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958)
- [52] J. Chihara, *Prog. Theor. Phys.* **50**, 409 (1973)
- [53] J.F. Wax, N. Jakse, et J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **55**, 12099 (1997)
- [54] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique Statistique, partie I* (MIR, Moscou 1975)
- [55] P.A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State* (Oxford University Press 1992)
- [56] M. Born et H.S. Green, *Proc. R. Soc. Londres A* **191**, 168 (1947)
- [57] N.H. March, *Liquid Metals : Concepts and Theory ch.3* (Cambridge University Press 1991)
- [58] P. Ascarelli et R.J. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 385 (1969)
- [59] N. Jakse, *Thèse* (Université de Metz 1993)
- [60] J. Yvon, *Actualités Scientifiques et Industrielles N° 203* (Herman et Cie, Paris 1935)
- [61] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **3**, 300 (1935)
- [62] J.D. Weeks, D. Chandler et H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54** 5237 (1971)
- [63] R.C. Palmer et J.D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **56**, 3093 (1972)
- [64] E. Waissman et J.L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **56**, 3086 (1972)
- [65] M.J. Gillan, *Mol. Phys.* **38**, 1781 (1979)
- [66] S. Labik, A. Malijevsky et P. Vonka, *Mol. Phys.* **56**, 709 (1985)
- [67] S. Labik et A. Malijevsky, *Mol. Phys.* **67**, 431 (1989)
- [68] G. Zerah et J.P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986)
- [69] F.J. Rogers et D.A. Young, *Phys. Rev. A* **30**, 999 (1984)
- [70] L. Sjögren et A. Sjögren, *J. Phys. C* **12**, 4369 (1979)
- [71] L. Sjögren, *J. Phys. C* **13**, 705 (1980)

- [72] L. Sjögren, *Phys. Rev. A* **22**, 2866 (1980)
- [73] L. Sjögren, *Phys. Rev. A* **22**, 2883 (1980)
- [74] S.W. Lovesey, *J. Phys. C* **4**, 3057 (1971)
- [75] S.W. Lovesey, *Phys. Lett.* **36A**, 413 (1971)
- [76] J.R.D. Copley et S.W. Lovesey, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 461 (1975)
- [77] H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **34**, 399 (1965)
- [78] J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel et S.H. Koenig, *Phys. Rev. A* **7**, 2130 (1973)
- [79] K. Sköld, J.M. Rowe, G. Ostrowski et P.D. Randolph, *Phys. Rev. A* **6**, 1107 (1972)
- [80] P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900) ; **3**, 369 (1900)
- [81] A. Sommerfeld, *Z. Physik* **47**, 1 (1928)
- [82] A. Sommerfeld et N. Frank, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 1 (1931)
- [83] P.H.K. de Jong, P. Verkerk et L.A. de Graaf : *J. Non-Cryst. Solids* **156-158**, 48 (1993)
- [84] S. Sinn, F. Sette, U. Bergmann, C. Halcoussis, M. Krisch, R. Verbeni et E. Burkel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3656 (1997)
- [85] C. Morkel et W. Gläser, *Phys. Rev. A* **33**, 3383 (1986)
- [86] W.C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Saggau, H. Sinn et E. Burkel, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 96 (2000)
- [87] J.R.D. Copley et J.M. Rowe, *Phys. Rev. A* **9**, 1656 (1974)
- [88] J.R.D. Copley et J.M. Rowe, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 49 (1974)
- [89] R. Winter, C. Pilgrim et F. Hensel, *J. de Physique IV* **1**, C5-45 (1991)
- [90] R. Winter, W.C. Pilgrim et F. Hensel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, A245-A248 (1994)
- [91] T. Bodensteiner, C. Morkel, P. Müller et W. Gläser, *J. Non-Cryst. Solids*, **117-118**, 116 (1990)
- [92] T. Bodensteiner, C. Morkel, W. Gläser et B. Dorner, *Phys. Rev. A* **45**, 5709 (1992)
- [93] O. Söderström, *Phys. Rev. A* **23**, 785 (1981)
- [94] O. Söderström, U. Dahlborg et M. Davidovic, *Phys. Rev. A* **27**, 470 (1983)
- [95] U. Dahlborg et L.G. Olsson, *Phys. Rev. A* **25**, 2712 (1982)
- [96] M. Canales, L.E. Gonzalez et J.A. Padro, *Phys. Rev. E* **50**, 3656 (1994)
- [97] S. Kambayashi et G. Kahl, *Phys. Rev. A* **46**, 3255 (1992)

- [98] A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 52 (1974); *Phys. Rev. A* **9**, 1667 (1974)
- [99] K. Hoshino, H. Ugawa et M. Watabe, *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 2182 (1992)
- [100] P.A. Fleury et J.P. Boon, *Phys. Rev. A* **4**, 1616 (1969)
- [101] P. Zandveld, C.D. Andriess, J.D. Bregman, A. Hasman et J.J. Van Loef, *Physica* **50**, 511 (1970)
- [102] A. Hasman et P. Zandveld, *Phys. Lett.* **34A**, 112 (1971)
- [103] D. Levesque, L. Verlet et J. K urkijarvi, *Phys. Rev. A* **7**, 1690 (1973)
- [104] S. Hosokawa, W.C. Pilgrim, F. Hensel, J.L. Hazemann, D. Raoux, M. Mezouar, T. Le Bihan et D. H usermann, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 159 (1999)
- [105] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (Mc Graw Hill, New-York 1980)
- [106] M. Boulahbak, *Th ese* (Universit  de Metz 1996)
- [107] J.F. Wax et J.L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 30 (1999)
- [108] G.M.B. Webber et R.W.B. Stephens, *Physical Acoustics* ( d. Mason, Academic Press, New York, 1968)
- [109] K.A. Gschneidner, *Solid State Phys.* **16**, 304 (1966)
- [110] J.P. Perdew, communication pr ev e: l'auteur pense que les param tres individuels sont plus aptes   la transf rabilit .
- [111] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transition* (Taylor and Francis, London, 1974)
- [112] W.W. Warren Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **117-118**, 460 (1990)
- [113] F. Hensel, S. J ngst, F. Noll et R. Winter, *Localisation and Metal Insulator Transition* ( d. D. Adler et H. Fritsche, Plenum, New York, 1985)
- [114] M. Tanaka, *J. Phys. F: Metal Phys.* **10**, 2581 (1980)
- [115] N. Jakse et J.L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **156-158**, 149 (1993)
- [116] G. Franz, W. Freyland, W. Gl azer, F. Hensel et E. Schneider, *J. Phys. (Paris)*. **C8-194**, 41 (1980)
- [117] B.P. Alblas, *PhD Dissertation* (University of Groningen 1983)
- [118] H. Ruppertsberg et R. Reiter, *J. Phys. F: Metal Phys.* **12**, 1311 (1982)
- [119] H. Ruppertsberg, J. Saar, W. Speicher et P. Heitjans, *J. Physique (Paris)*. **C8-595**, 41 (1980)
- [120] E.G. Visser, W. Geertsma, W. van der Lugt et J.T.M. de Hosson, *Z. Naturf.* **35A**, 373 (1980)



- [121] H. Olbrich, H. Ruppertsberg et S. Steeb, *Z. Naturf.* **38A**, 1328 (1983)
- [122] E.M. Tammar, J.F. Wax, N. Jakse et J.L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 24 (1999)
- [123] E.M. Tammar, J.F. Wax et J.L. Bretonnet, *Third International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering* (éd. Alexander I. Melker, Proceedings of SPIE **4064**, 194 2000)