



HAL
open science

Simulation numérique de la viscosité de liquides : effets des paramètres d'interaction, de la température et de la pression sous conditions ambiantes et extrêmes

Nadège Meyer

► **To cite this version:**

Nadège Meyer. Simulation numérique de la viscosité de liquides : effets des paramètres d'interaction, de la température et de la pression sous conditions ambiantes et extrêmes. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0293 . tel-01810298

HAL Id: tel-01810298

<https://theses.hal.science/tel-01810298>

Submitted on 7 Jun 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

SIMULATION NUMERIQUE DE LA VISCOSITE DE LIQUIDES : effets des paramètres d'interaction, de la température et de la pression sous conditions ambiantes et extrêmes

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 20/12/2017

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine
(mention physique)

par

Nadège MEYER

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Noël Jakse	Professeur des Universités, <i>Institut National Polytechnique, Grenoble</i>
	Jean-Yves Raty	Maître de Recherches, <i>Université de Liège</i>
<i>Examineurs :</i>	Livia Bove	Chargé de Recherches, <i>Université Pierre et Marie Curie, Paris</i>
	Mark Johnson	Directeur Associé, <i>Institut Laue Langevin, Grenoble</i>
	Claude Millot	Professeur des Universités, <i>Université de Lorraine</i>
<i>Directeurs de thèse :</i>	Jean-François Wax	Maître de Conférence, <i>Université de Lorraine</i>
	Hong Xu	Professeur des Universités, <i>Université de Lorraine</i>

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

La thèse, c'est un peu comme un marathon. On ne sait pas ce qui nous attend vraiment au départ mais, une fois lancé, pas question de s'arrêter. Trois ans, ça paraît long quand on y pense et franchir la ligne d'arrivée n'est pas si aisé, mais le jeu en vaut la chandelle. Autant sur le plan des compétences acquises que sur le plan humain avec toutes les personnes que j'ai pu croiser, la thèse m'a beaucoup apporté.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs Jean-Yves Raty et Noël Jakse pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont également à Livia Bove, Mark Johnson et Claude Millot, qui ont accepté de faire partie du jury.

L'aboutissement de ce travail n'aurait pas pu être possible sans l'aide de nombreuses personnes. Qu'ils reçoivent ici mes plus profonds remerciements.

Je commencerai par remercier mes deux directeurs de thèse : Jean-François Wax et Hong Xu. Cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans leurs connaissances scientifiques. Dans les moments de découragement d'une thèse (voir Fig. 1 envoyée par Noël Jakse il y a environ 6 mois, en pleine période de chaos), c'est grâce à leur complémentarité, leurs qualités humaines et leur soutien, que j'ai pu mener à bien ce travail. Je remercie du fond du cœur Jean-François pour toutes ces discussions para et extra-scientifiques (le dernier sujet passionnant en date : la lyophilisation d'un spationaute abandonné dans le vide sidéral) et pour les kilos de chocolat blanc ingurgités (antidote remarquable contre la baisse de moral mais possédant malheureusement quelques effets secondaires...). Je n'aurais pas pu trouver de meilleurs directeurs de thèse et j'espère leur avoir donné entière satisfaction.

Toujours dans ce laboratoire, je remercie tous les professeurs que j'ai pu rencontrer dans mon périple universitaire.

Une pensée pour Jean-Louis Bretonnet qui m'a, sans le savoir, prodigué ses conseils.

A Jean-Jacques Gaumet, la grande prêtresse continuera ses prières.

A Francis Dujardin, mon voisin de bureau.

A Étienne Gallant pour la maintenance du Cluster PMMS, outil indispensable à ma thèse.

A Claude Dal Capello pour les petits coups de pression.

I thank Taras Bryk for his data and also for the discovery of Ukraine during the ULAM conference, country which really deserves a visit.

Un grand merci à Claude Millot avec qui j'ai eu la chance de collaborer dans le cadre de l'étude sur l'eau.

A mes "petits" stagiaires de L3, Fatima et Sébastien. Un remerciement particulier pour Sébastien avec qui j'ai apprécié travailler.

Je tiens à remercier toutes les personnes proches de moi qui ont, de près ou de loin, participé à la réussite de mes études.

D'abord, à mes amis de labo qui ont partagé les mêmes joies/galères.

A Guillaume Nataf, doctorant (post-doc' aujourd'hui) qui m'a encadrée durant mon stage de dernière année de Master.

A Jasmine, je lui souhaite toute la réussite qu'elle puisse avoir dans la poursuite de ses recherches.

A Mahta, avec qui j'ai partagé si peu de moments, je lui souhaite une bonne thèse.

A Ayoub, avec qui j'ai certainement partagé les meilleurs moments à l'Université.

Et à tous mes amis de Longwy...

Un remerciement particulier à ma meilleure amie, Jenny. Elle a été d'une aide sans faille, m'a écoutée parler de Physique durant 3 ans (du matin au soir), m'a encouragée et consolée dans les périodes les plus difficiles, pas forcément toujours liées à la thèse... Bref, je ne te remercierai jamais assez. Petite mention spéciale pour tes fabuleux gâteaux du dimanche !

A mes parents qui m'ont appris la rigueur du travail et m'ont préparée en quelque sorte aux difficultés de la thèse. A toi, papa, merci de m'avoir 'forcée' à la course à pied, il a quelques années (sans cela, mes nerfs auraient déjà lâché). A toi, maman, qui m'a toujours poussée à me dépasser. Merci pour tout, je vous aime.
A mon petit frère qui, je l'espère, trouvera un domaine qui le passionne autant que ce que la physique a pu me plaire.

Enfin, je dédie toutes ces années de travail à l'être le plus cher à mon cœur, mon petit garçon Jolan, pour qui ces derniers mois auront été aussi durs que pour moi. Il a subi mes sautes d'humeurs, ma fatigue, mon manque d'attention, ... et je voudrais qu'il sache que je n'y serais jamais arrivée sans son inconditionnel amour, ses nombreux câlins et son aide précieuse à la maison.

Par ailleurs, je ne remercie absolument pas : ma première voiture cassée, mon poignet fracturé, le bus qui a embouti la seconde voiture !

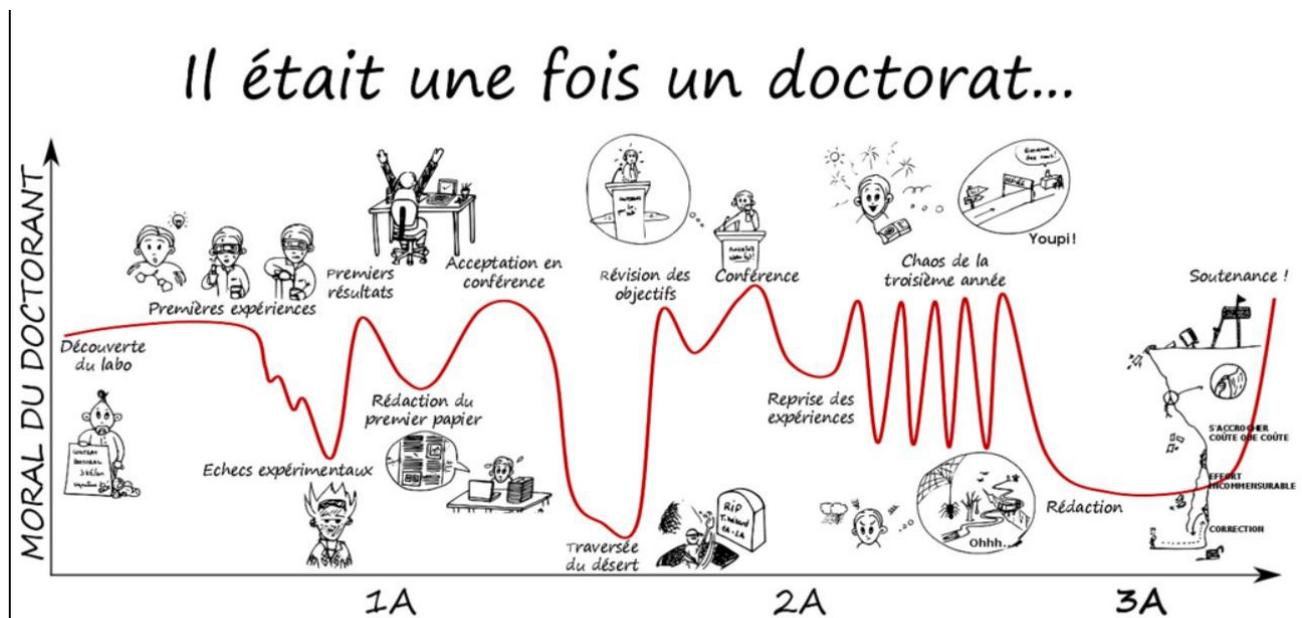


FIGURE 1 – Évolution du moral du doctorant en fonction de l'avancée de la thèse [phdcomics.com].

*Le meilleur moyen de réaliser l'impossible est de croire que c'est possible.
Alice au pays des merveilles*

*Fais le ou ne le fais pas. Il n'y a pas d'essai.
Yoda, Star Wars*

*A mon fils,
Jolan.*

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1	
Problématique	5
1.1 La viscosité	5
1.1.1 Importance de cette propriété	5
1.1.2 Définition de la viscosité	7
1.1.3 Méthodes de mesure expérimentale	8
1.2 Intérêt de l'étude par simulation	11
1.2.1 Les différentes méthodes de simulation	12
1.2.2 Ensembles statistiques et étapes de la simulation numérique par DM	15
1.2.3 Principe de la DM	15
1.2.4 Systèmes rigides non sphériques	18
1.2.5 Modèle de potentiel d'interaction	21
1.2.6 Effets de taille finie	22
1.3 Détermination de la nature du système : grandeurs à calculer	24
1.3.1 Répartition atomique	24
1.3.2 Fonction de distribution de paires	26

1.3.3	Coefficient de diffusion	28
1.4	Calcul de la viscosité	32
1.4.1	Relation de Green-Kubo	32
1.4.2	Autres méthodes	36
1.4.3	Relation de Stokes-Einstein	37
1.5	Conclusion	38

Chapitre 2 Systèmes étudiés
--

2.1	Rôle des interactions	42
2.1.1	Origine des phases thermodynamiques : interactions entre particules	42
2.1.2	Choix du potentiel	43
2.2	Les systèmes atomiques purs	47
2.2.1	Potentiel effectif pour les métaux	47
2.2.2	Pseudo-potentiel de Fiolhais	50
2.2.3	Calcul de la pression dans les liquides métalliques	51
2.3	Les mélanges binaires atomiques et de fluides modèles	53
2.3.1	Potentiel de Fiolhais pour les alliages homovalents	54
2.3.2	Potentiels de Mihalkovic pour un alliage hétérovalent	55
2.3.3	Potentiel de Lennard-Jones pour mélanges modèles	56
2.3.4	Ordre chimique	58
2.4	Un système moléculaire : l'eau	62
2.4.1	Généralités	63
2.4.2	Principaux modèles de potentiels empiriques de la littérature	67

2.4.3	Modèles SPC/E et BK3	72
2.5	Conclusion	77
Chapitre 3		
Résultats		79
3.1	Viscosité des corps purs à haute pression	79
3.1.1	Problématique	79
3.1.2	Dépendance en température et en densité de la viscosité du sodium	80
3.1.3	Universalité de la viscosité des alcalins	98
3.1.4	Universalité de la diffusion dans les alcalins	116
3.1.5	Conclusion générale	120
3.2	Viscosité des mélanges	121
3.2.1	Problématique	122
3.2.2	Influence des paramètres d'interaction sur la viscosité d'un mélange modèle	123
3.2.3	Étude de mélanges réels à pression ambiante : K-Cs, Li-Bi	144
3.2.4	Conclusion générale	151
3.3	Viscosité de l'eau sous haute pression	152
3.3.1	Problématique	153
3.3.2	Diagramme de phases sous haute pression	154
3.3.3	Détails des simulations de DM	157
3.3.4	Influence du potentiel d'interaction à pressions modérées	158
3.3.5	Comportement à très hautes pressions	167
3.3.6	Conclusion générale	174
Conclusion		175

Annexe A	
Algorithmes d'intégration	177
A.1 Algorithme de Verlet des vitesses	177
A.2 Algorithme Leapfrog	178
Annexe B	
Quaternions et rotation	181
B.1 Angles d'Euler	182
B.2 Définition des quaternions	182
B.3 Quaternions et rotation	183
Annexe C	
Algorithme de Fincham	185
Bibliographie	187

Introduction générale

La démarche scientifique s'est longtemps appuyée sur deux piliers : l'expérience et la théorie. De la première, par des observations expérimentales étaient tirés des principes empiriques, souvent précisés à des périodes ultérieures (Newton/Einstein, par exemple). Sur la base de ces principes empiriques, une modélisation mathématique était élaborée afin de restituer le phénomène et de pouvoir en anticiper le comportement en toutes situations, sans avoir besoin de recourir systématiquement à l'expérience. Dans cette perspective, les mathématiques et les sciences physiques ont marché de concert, les besoins des secondes stimulant les progrès des premières.

La seconde guerre mondiale a apporté son lot de bouleversements dans la vie courante (radar, énergie nucléaire, ...), mais il en est un méconnu du grand public qui a révolutionné la recherche scientifique : la simulation numérique [Metropolis87]. Née avec l'avènement des ordinateurs et stimulée par le projet Manhattan (la bombe « atomique » américaine dont on cherchait à connaître les effets avant sa mise en œuvre réelle), elle va se montrer un allié puissant et aujourd'hui incontournable du chercheur.

D'abord balbutiante et confidentielle car subordonnée à la puissance de calcul et à la démocratisation de l'informatique, les grands principes des méthodes fondamentales ont cependant très vite été érigés, tant pour les méthodes Monte-Carlo [Metropolis49, Metropolis53] que pour celles de dynamique moléculaire [Alder57]. La puissance informatique disponible s'est avérée le principal frein au développement de ces méthodes, tant les besoins et potentialités sont gigantesques. Ainsi, chaque progrès sur le plan des machines (puissance des processeurs, capacités mémoire et de stockage, connexions réseau, architecture parallèle, ...) a immédiatement été mis à profit pour de nouvelles avancées. On peut citer à titre d'exemple l'avènement des méthodes de dynamique moléculaire *ab-initio* [Car85], très gourmandes en puissance de calcul et qui sont aujourd'hui devenues usuelles.

L'utilisation de la simulation relève de trois grandes démarches. Deux d'entre elles constituent ce qu'on pourrait appeler le triangle d'or de la simulation [Allen89], triangle dont les deux autres sommets sont l'expérience et la théorie. D'abord, par comparaison à l'expérience, on teste la validité de la méthode de simulation employée et surtout de la modélisation du système (modèles d'interactions atomiques par exemple). Ensuite, par comparaison à la théorie sur des systèmes modèles, on évalue la qualité du modèle théorique.

Mais il y a une troisième démarche qui donne toute son importance à la simulation numérique : la prévision. Recherchée dès ses débuts, tout un chacun peut en comprendre l'intérêt au quotidien

en consultant les prévisions météorologiques¹. Au-delà de la simple prédiction ponctuelle, par des études systématiques, la simulation permet également de proposer des lois quantitatives.

Ainsi, elle est devenue quasi-incontournable en recherche aujourd'hui. Sous réserve d'être réaliste, et même si le dernier mot restera toujours à l'expérience, elle ouvre d'immenses perspectives. Lorsque l'expérience s'avère coûteuse (travailler avec des isotopes en diffusion de neutrons, ...) ou risquée (essais nucléaires, ...), techniquement difficile (très hautes pressions, ...) voire impossible de par son principe (échelle de temps des phénomènes en cosmologie, ...) ou de par l'état actuel de nos connaissances (reproduire les conditions de température et de pression du magma terrestre, observation de mécanismes réactionnels en chimie, ...), la simulation numérique devient particulièrement intéressante, voire incontournable.

La viscosité de cisaillement des fluides est l'un des domaines où la simulation numérique peut apporter une forte contribution. Propriété gouvernant l'écoulement d'un fluide, on la retrouve dans de nombreux problèmes technologiques (lubrification, refroidissement, pompage, ...), mais aussi plus fondamentaux comme la géophysique où elle conditionne les mouvements de convection du magma terrestre ou, plus loin de nous, le comportement de certains astres (planètes gazeuses, cryo-volcanisme). Pour les problèmes technologiques, la simulation numérique permet une prospection moins coûteuse que l'expérience des fluides candidats à une application donnée. On peut ainsi explorer systématiquement une palette de fluides purs ou de mélanges, afin de déceler celui qui serait le meilleur candidat pour travailler dans les conditions désirées. Pour les questions plus fondamentales de géophysique ou de planétologie, les conditions extrêmes rencontrées (300 GPa et 5 000 K pour le magma [Alfe00]) rendent tout simplement illusoire toute étude expérimentale *in laboratorio* et la simulation est alors le seul recours afin de recréer, *in silico*, les conditions réelles.

Dans ce travail, nous nous sommes penchés sur ces problèmes, afin de décrire et comprendre le comportement de la viscosité de certains fluides. A l'aide de la méthode de simulation par dynamique moléculaire classique, nous nous sommes intéressés à des fluides pouvant présenter un intérêt technologique certain comme fluides caloporteurs : les métaux alcalins liquides. Nous nous sommes attachés à décrire leur viscosité sur une large gamme de températures et de pressions. On se souvient sans doute des réacteurs Phénix et Super-Phénix, et des difficultés technologiques liées à l'emploi du sodium pour leur refroidissement². Aussi cherche-t-on aujourd'hui des substituts à ce métal. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés au comportement de mélanges de fluides modèles de Lennard-Jones et à deux alliages liquides, K-Cs et Li-Bi, afin de comprendre les paramètres qui gouvernent la viscosité de ces systèmes.

Cependant, nous ne nous sommes pas limités aux conditions ambiantes et nous avons également poussé l'étude de la viscosité des métaux alcalins jusqu'à de très hautes pressions. Cela nous a permis de proposer une loi qui décrit qualitativement et quantitativement l'évolution de cette propriété. Dans une phase plus prospective car au-delà du projet initial, l'étude à haute pression a été étendue à un fluide moléculaire, l'eau, afin d'évaluer l'influence du modèle d'interaction sur le calcul de la viscosité. Cette étude a été menée en collaboration avec le Pr. Claude Millot de Nancy et nous en livrerons ici les résultats préliminaires.

1. Moins connue, l'expérience de Fermi-Pasta-Ulam en 1953 fut la première expérience entièrement numérique : elle prédisait que l'anharmonicité d'une chaîne d'oscillateurs à une dimension ne suffisait pas à rendre ce système ergodique. Cela ne fut démontré mathématiquement qu'ultérieurement par Kolmogorov, Arnold et Moser (théorème KAM)

2. Le sodium est encore utilisé dans le projet de surgénérateur Astrid en cours de développement.

Enfin, un dernier aspect transverse se retrouve dans ce travail. La relation de Stokes-Einstein permet, dans le cas d'une particule brownienne immergée dans un fluide, de relier la viscosité de ce fluide au coefficient de diffusion de la particule. Cette relation est souvent étendue aux cas de fluides purs ou d'alliages dans lesquels fluide et particule immergée sont les mêmes. Sous réserve de validité, elle permet notamment de déduire le coefficient de diffusion de la viscosité quand celle-ci est plus facile à mesurer, et vice-versa. Nous avons donc vérifié sa validité pour les différents fluides étudiés dans les conditions thermodynamiques simulées.

Ce mémoire est articulé de la manière suivante. Après cette introduction, un premier chapitre présentera en détails la problématique de la viscosité des liquides. Outre les aspects expérimentaux, nous nous attacherons à présenter parmi les différentes méthodes envisageables pour son calcul, la méthode de simulation numérique que nous avons retenue, la dynamique moléculaire classique, et les raisons qui ont présidé à ce choix. Nous détaillerons ensuite la méthode de calcul de la viscosité dans ce contexte. Le fluide modèle de Lennard-Jones servira d'exemple.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des différents systèmes étudiés dans ce travail et l'accent sera mis sur la description des interactions au sein de ces systèmes, tant il est vrai qu'elle constitue l'ingrédient essentiel d'une simulation réaliste et fiable. Les liquides métalliques seront abordés en premiers, et notamment le formalisme des pseudo-potentiels qui permet de décrire les interactions atomiques en termes de potentiel effectif dans le cadre de la méthode des perturbations et de la théorie de l'écrantage. Puis, nous nous pencherons sur les mélanges. Afin de mener une étude systématique de l'influence des paramètres d'interaction sur la viscosité, nous nous sommes intéressés à des mélanges binaires de Lennard-Jones. Nous décrirons ces systèmes, ainsi que deux alliages réels, K-Cs et Li-Bi. Enfin, nous aborderons le cas particulier de l'eau. A la différence des systèmes précédents qui étaient atomiques et à symétrie sphérique, ces molécules ont une géométrie bien particulière qui oblige à les considérer comme des solides et non comme des points matériels. De plus, la molécule porte un moment dipolaire permanent, ce qui amène des interactions très spécifiques. La question de la prise en compte de la polarisabilité de la molécule, c'est-à-dire de la fluctuation de ce moment dipolaire, sera examinée.

Le chapitre 3 sera consacré à la présentation des résultats de ce travail, dont certains ont déjà été publiés [Meyer16, Meyer17, Meyer17b]. Une première partie sera consacrée aux métaux alcalins, dans une large gamme de températures et de pressions. Nous montrerons notamment que ces systèmes présentent une universalité de comportement de la viscosité (qu'ils partagent d'ailleurs avec les gaz rares) et nous proposerons une loi qui décrit qualitativement et quantitativement ce comportement. Une deuxième partie sera consacrée aux mélanges binaires. Nous étudierons comment évolue la viscosité d'un mélange de Lennard-Jones en fonction de l'asymétrie des paramètres de masse, taille et attraction des deux composants, ainsi que de la non-additivité de ceux-ci. Une interprétation en termes de fluide effectif à un composant sera proposée pour les mélanges additifs. Cela sera illustré dans le cas des deux mélanges réels, K-Cs et Li-Bi. Enfin, une troisième partie présentera les résultats pour l'eau. Dans ce cas, l'accent sera mis plus particulièrement sur l'influence de la polarisabilité du modèle en comparant les résultats obtenus avec les potentiels SPC/E et BK3.

En conclusion, nous résumerons les principaux résultats de cette étude et présenterons les perspectives qu'elle ouvre. Ce mémoire est complété par des annexes plus techniques.

Chapitre 1

Problématique

Dans ce chapitre, nous commencerons par développer dans la première section, la notion de viscosité de cisaillement et les moyens expérimentaux existants, permettant de la mesurer. Nous montrerons notamment que le recours à la simulation numérique est nécessaire dans les conditions où il est très difficile de mesurer la viscosité ; en soi, elle apparaît donc comme un outil indispensable. La méthode de simulation utilisée sera détaillée dans la section suivante. Un élément des gaz rares, l'argon, sera pris comme exemple pour analyser les différentes propriétés qui découlent de ces simulations. Les systèmes doivent tous être en phase liquide. Par conséquent, une vérification de cet état d'équilibre s'impose pour chaque système étudié dans ce manuscrit ; celle-ci se fera par les différentes grandeurs décrites dans la troisième et dernière section. Pour finir, nous détaillerons la méthode de calcul de la viscosité de cisaillement, thème central de ce mémoire.

1.1 La viscosité

Dans cette section, nous nous attacherons à exposer l'intérêt que revêt la connaissance de la viscosité pour certains problèmes fondamentaux et appliqués. Puis, après l'avoir définie rigoureusement de façon formelle, nous expliquerons comment on peut la déterminer expérimentalement, en insistant sur les difficultés rencontrées dans ces mesures. Cela nous amènera tout naturellement à considérer les avantages que présentent les méthodes de simulation.

1.1.1 Importance de cette propriété

La connaissance et la compréhension de la propriété de viscosité de cisaillement sont essentielles dans le domaine industriel, et plus généralement, en sciences. Cette propriété caractérise la facilité avec laquelle s'écoule un fluide dans une conduite ou dans toute autre situation plus anarchique telle que les mouvements de convection. En effet, cette dernière prend une place importante dans de nombreux procédés industriels faisant intervenir des écoulements de fluides lorsqu'ils sont utilisés comme fluides caloporteurs (H_2O , Na dans les centrales nucléaires par exemple [Sobolev11, Abram08]). La viscosité est alors un des facteurs influant sur la valeur du

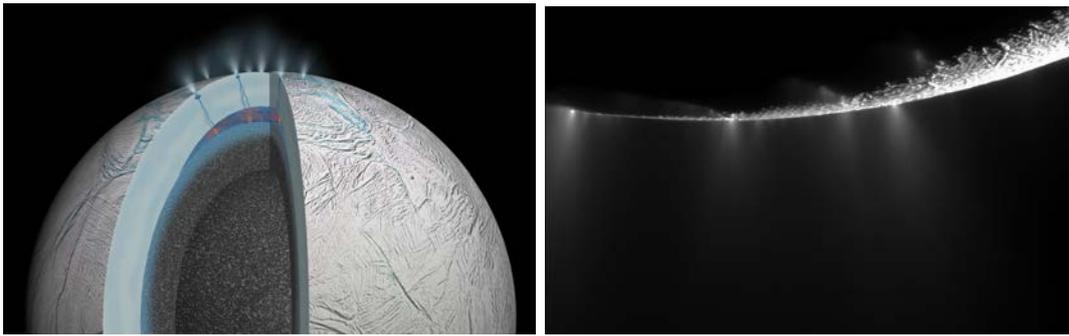


FIGURE 1.1 – A gauche : dessin de l’activité hydrothermale existant sous la surface et à la surface d’Encelade. Ces geysers de glace ont pu être observés par la sonde Cassini (photographie de droite). Ces images sont extraites du site web de l’ESA (dessin n° 336832 et photographie n° 306517).

débit d’un liquide. Dans ce contexte, on peut avoir intérêt à choisir un fluide plutôt qu’un autre car ses propriétés sont plus adaptées en vue d’une optimisation du dispositif. Le recours à des mélanges peut notamment permettre de se rapprocher du comportement désiré (utilisation d’alliages liquides dans les soupapes de moteur de voiture pour les refroidir, par exemple [Ohtsubo98]).

De la même manière, la viscosité contrôle le flux du magma, responsable de la dérive des continents, des séismes et du magnétisme terrestre [Berhanu07, Adams15]. Elle intervient également dans le phénomène de cryovolcanisme avec la présence de geysers d’eau sur Encelade (lune de Saturne) (voir Fig. 1.1) [Hsu15] ou sur Europa (lune de Jupiter) [Sparks17]. Dans ces exemples de situations, le fluide est soumis à de fortes pressions et températures, bien au-delà des conditions ambiantes. Nous reverrons en détails ces différentes problématiques aux chapitres 2 et 3. Pourtant pour certains systèmes, très peu voire aucune donnée expérimentale de viscosité n’existe dans la littérature. Par exemple, les mesures expérimentales sont notamment difficiles à réaliser sous conditions ambiantes pour les métaux alcalins car très imprécises. Dans ces conditions, on comprend que mesurer la viscosité à très haute pression ou très haute température, états thermodynamiques pourtant si proches de certaines applications industrielles, est très difficile. C’est pourquoi, il est important de développer des méthodes permettant d’évaluer la viscosité compte tenu des faiblesses de l’expérience. Un des recours est la simulation numérique. Cela permet, entre autres, d’étudier plus facilement la viscosité de certains systèmes en fonction de la température, de la pression ou de la composition si ceux-ci sont des mélanges.

Au delà des problématiques technologiques, sur un plan plus fondamental, le comportement de la viscosité est un des critères utilisés pour étudier la surfusion. Ainsi, Angell [Angell95] fonde sa célèbre distinction entre verres forts et verres fragiles sur le comportement du $\log \eta$ en fonction de $1/T$ en surfusion (comportement de type Arrhénius pour les verres forts, super-Arrhénius pour les verres fragiles). Par ailleurs, dans les liquides au-dessus de leur point de fusion, la viscosité est généralement liée à une autre propriété, le coefficient de diffusion, par la relation de Stokes-Einstein. La violation de cette loi à l’approche de la fusion, mais surtout en surfusion est un des critères qui signalent la présence d’hétérogénéités dynamiques [Pasturel17] (volumes du système dans lesquels les molécules bougent à des vitesses différentes). Ces problématiques fondamentales font l’objet d’intenses recherches actuellement.

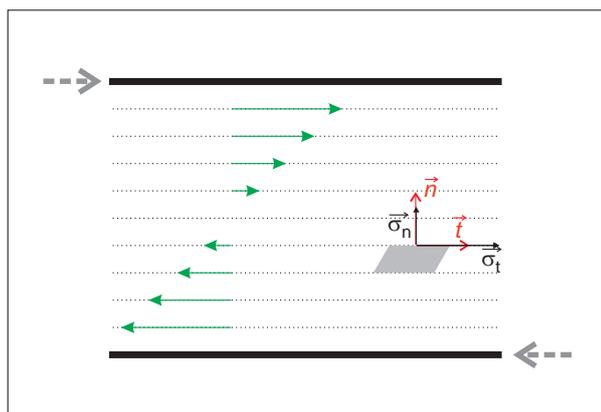


FIGURE 1.2 – Composantes du cisaillement (σ_t est la composante tangentielle, σ_n est la composante normale). Les flèches vertes représentent la vitesse locale, les grises, le sens de déplacement des parois.

1.1.2 Définition de la viscosité

Avant d'évoquer les différents moyens de mesure de cette propriété, il est nécessaire de définir ce qu'est la viscosité de cisaillement.

Pour commencer, rappelons que la viscosité est une grandeur indiquant le degré de fluidité d'un fluide. Si on considère un liquide contenu dans un tuyau ou déposé sur une surface en pente, la viscosité gouverne la manière dont le liquide va se comporter, notamment dans ses déplacements. Dans l'exemple de la Fig. 1.2, les forces appliquées en haut et en bas d'une portion de volume ne sont pas égales ou de mêmes sens. Cet effet correspond à un phénomène de cisaillement. A l'échelle microscopique, les particules sont animées de mouvements désordonnés. Néanmoins, le déplacement général du liquide peut être assimilé à un déplacement en couches extrêmement minces. Lors du déplacement, les couches ont des vitesses moyennes différentes. Ainsi, les plus rapides entraînent par frottement les plus lentes et, de ce fait, se ralentissent elles-mêmes.

La contrainte σ (force par unité de surface) qu'exerce une couche de fluide supérieure sur un élément de surface d'une couche inférieure, s'écrit :

$$\sigma_{12} = \frac{d\mathbf{F}_{12}}{dS} = \sigma_n \mathbf{n} + \sigma_t \mathbf{t}. \quad (1.1)$$

avec \mathbf{n} et \mathbf{t} , des vecteurs unitaires parallèle et perpendiculaire à l'écoulement.

On voit ainsi deux types de forces apparaître :

- Les premières sont toujours normales aux parois du tuyau et aux couches en écoulement, et sont équivalentes à la pression hydrostatique du fluide :

$$\sigma_n = -p. \quad (1.2)$$

- Les secondes sont tangentielles et s'opposent au mouvement du fluide. Ces forces, de type frottement, dues aux interactions entre particules, correspondent à la viscosité. Dans le cas d'un fluide newtonien, ces forces visqueuses sont proportionnelles à la différence de

vitesse, c'est-à-dire au gradient de vitesses dans la direction normale à la surface :

$$\sigma_t = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = \eta \dot{\gamma}. \quad (1.3)$$

L'expression ainsi obtenue relie la contrainte de cisaillement σ_t au gradient de vitesse $\dot{\gamma}$, appelé aussi taux de cisaillement, et à la viscosité de cisaillement, η , ou viscosité dynamique (le plus souvent appelée simplement viscosité). Cette relation n'est valable que dans le cas d'un écoulement laminaire où très peu de transfert de matière est observé entre les couches. Les couches de fluide doivent donc glisser les unes sur les autres. Tous les systèmes étudiés dans ce travail sont des fluides newtoniens, c'est-à-dire qu'ils ont une viscosité η indépendante de $\dot{\gamma}$.

Dans le système international d'unités (SI), la viscosité dynamique s'exprime en Pascal-seconde (Pa.s). D'autres unités alternatives sont le Newton-seconde par mètre carré (N.s.m⁻²) équivalent au kilogramme par mètre et par seconde (kg.m⁻¹.s⁻¹). L'unité CGS est la Poise (P) où 1 P=10⁻¹ Pa.s. Elle reste encore largement utilisée en rhéologie.

Il est assez courant d'utiliser également la viscosité cinématique de cisaillement, définie comme :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.4)$$

avec ρ , la masse volumique. L'unité SI employée est le m².s⁻¹ alors que celle utilisée dans le système CGS est le Stokes (1 St = 10⁻⁴ m².s⁻¹). Dans ce qui suit, nous ne nous servirons que de la viscosité de cisaillement dynamique et c'est d'elle qu'il s'agira dans le reste du document, sauf précision contraire.

1.1.3 Méthodes de mesure expérimentale

La mesure d'une propriété de transport comme la viscosité se fait essentiellement avec des viscosimètres capillaires, à cylindres coaxiaux, cône-plan, plan-plan, ou encore à chute de bille.

Le premier modèle de viscosimètre mesure le temps de vidange, c'est-à-dire la durée que met une certaine quantité de liquide à s'écouler dans le capillaire (voir le panneau (c) de la Fig. 1.3). Les viscosimètres à cylindres coaxiaux, cône-plan, plan-plan sont ce qu'on appelle des viscosimètres rotatifs qui diffèrent par leur géométrie. Les deux dernières sont notamment difficiles à utiliser pour des liquides ayant des faibles viscosités car il n'y a pas de bords qui permettent d'éviter que le liquide ne s'échappe. Quant à la première (voir le panneau (a) de la Fig. 1.3), le principe est de placer le liquide à étudier entre deux cylindres coaxiaux (l'un mobile, l'autre fixe). Lorsque le cylindre mobile est entraîné en rotation, il se crée un gradient de vitesses à l'intérieur du fluide, proportionnel à la vitesse de rotation. Le fluide exerce alors une contrainte sur le cylindre mobile en lui imposant une certaine résistance, directement mesurée par un capteur. Deux variantes existent : à contrainte ou à déformation imposée. Enfin, un viscosimètre à chute de bille mesure le temps de chute d'une bille soumise à la gravité dans un tube rempli avec l'échantillon à tester (voir les panneaux (b) et (e) de la Fig. 1.3).

Même si les méthodes de mesures sont très simples à appliquer, on entrevoit certaines difficultés à utiliser ces types de viscosimètres. En effet, dans le cas des viscosimètres à rotation,

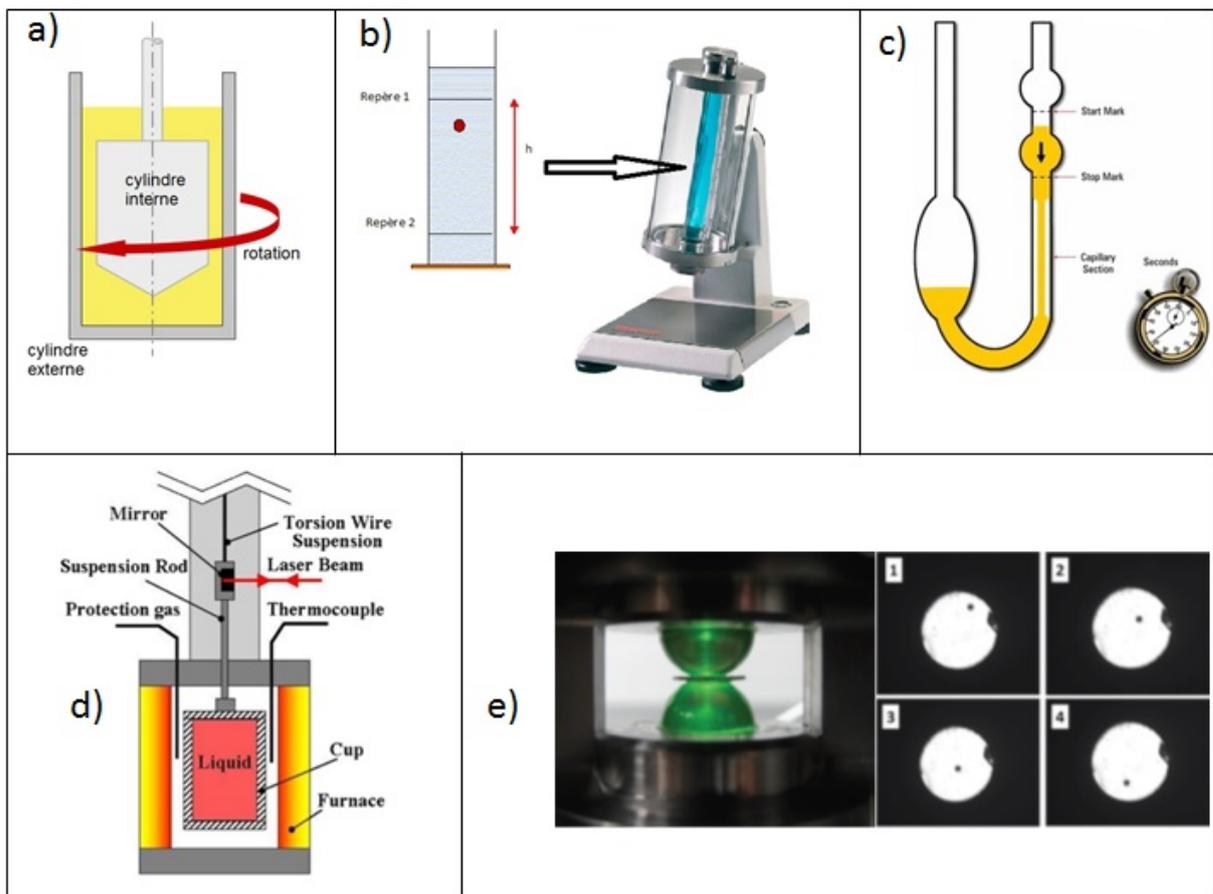


FIGURE 1.3 – Les différentes méthodes de mesures. a) Viscosimètre à cylindre coaxiaux [Web4]. b) Viscosimètre à chute de bille [Web3, Web4]. c) Viscosimètre à capillaire [Web5]. d) Viscosimètre à oscillations [Cheng14]. e) Viscosimètre à chute de bille utilisant une enclume-saphir [Bove13].

la viscosité est déterminée à partir de la relation entre un gradient de vitesse et la contrainte de cisaillement. Ce gradient de vitesse peut induire, selon le cas, des écoulements qui ne sont plus laminaires. Ce gradient doit être assez important pour être mesuré avec précision mais suffisamment petit pour minimiser les effets secondaires, comme un écoulement de type turbulent qui pourrait apparaître. Ainsi, pour des liquides très peu visqueux, la vitesse de rotation du cylindre reste trop élevée pour ces systèmes et conduira à des turbulences d'écoulement. Les viscosimètres à capillaire et à chute de bille, eux, demandent la connaissance de la masse volumique du liquide. Cette dernière peut être calculée à partir de l'équation d'état, quand celle-ci est disponible. Dans le cas contraire, on mesure la masse volumique à l'aide d'un densimètre sur un autre échantillon du fluide dans les mêmes conditions de température et de pression. Néanmoins, lorsque cela est possible, il est plus judicieux d'utiliser un dispositif permettant d'avoir simultanément accès aux valeurs de masse volumique et de viscosité. La mesure se fera alors sur le même échantillon en utilisant le même appareil. Cela évite les erreurs liées à la reproductibilité de l'état thermodynamique de l'expérience et diminue ainsi l'incertitude de la mesure. Par ailleurs, la durée d'écoulement d'un liquide à travers un viscosimètre à capillaire et la durée de chute de la bille à travers le tube doivent être suffisamment longues. Par conséquent, ces types de viscosimètres ne permettent pas, eux non plus, d'estimer une valeur de viscosité très faible. Ici, nous ne citons que les méthodes les plus connues mais le développement des méthodes de mesure de la viscosité constitue à lui seul un domaine de recherche. Ces moyens de mesure sont principalement employés sous conditions de pression et de température proches des conditions ambiantes et, comme nous avons pu le voir, impliquent déjà à ce niveau un certain nombre de difficultés.

Il existe pourtant dans la littérature, des données expérimentales de viscosité pour des fluides très peu visqueux (métaux alcalins) ou réalisées sous conditions extrêmes de pression (plusieurs GPa pour l'eau [Abramson04, Abramson07]). Dans ces situations, on a recours à d'autres méthodes plus difficiles à mettre en œuvre. Parmi celles-ci, on trouve les viscosimètres à oscillations [Cheng14] permettant entre autres l'étude des liquides métalliques (voir le panneau (d) de la Fig. 1.3). Le liquide est contenu dans un cylindre mis en mouvement et relié par un fil de torsion. La période des oscillations du creuset est mesurée par une diode optique. La viscosité est alors déterminée par l'amortissement des mouvements oscillatoires du creuset à cause de la friction du liquide. En plus de mesurer de très faibles viscosités, l'avantage de cette méthode est qu'elle permet l'étude de fluides ayant une forte réactivité chimique étant donné que l'enceinte dans laquelle se trouve le liquide est fermée. Toutefois, la mesure se fait de façon indirecte et le formalisme mathématique requis pour accéder à la valeur de la viscosité est complexe, ce qui rend fastidieuse sa détermination. Une étude sous pression est, par contre, impossible avec cette technique. Dans le cas où l'influence de la pression sur la viscosité doit être testée, les expérimentateurs utilisent la méthode de la bille roulante. Celle-ci mesure la vitesse d'une bille plongée dans le liquide, qui roule sur une surface inclinée. Charles et Groubert [Charles66] ont ainsi élaboré en 1966, un appareillage de ce type permettant d'étudier la viscosité de liquides visqueux tel que la glycérine, dans un domaine de température situé au-dessous de 300 K jusqu'à des pressions de 6 000 bars (soit 0.6 GPa). Le principe est de mesurer le temps de chute de la bille par détection de variation de l'inductance de bobines placées en deux points de sa trajectoire. Depuis, cette technique s'est développée. Des mesures de viscosité jusqu'à une pression de 6 GPa à 573 K ont récemment été faites sur l'eau [Abramson07]. Pour ce faire, une cellule à enclume-saphir a été mise au point (voir le panneau (e) de la Fig. 1.3). D'autres variantes existent, utilisant une chute verticale de la bille dans le liquide contrôlée par radiographie ultra rapide aux rayons X produits par un synchrotron [Kono15]. Toutefois, on comprend bien que la mise en place de ce type d'installation

est très coûteuse et qu'elle exige une certaine compétence dans les mesures de rhéologie et de hautes pressions.

Pour résumer, la viscosité de cisaillement est une grandeur représentative de la vitesse d'écoulement d'un fluide. Plus cette valeur sera élevée, plus le fluide sera épais. Ainsi, il aura plus de difficulté à s'écouler, d'où l'intérêt de connaître le comportement de cette variable pour certains procédés technologiques. Pour ce faire, différents moyens de mesure peuvent être mis en œuvre et le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes est déterminé par la précision requise et le type de fluide à étudier. Par ailleurs, l'étude de fluides sous pression oblige à considérer d'autres techniques expérimentales qui sont beaucoup plus difficiles et coûteuses à mettre en œuvre.

1.2 Intérêt de l'étude par simulation

La naissance de la simulation ne date pas d'hier. En effet, déjà au XVIII^{ème} siècle, même si le mot « simulation » était encore inconnu à cette époque, Laplace essayait de modéliser, par des calculs à la main, longs et complexes, le mouvement des planètes. C'est justement ce besoin de modéliser un phénomène en effectuant les calculs de façon plus rapide qui va conduire à l'invention de machines programmables puis, par la suite, à nos ordinateurs actuels. Le premier vrai ordinateur (ENIAC) fut opérationnel en 1946, grâce à Von Neumann qui travaillait sur le « projet Manhattan » (le projet nucléaire militaire américain) et qui voulait réaliser le calcul des effets observés dans le voisinage d'une bombe. De nouveaux ordinateurs plus performants ont ensuite vu le jour en raison des exigences toujours plus importantes de pouvoir modéliser différents phénomènes dans de nombreux domaines tels que la physique, la météorologie, la biologie ...

Au cours de ces dernières décennies, les méthodes de simulations numériques se sont imposées en recherche, notamment dans le domaine des matériaux, même si le dernier mot restera toujours à l'expérience. Elles présentent, en effet, plusieurs avantages. Le premier tient, dans certaines situations, à une plus grande facilité de mise en œuvre couplée à un moindre risque. Par exemple, la manipulation de certains produits chimiques ou radioactifs peut nécessiter des précautions très importantes sur le plan expérimental alors que ces considérations n'entrent pas en jeu dans les simulations. Le deuxième est lié au coût de certaines expériences qui peut vite devenir prohibitif (haute pression, source synchrotron, séparation isotopique en diffusion de neutrons, microgravité, ...). De plus, certaines situations ne peuvent simplement pas être reproduites expérimentalement ou du moins, elles sont irréalisables sous ces conditions, de nos jours. En géophysique par exemple, la pression et la température du noyau terrestre peuvent atteindre plus de 300 GPa et 5 000 K. Les propriétés du fer, principal constituant du noyau terrestre, sont ainsi étudiées par ordinateur dans cet environnement extrême. Le dernier point est que la précision des simulations et de leurs résultats est parfois plus grande que celle des mesures expérimentales. Par exemple, si la fabrication de couches d'épaisseur nanométrique d'un matériau est bien maîtrisée, des améliorations sont encore nécessaires en ce qui concerne la fabrication de couches minces, recouvertes seulement par l'empilement de quelques atomes. C'est dans l'objectif de contrôler ce processus qu'en 1993, Michely *et al.* [Michely93] réalisèrent une déposition homoépitaxiale de Pt, c'est-à-dire le dépôt d'une couche d'atomes de platine à la surface de ce même matériau. L'utilisation d'un microscope à effet tunnel permettait d'observer l'évolution de la croissance de

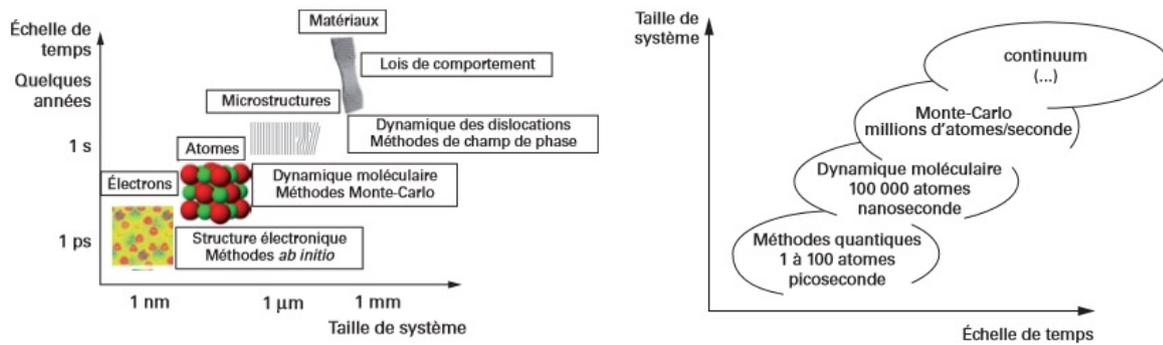


FIGURE 1.4 – Les différentes méthodes de simulation en fonction de la taille du système [Defranceschi13].

la mono-couche. Ils constatèrent la présence d'îlots, formés par ces atomes déposés, de géométries différentes (hexagonaux ou triangulaires) selon la température de la surface. La géométrie de ces îlots, prédite par des simulations ab-initio réalisées par Feibelman en 1999 [Feibelman99], ne concordait pourtant pas avec ceux des résultats expérimentaux. Les expérimentateurs s'aperçurent alors que ce désaccord était dû à la présence d'impuretés [Kalff98] qui s'agrégeaient sur des atomes de platine. En corrigeant ce défaut, l'expérience finit par s'accorder à la simulation. Dans un sens, les calculs montrèrent que l'expérience était "fausse".

Bien sûr, la simulation possède ses propres limites. Elles sont d'une part liées au réalisme de la modélisation du système. Un des exemples représentatifs est celui de la météorologie qui, comme nous avons tous pu le constater, ne donne pas toujours des prévisions très fiables. D'autre part, la simulation reste sous la contrainte de la puissance de calcul qui limite la taille des systèmes à étudier. Ainsi, des phénomènes de types macroscopiques comme les fractures dans les matériaux nécessitent de considérer plusieurs milliards d'atomes, ce qui rend impossible l'utilisation de méthodes très précises telles que celles ab-initio, réalisables seulement avec quelques centaines de particules. Le recours à d'autres méthodes comme la dynamique moléculaire classique permet de contourner partiellement le problème du temps de calcul grâce à des approximations, mais entraîne une perte de précision. Les diverses méthodes utilisées en simulation seront développées dans les sections suivantes. Aussi, à chaque fois que ce sera possible, une comparaison à l'expérience sera un passage obligé pour la validation de ces modèles.

Les calculs de simulation permettent ainsi de vérifier les prédictions des théories, mais aussi de remplacer des expériences impossibles à réaliser avec des techniques expérimentales ordinaires. La simulation numérique présente donc beaucoup d'avantages puisqu'elle permet souvent de faire plus vite, mieux et à moindre coût et apporte un éclairage non négligeable sur les propriétés d'un matériau.

1.2.1 Les différentes méthodes de simulation

Le domaine de la science des matériaux dans lequel nous nous trouvons fait intervenir généralement plusieurs échelles d'espace et de temps. Certains phénomènes se déroulent à l'échelle du continuum et sont décrits par des approches macroscopiques. A contrario, à l'échelle micro-

scopique, on modélisera la matière par des méthodes atomistiques ou quantiques. D'un point de vue temporel, ces phénomènes s'étendent également sur des échelles très variables. Ainsi, le phénomène de diffusion est de l'ordre de la picoseconde et du nanomètre tandis qu'il faut compter plutôt quelques secondes pour le phénomène de fracture d'un matériau qui peut s'étendre jusqu'à des kilomètres (cas des tremblements de terre avec fracture de la roche).

De la même manière, la viscosité de cisaillement est une propriété dépendant fortement du matériau et peut apparaître sur des échelles de temps très variables. On peut citer par exemple, l'expérience de la goutte de poix³ qui est la plus longue au monde jamais réalisée en laboratoire, démontrant que certaines substances d'apparence solide comme le bitume sont en réalité des fluides de très haute viscosité. Une goutte s'écoule à travers un entonnoir environ toutes les décennies. A contrario, les liquides métalliques qui ont une viscosité environ dix fois plus faible que celle de l'eau, auront une vitesse d'écoulement très rapide. La technique de simulation utilisée dépendra donc du problème à traiter en tenant compte du matériau et des échelles de temps et de longueur à simuler.

Les principales méthodes employées en simulation numérique (Fig. 1.4) dans le domaine des sciences des matériaux sont données dans la suite, en partant de celle décrivant les propriétés à une échelle macroscopique et en terminant par celles explorant les propriétés à une échelle microscopique. Pour chaque méthode, nous justifierons notre choix de l'utiliser ou non, en nous ramenant à chaque fois à notre objectif qui est l'étude de la viscosité, le but étant de montrer que la méthode que nous avons employée est la plus adaptée.

Précédemment, nous avons vu que, par définition, la viscosité est définie sur un plan macroscopique. A première vue, la méthode de simulation la plus intuitive pour prédire des phénomènes se manifestant à cette échelle est celle des éléments finis. Pour appliquer cette technique de simulation, deux conditions sont requises : le comportement du matériau doit être continu et décrit par une équation aux dérivées partielles. Le principe est de simuler un cisaillement pour observer et quantifier la déformation du système. Or, ici, la viscosité est une donnée et non pas le résultat du problème. Cette méthode est donc inapplicable à notre étude.

Si on descend à l'échelle atomique, on peut distinguer deux classes de méthodes qui sont principalement utilisées pour faire de la simulation. La différence essentielle porte sur la prise en compte ou non du temps : les premières sont probabilistes, tandis que les secondes sont déterministes, c'est-à-dire que l'état futur est déterminé par celui présent. A la différence de celles déterministes que nous développerons ensuite, les méthodes stochastiques, comme celle de Monte Carlo [Metropolis53], ont pour principe d'échantillonner l'espace des phases en générant un grand nombre de configurations, afin de pouvoir faire des moyennes statistiques sur les grandeurs macroscopiques du système : énergie moyenne, chaleur spécifique, etc. En cela, ces méthodes ont l'avantage de couvrir des échelles de taille importantes, ce qui garantit une bonne fiabilité des différentes propriétés statiques calculées par simulation. De plus, les résultats peuvent être directement comparés à ceux issus de l'expérience. Toutefois, ce type de simulation ne permet pas l'étude de propriétés dynamiques pour lesquelles des corrélations temporelles sont nécessaires. Or, la détermination de la viscosité nécessite de connaître ces corrélations. Par conséquent, cette méthode est clairement exclue pour le calcul de la viscosité.

3. Expérience démarrée par le Pr. T. Parnell en 1924. La huitième goutte tombée le 28 novembre 2000 a permis aux expérimentateurs de mesurer la viscosité de la poix à environ $2,3 \cdot 10^{11}$ fois celle de l'eau.

La dynamique moléculaire (DM), qu'elle soit classique, ab-initio à l'équilibre, ou hors équilibre, fait partie de la seconde classe de méthodes, considérées comme déterministes. Elle consiste à simuler le mouvement des atomes ou molécules du système au cours du temps en intégrant les équations de Newton du mouvement (d'où son nom). On accède ainsi au comportement du système à l'échelle atomique. Elle suppose de disposer d'une description des forces agissant entre les atomes.

La première simulation de ce type portait sur le système simplifié des sphères dures [Alder59] et appartenait à ce qu'on appelle la DM classique car l'équation de Schrödinger n'apparaît pas au cours de la simulation. En effet, on modélise les forces par une expression analytique plus ou moins compliquée, souvent à symétrie sphérique et découlant d'un potentiel (par exemple celui de Lennard-Jones), mais pouvant aussi intégrer des effets à plusieurs corps. A l'heure actuelle, on peut aisément simuler plusieurs millions d'atomes sur des durées de l'ordre de la microseconde. Elle permet de calculer des fonctions de corrélations temporelles avec une bonne précision, qu'elles soient collectives ou individuelles et s'avérera bien adaptée à notre objectif grâce à la relation de Green-Kubo, comme nous le verrons à la section 1.4.1. Elle possède néanmoins une limitation importante qui tient au réalisme du modèle d'interactions employé et qui devra être vérifié.

Les méthodes dites ab-initio s'attachent à déterminer les propriétés électroniques des matériaux. Elles sont complexes mais bien plus précises car elles résolvent l'équation de Schrödinger pour chaque configuration du système. Si, pour certaines problèmes simples, une résolution directe de l'équation de Schrödinger est concevable (formalisme des déterminants de Slater en physique atomique par exemple), pour des problèmes plus complexes, on a recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [Hohenberg64, Kohn65, Levy79]). Dans ce formalisme, ce n'est pas la fonction d'onde qui est déterminée mais la densité électronique. Toutefois, même en DFT, le temps de calcul devient vite prohibitif⁴ et empêche toute possibilité de simuler le comportement dynamique au-delà de quelques dizaines de picosecondes ou des propriétés nécessitant la prise en compte de plus de quelques centaines d'atomes. S'agissant de la viscosité, au-delà de quelques rares travaux utilisant la relation de Green-Kubo [Alfe98, Alfe00], il est quand même possible d'accéder à une estimation de sa valeur par le biais de la fonction de corrélation des courants transverses (voir la section 1.4.2) mais au prix d'une extrapolation. Étant donnée cette limitation, nous ne les emploierons pas pour étudier des propriétés dynamiques comme la viscosité, sujet de ce travail.

Les méthodes précédentes modélisent un système à l'équilibre thermodynamique. Une dernière variante de DM correspond à la DM hors équilibre. Dans le cas de la viscosité, cela consiste à cisailer la boîte de simulation afin de reproduire les conditions semblables à la définition de la viscosité donnée à la section 1.1.2. On mesure alors la contrainte et on remonte à la viscosité grâce à la relation 1.3. Aussi séduisante qu'elle soit, cette méthode présente l'inconvénient majeur de mettre en jeu des taux de cisaillement bien trop élevés (9 ordres de grandeur supérieurs à

4. Le coût en temps de calcul s'explique par le fait qu'on prend en compte les interactions entre noyaux-électrons et électrons-électrons. Seulement, d'un point de vue quantique, la position de chaque électron n'est pas connue précisément mais par une certaine probabilité de présence dans une zone autour des noyaux. Il est alors nécessaire de calculer les positions probables pour chaque électron en résolvant l'équation de Schrödinger du système complet. Cela doit être réitéré pour chaque configuration atomique successive et l'effort de calcul augmente de façon prohibitif au-delà de quelques milliers d'électrons à décrire (donc quelques centaines d'atomes). Dans l'article "La Recherche" rédigé par Jensen et Blase en 2002 [Jensen02], on peut retrouver un exemple très représentatif et vulgarisé de cette explosion du temps de calcul lorsqu'on augmente la taille du système en utilisant le formalisme quantique.

ceux de l'expérience) et ne garantit plus d'être en régime Newtonien, ce qui fausse singulièrement la détermination de la viscosité car la contrainte n'est plus directement proportionnelle au taux de cisaillement. Dans cette situation, les résultats obtenus nécessitent obligatoirement une extrapolation pour être comparables aux systèmes réels obéissant au régime Newtonien.

En conséquence, pour le calcul de la viscosité, le choix le plus judicieux se porte donc sur la méthode de dynamique moléculaire classique. Les simulations présentées dans ce manuscrit seront de ce type et, le cas échéant, si d'autres méthodes sont employées, elles seront précisées.

1.2.2 Ensembles statistiques et étapes de la simulation numérique par DM

Quel que soit le type de simulation par dynamique moléculaire utilisée, les étapes et les ensembles thermodynamiques statistiques restent les mêmes.

Lors de l'intégration des équations de Newton du mouvement, on impose la plupart du temps, que l'énergie totale du système soit conservée. Dans le cas où le volume est maintenu constant, les configurations seront générées dans un ensemble statistique micro-canonique (N, V, E) . Toutefois, cette situation n'est parfois pas satisfaisante car cet ensemble n'est pas l'ensemble naturel des expériences. On travaille en effet plutôt à pression P et température T constante. On peut, dans certains cas, coupler le système à un thermostat afin de conserver T constante (E fluctue alors), ainsi qu'à un barostat afin de conserver P (V fluctue alors). Toutes les simulations réalisées dans le cadre de ce manuscrit utilisent l'ensemble (N, V, E) .

Pour faire une simulation de dynamique moléculaire, trois phases se succèdent : l'initialisation, la thermalisation et la production (voir Fig. 1.5).

Dans l'initialisation, on définit les paramètres de simulation comme le nombre total de particules N , le volume V de la boîte, la température du milieu T , le rayon de coupure R_c et le pas de temps de la simulation Δt . Pour une boîte cubique, on définit la taille de la boîte primitive sachant que son volume $V = L^3$ (L =côté de la boîte), en partant du volume atomique : $V/N = M/(\rho\mathcal{N}_A)$ (où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro, ρ , la masse volumique et M , la masse molaire). On en déduit donc que $L = [M/(\rho\mathcal{N}_A).N]^{1/3}$. On équilibre ensuite le système en ayant recours à la thermalisation pendant laquelle on impose une contrainte sur les vitesses des atomes en les renormalisant, afin d'avoir une température moyenne du milieu environ égale à celle souhaitée. Cette phase de thermalisation est suivie d'une phase de relaxation qui s'avère très courte dans le cas de nos simulations NVE . Enfin, durant la production, on relâche la contrainte sur les vitesses pour que les atomes puissent se déplacer librement sous l'action des forces intermoléculaires et on accumule des configurations en vue de déterminer les grandeurs recherchées.

1.2.3 Principe de la DM

En dynamique moléculaire, les configurations successives du système sont générées par intégration des équations de Newton du mouvement pour chaque particule. On obtient alors la trajectoire qui donne les positions et vitesses des particules au cours du temps. On considère

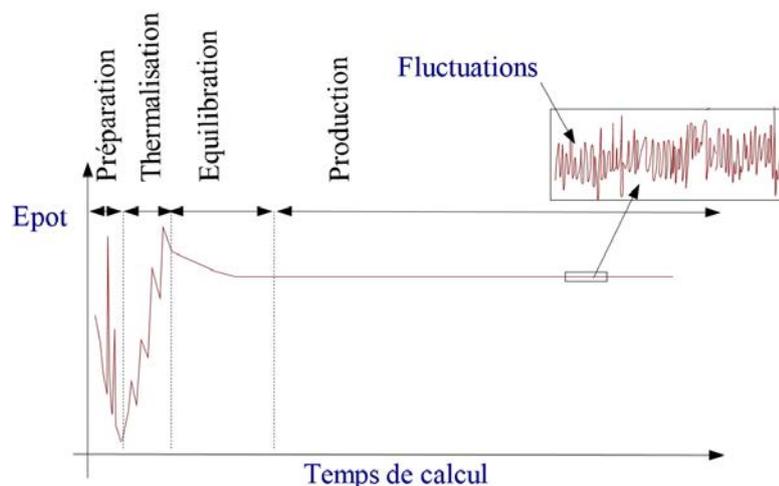


FIGURE 1.5 – Évolution de l'énergie potentielle en fonction des différentes étapes d'une simulation de dynamique moléculaire. La figure est extraite de la Ref. [Web1]. Le terme préparation correspond à la phase que nous appelons initialisation.

pour ce faire, une boîte généralement cubique, de volume V , dans laquelle on a placé N particules (dont le nombre ne fluctue pas).

Des forces d'interaction agissent sur les particules (voir Chap. 2). Les positions et vitesses initiales sont connues. La dynamique moléculaire consiste alors à résoudre les équations de Newton (= principe fondamental de la dynamique) :

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t) \quad (1.5)$$

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}. \quad (1.6)$$

Ces équations décrivent le mouvement de la particule de masse m_i , localisée en \mathbf{r}_i et soumise à une force \mathbf{F}_i de la part des autres particules. Dans ce cas, la force agissant sur la particule dépend de sa position relative par rapport aux autres particules. Il est donc très difficile, voire impossible, de décrire le mouvement de façon analytique en raison du couplage entre les mouvements des particules. Comme les vitesses et positions initiales sont connues, on peut par contre les évaluer à un autre instant par une méthode d'intégration par différences finies. Le programme informatique est alors capable de simuler la trajectoire du système (voir Fig. 1.6).

La force totale agissant sur chaque particule dans la configuration au temps t est calculée comme la somme des interactions avec les autres particules. À partir de ces forces, on calcule ainsi leurs accélérations, qui sont alors combinées avec leurs positions et vitesses au temps t pour calculer celles à $t + \Delta t$. La force est supposée constante au cours du pas de temps. Les forces sur les particules dans leurs nouvelles positions sont alors réévaluées, ce qui amène de nouvelles positions et vitesses au temps $t + 2\Delta t$, et ainsi de suite ...

Plusieurs algorithmes utilisant les différences finies ont été développés afin d'intégrer les équations de mouvement. Ceux-ci supposent tous que la position et les composantes cinématiques (vitesses, accélérations,...) peuvent être estimées par des séries de Taylor. Par exemple, pour la

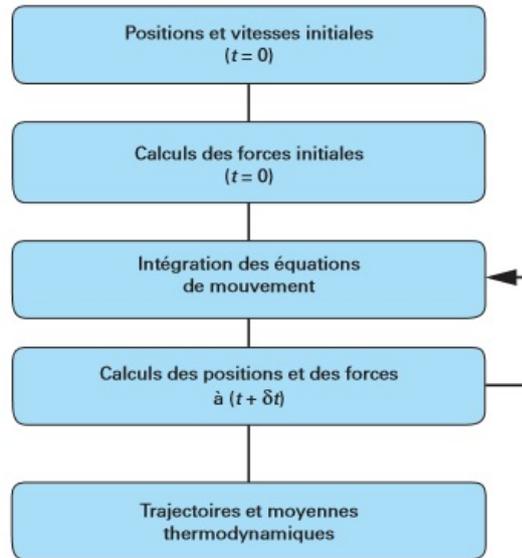


FIGURE 1.6 – Principe de la méthode de dynamique moléculaire classique. La figure est extraite de la Ref [Defranceschi13].

position, on a :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{1}{6} \Delta t^3 \cdot \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \frac{1}{24} \Delta t^4 \cdot \frac{d^4\mathbf{r}_i(t)}{dt^4} + \dots (1.7)$$

où la première dérivée de la position par rapport au temps correspond à la vitesse de la particule i et la seconde dérivée, à son accélération. Ces algorithmes peuvent être classés dans deux grandes familles de méthodes : les méthodes de Gear et celles de Verlet. Dans ce travail, nous avons fait l'étude de divers systèmes en utilisant la seconde famille. L'algorithme développé par Verlet en 1967 [Verlet67] a été amélioré par Swope *et al.* [Swope82], il est appelé algorithme de Verlet sous forme des vitesses. C'est celui qui a été choisi ici pour faire l'étude des systèmes atomiques (corps purs et mélanges). Pour l'étude de systèmes moléculaires tels que l'eau, une autre variante de l'algorithme, développée par Hockney en 1970 [Hockney70] et que l'on appelle algorithme de Leapfrog (ou "saute-mouton"), a été employée. L'algorithme de Gear, dit prédicteur-correcteur, a été proposé par Gear en 1971 [Gear71]. Nous n'emploierons pas cet algorithme d'intégration tout simplement parce qu'il nécessite un stockage en mémoire très important.

Le lecteur pourra retrouver les détails des deux algorithmes utilisés dans le présent manuscrit en annexe, nous ne nous attacherons ici qu'à discuter des avantages à employer l'un par rapport à l'autre. L'algorithme de Verlet sous forme des vitesses a été adopté pour l'étude des systèmes atomiques. En effet, celui-ci est facile à programmer, n'est pas très exigeant en mémoire de stockage et est stable numériquement pour des pas de temps Δt relativement grands. De plus, la trajectoire du système simulé est reproduite de manière très satisfaisante grâce au très bon respect des lois de conservation de l'énergie. On constate en effet que cet algorithme conserve l'énergie de façon très stable.

L'algorithme de Leapfrog est très similaire à la celui de Verlet des vitesses. La différence vient du fait que les vitesses et positions ne sont plus évaluées aux mêmes instants, la vitesse

étant calculée pour des pas « demi-entiers » de sorte que positions et vitesses puissent jouer à saute-mouton à tour de rôle les unes par-dessus les autres, d'où le nom donné à cet algorithme. Cet algorithme possède certains avantages et inconvénients par rapport au précédent. D'abord, le défaut majeur (mais qui reste relativement facile à résoudre) de cet algorithme est que la toute première intégration nécessite de connaître la valeur de la vitesse pour le premier demi-pas de temps. L'autre point est celui qui nous concerne plus particulièrement dans le cadre de l'étude du système moléculaire. En effet, même si cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet vitesses en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissant que comme des intermédiaires de calcul), il se différencie par le calcul des grandeurs thermodynamiques. Du fait que les vitesses et positions ne sont pas connues au même instant, il est plus difficile par cet algorithme d'évaluer l'énergie totale (cinétique et potentielle) à tous les instants. Ainsi, la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (car faisant intervenir les positions), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique fait intervenir des temps demi-entiers (car fait intervenir les vitesses). On ne peut donc pas calculer l'énergie totale directement, mais on peut cependant en avoir une estimation (voir Annexe). Toutefois, le fait que les vitesses soient calculées explicitement amène la possibilité de pouvoir faire une renormalisation de la température afin de conserver une énergie cinétique presque rigoureusement constante et ainsi éviter tout problème de dérive (voir Annexe).

1.2.4 Systèmes rigides non sphériques

Un des objectifs de ce travail a été l'étude de la viscosité de l'eau. Les algorithmes décrits précédemment sont directement applicables à des systèmes atomiques, considérés comme sphériques et où les mouvements sont de type translationnel uniquement. Cependant, dans le cas d'un système moléculaire, l'étude de sa trajectoire est beaucoup plus complexe. L'orientation de la molécule fait intervenir des degrés de liberté supplémentaires, puisqu'elle possède en plus des trois degrés de liberté translationnels, trois degrés de liberté rotationnels. Les degrés de liberté internes (flexibilité des liaisons et variation de l'angle de liaison) sont liés aux vibrations de la molécule qui existent à des fréquences plus élevées. Pour les prendre en compte, il faudrait que le pas de temps Δt de la simulation de DM reste petit devant la période de vibration interne la plus courte dans le système. Celle-ci est de l'ordre de 10^{-14} s (domaine infrarouge) alors que le temps caractéristique de réorganisation spatiale des molécules est de l'ordre de 10^{-12} s. De plus, l'étude de la viscosité demande un échantillonnage de l'espace des phases très important (de l'ordre de 10^{-9} s). Pour pallier cette difficulté, on a couramment recouru à des modèles rigides dans lesquels on considère les longueurs et les angles de liaison comme fixes. Par conséquent, les molécules sont considérées comme des solides indéformables que nous traiterons comme des corps rigides non sphériques.

Toutefois, cet artifice induit certaines difficultés. En effet, les énergies d'interactions intramoléculaires sont indéterminées lorsqu'on use de cette astuce. Or, les équations du mouvement de Newton pour chacun des atomes ne peuvent être intégrées que, si et seulement si, le champ de force total (intra et inter-moléculaire) est bien défini. Dans ces modèles, seules les forces extérieures à la molécule (correspondant à la partie inter-moléculaire) sont connues, comme nous le verrons dans le Chap. 2. C'est donc le mouvement du centre de gravité G de chaque molécule, et non pas celui de chaque atome, que l'on décrira en appliquant le principe fondamental de la

dynamique (PFD) :

$$\sum \mathbf{F}_{ext/at} = m_{at} \cdot \boldsymbol{\gamma}_{at} \Rightarrow \sum \mathbf{F}_{ext/mol} = m_{mol} \cdot \boldsymbol{\gamma}_{mol}. \quad (1.8)$$

Il faut néanmoins tenir compte de la rotation de la molécule par rapport à son centre de gravité pour calculer les positions atomiques. Ce mouvement de rotation peut être décrit à l'aide du théorème du moment cinétique :

$$\dot{\mathbf{J}}_{/G} = \sum \mathcal{M}_{/G}(\mathbf{F}_{ext}). \quad (1.9)$$

\mathbf{J} et $\dot{\mathbf{J}}$ correspondent respectivement au moment d'inertie et à sa dérivée première. \mathcal{M} est le moment des forces.

La combinaison de ces deux types de mouvement est traduite par les lois de compositions des positions, vitesses et accélérations. En effet, de façon générale, le mouvement quelconque d'un solide peut se décomposer en un mouvement de translation de son centre d'inertie G et un mouvement de rotation autour de ce point. On est donc amené à considérer deux repères : le premier est un système de coordonnées défini par $(\mathbf{I}, \mathbf{J}, \mathbf{K})$ attaché au corps rigide et tournant avec lui; on l'appellera ici repère moléculaire et la notation $)_{mol}$ signifiera que le vecteur est exprimé dans cette base. Le centre de masse de la molécule est confondu avec l'origine de ce repère. L'autre est un système d'axes fixes dans l'espace défini par $(\mathbf{i}, \mathbf{j}$ et $\mathbf{k})$ et lié à la boîte de simulation, donc au laboratoire, et la notation $)_{lab}$ signifiera que le vecteur est exprimé dans cette base. L'orientation réciproque de ces 2 repères peut être décrite par les 3 angles d'Euler Ψ , θ et ϕ .

La loi de composition des positions s'écrit ainsi :

$$\mathbf{OA} = \mathbf{OG} + \mathbf{GA} \quad (1.10)$$

où \mathbf{OA} correspond au vecteur position d'un des atomes appartenant à la molécule H_2O par rapport au centre du repère de la boîte de simulation et donc au laboratoire. \mathbf{OG} représente la position du centre de gravité dans ce repère alors que \mathbf{GA} est la position d'un atome de H_2O par rapport au centre du repère mobile lié à la molécule en mouvement. Spontanément, on accédera grâce au PFD à \mathbf{OG} dans la base du repère lié au laboratoire :

$$\mathbf{OG} = x_G \mathbf{i} + y_G \mathbf{j} + z_G \mathbf{k}. \quad (1.11)$$

alors qu'on aura intérêt à exprimer \mathbf{GA} dans la base du repère lié à la molécule car il y sera constant :

$$\mathbf{GA} = X_A \mathbf{I} + Y_A \mathbf{J} + Z_A \mathbf{K} \quad (1.12)$$

Afin de pouvoir utiliser l'Eq. 1.10, il faudra travailler dans le même repère. Cela sera possible grâce à la matrice de rotation $\overline{\overline{\mathbf{R}}}$, dépendante du temps, telle que :

$$\mathbf{GA})_{lab} = \overline{\overline{\mathbf{R}}}(t) \cdot \mathbf{GA})_{mol} \quad (1.13)$$

$$\mathbf{GA})_{mol} = \overline{\overline{\mathbf{R}}}^{-1}(t) \cdot \mathbf{GA})_{lab}. \quad (1.14)$$

De la même manière, la loi de composition des vitesses s'écrit :

$$\dot{\mathbf{OA}} = \dot{\mathbf{OG}} + \dot{\mathbf{GA}} \quad (1.15)$$

$$= \mathbf{v}_G + \boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{GA} \quad (1.16)$$

avec $\dot{\mathbf{O}}\mathbf{A}$ correspondant à la vitesse d'un des atomes appartenant à la molécule d'eau exprimée dans le repère de la boîte. Le vecteur vitesse \mathbf{v}_G est la vitesse du centre de gravité de la molécule dans ce repère. $\boldsymbol{\omega}$ est la vitesse angulaire de rotation de la molécule. Enfin en dérivant la relation précédente, on obtient la loi de composition des accélérations dans laquelle apparaît la dérivée seconde des positions angulaires.

Dans son principe, l'intégration des équations du mouvement de molécules rigides apparaît bien plus complexe que celle du mouvement translationnel de points matériels. La grandeur clé qui détermine l'évolution de la rotation de la molécule en fonction du temps est la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$. Elle est reliée au moment cinétique grâce au tenseur d'inertie $\bar{\bar{I}}$ par :

$$\mathbf{J} = \bar{\bar{I}}\boldsymbol{\omega}. \quad (1.17)$$

Le tenseur d'inertie présente la propriété importante d'être diagonal et constant dans le référentiel moléculaire, mais pas dans celui du laboratoire qui est galiléen. Ainsi, l'application du théorème du moment cinétique se verra compliquée par le fait que $\bar{\bar{I}})_{lab} = \bar{\bar{I}})_{lab}(t)$.

De nombreuses étapes sont nécessaires afin d'évaluer le mouvement d'un atome de la molécule dans l'espace au cours du temps pour construire cette trajectoire. Il est nécessaire d'achever tour à tour chacune d'entre elles et de réitérer cet ensemble d'étapes à chaque pas de temps. Nous les présentons maintenant succinctement.

Dans la relation 1.10, le vecteur position $(\mathbf{GA})_{mol}$ est connu car les coordonnées des atomes restent fixes dans le repère lié à la molécule. Par conséquent, on voit que pour définir la trajectoire d'un atome de la molécule, c'est-à-dire sa position au cours du temps, on doit avoir connaissance de l'évolution temporelle de la matrice de rotation $\bar{\bar{R}}$ afin de pouvoir appliquer la relation 1.13. Celle-ci peut être écrite en fonction des angles d'Euler Ψ , θ et Φ , dépendants du temps. Cela nécessite donc, dans un premier temps, de déterminer leurs valeurs à chaque instant. A ce stade et pour y parvenir, plusieurs étapes sont nécessaires en partant d'une configuration donnée :

- La première consiste à calculer la dérivée du moment cinétique $\dot{\mathbf{J}}/G$ à partir du théorème du moment cinétique (Eq. 1.9), qui requiert d'estimer au préalable les moments des forces \mathcal{M}/G . Ces derniers sont obtenus après le calcul des forces \mathbf{F} , elles-mêmes évaluées à partir des positions \mathbf{OA} de la configuration de départ.
- Une fois $\dot{\mathbf{J}}/G$ connu, on détermine alors \mathbf{J} par différences finies.
- L'étape suivante permet d'accéder à $\boldsymbol{\omega}$ en connaissant le tenseur d'inertie $\bar{\bar{I}}$, étant donné que le produit des deux est égal à \mathbf{J} (Eq. 1.17). On notera que, lorsqu'il est défini dans le système d'axes lié à la molécule, $\bar{\bar{I}}$ est aisément calculable car il est diagonal et fixe.
- Enfin, sachant que $\boldsymbol{\omega}$ correspond à la dérivée première de la position angulaire, il suffit théoriquement d'intégrer cette variable pour déterminer Ψ , θ et Φ à un instant ultérieur et obtenir ainsi l'orientation suivante.
- Le mouvement de translation du centre de gravité peut alors être obtenu à l'aide du PFD (Eq. 1.8) comme dans le cas d'un système atomique.

L'avant dernier point pose problème. En effet, dans la résolution de ces équations, on constate la présence, entre autres, d'un terme en $\sin\theta$ au dénominateur, qui fait que la fraction diverge en 0 et π . Afin d'éviter la divergence résultant de ces singularités, on définit un autre système de coordonnées grâce au formalisme mathématique des quaternions \mathbb{Q} , détaillé en annexe. Par ailleurs, il est à noter que nous sommes amenés à exprimer, par le biais de la matrice rotation, la plupart des variables dans le repère du laboratoire, mais aussi dans celui de la molécule. Ceci

est dû au fait que, selon la variable, il est parfois plus facile de la définir dans le repère de la molécule alors que, d'autre part, le PFD et le théorème du moment cinétique ne s'appliquent que dans un référentiel galiléen.

En conclusion, on voit bien que le traitement pour générer le mouvement d'un atome d'une molécule est compliqué. C'est dans cet esprit que nous avons tenté de retranscrire ici de façon simplifiée mais concise, l'algorithme permettant d'obtenir cette trajectoire. Le lecteur pourra néanmoins retrouver les détails techniques de celui-ci en annexe.

1.2.5 Modèle de potentiel d'interaction

En simulation numérique, la connaissance de la force inter-atomique est une donnée primordiale car la description des interactions influence la précision de la simulation. En effet, l'évolution du système peut être suivie, comme nous avons pu le voir dans la section précédente, en résolvant les équations du mouvement de Newton.

D'une manière générale, l'énergie potentielle du système peut s'écrire :

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i,j} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.18)$$

Dans ce mémoire, nous prendrons uniquement en compte les contributions à 2 corps (U_2) dans le cas des systèmes atomiques. Mais pour les systèmes moléculaires, la solution n'est pas si simple et selon que le modèle est polarisable ou non, cela peut induire des effets à N -corps (U_3, \dots). Ceux-ci seront développés en détails dans le Chap. 2. A titre d'exemple et ce, jusqu'à la fin de ce chapitre, nous considérons le potentiel de Lennard-Jones (LJ) [Lennard25] qui est un modèle simple mais réaliste pour certains systèmes comme les gaz rares. Il a pour expression :

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.19)$$

avec ε , la profondeur du puits (paramètre d'énergie) et σ , le nœud unique du potentiel (paramètre de distance).

Le terme en r^{-6} représente l'attraction à longue portée (type dipôle-dipôle fluctuant) correspondant aux forces de van der Waals où les particules éloignées s'attirent (voir Fig. 1.7). A contrario, r^{-12} est un terme répulsif à courte distance, c'est-à-dire que, très proches, les atomes se repoussent. L'un des avantages de choisir le potentiel de Lennard-Jones est qu'il permet de travailler avec des unités réduites. Les grandeurs réduites de distance r^* , de densité ρ^* , de température T^* , d'énergie E^* et de pression P^* , de viscosité η^* et de densité D^* sont respectivement :

$$r^* = \frac{r}{\sigma}; \quad \rho^* = \rho \cdot \sigma^3; \quad T^* = \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}; \quad E^* = \frac{E}{\varepsilon}; \quad P^* = \frac{P \cdot \sigma^3}{\varepsilon}; \quad \eta^* = \eta \frac{\sigma^2}{\sqrt{m\varepsilon}}; \quad D^* = D \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}}. \quad (1.20)$$

Le minimum de $u(r)$ est située à la distance :

$$d = 2^{1/6} \sigma \approx 1,122\sigma. \quad (1.21)$$

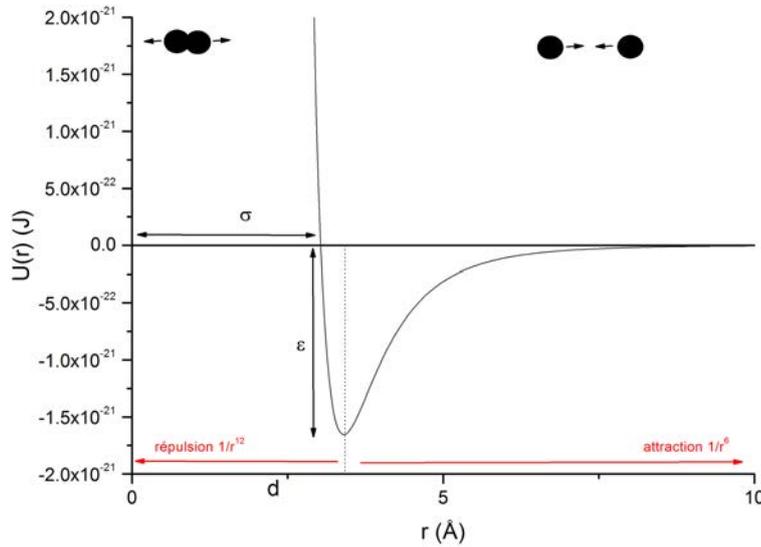


FIGURE 1.7 – Potentiel de Lennard-Jones à $\rho^* = 0,90$ et $T^* = 1,5$ avec $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$ et $\varepsilon = 4,35 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ (valeurs caractéristiques de l'argon).

Avec ces unités, le potentiel de Lennard-Jones prend la forme :

$$u^* = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right]. \quad (1.22)$$

1.2.6 Effets de taille finie

Le nombre N d'atomes simulés dans la boîte est très inférieur à la réalité ($\approx 10^{23}$ atomes). Pour en limiter les effets de bords, on adopte des conditions aux limites périodiques. Les atomes sont contenus dans une boîte cubique, aussi appelée boîte primitive, que l'on duplique dans les 3 directions de l'espace (ce qui fait 27 boîtes, dont 26 autour de celle répliquée pour les premières boîtes images voisines). Lorsqu'une particule se déplace et quitte la boîte de simulation centrale, une image fictive (provenant d'une des boîtes répliquées) entre de l'autre côté dans cette dernière. Ceci permet d'obtenir, de façon virtuelle, la conservation du nombre d'atomes dans la boîte.

Cela nous amène à la notion d'image minimum représentée par la sphère dans l'illustration ci-après (Fig. 1.8) et qui consiste à ne prendre en compte que les points contenus dans ce cercle, même si ceux-ci ne sont que les images fictives d'autres points. Cela permet de ne pas compter plusieurs fois la même interaction.

Du fait de l'image minimum, on tronque l'interaction à $L/2$ au plus. Mais, pour des raisons d'optimisation du temps de calcul, ou pour avoir les mêmes précisions d'interaction entre différentes simulations, on peut tronquer le potentiel à $R_c < L/2$. Si la particule j se trouve à une

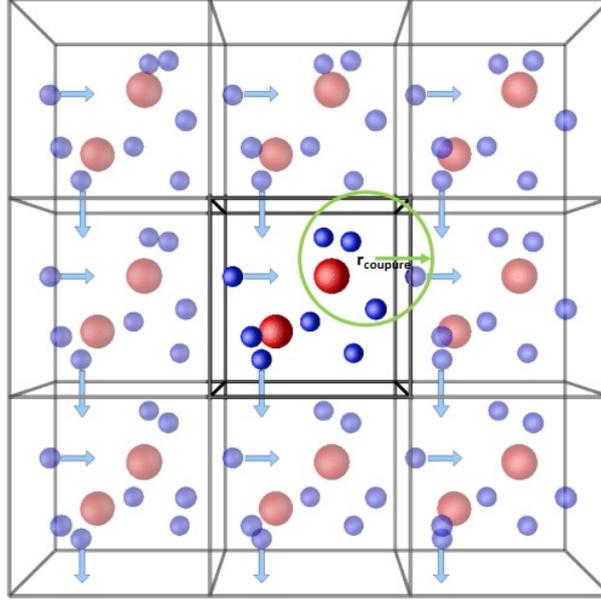


FIGURE 1.8 – Schéma représentant la périodicité des conditions aux limites extraite de la Ref.[Tesson2016]. Le rayon de coupe a été ajouté sur la figure. Seules les forces qui s'exercent sur une particule origine à l'intérieur de ce cercle sont calculées.

distance supérieure à R_c de la particule i , alors l'interaction sera supposée nulle. Par conséquent :

$$u(r) = \begin{cases} u(r) & \text{si } r \leq R_c \\ 0 & \text{si } r > R_c. \end{cases} \quad (1.23)$$

Cependant, dans certains systèmes plus complexes comme l'eau où certaines interactions sont dites à longue portée, celles-ci ne seront plus tronquées [Andrea83] mais traitées par le formalisme des sommations de Ladd [Ladd78], équivalentes à celles d'Ewald [Ewald21] pour des conditions aux limites identiques. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

Pour résumer cette section, notre étude consiste à faire des simulations numériques de la viscosité par une méthode précise qui s'appelle la dynamique moléculaire. Une simulation de dynamique moléculaire consiste à prédire par le calcul informatique l'évolution d'un système de particules au cours du temps. En dynamique moléculaire classique, la trajectoire des différentes composantes du système moléculaire est générée de façon itérative par intégration des équations de Newton du mouvement : les positions initiales des atomes et un pas de simulation sont définis. Les forces interatomiques sont calculées comme dérivées d'un potentiel, ce qui permet de déterminer les accélérations des atomes et donc leur déplacement au cours d'un pas de simulation. A partir de ce nouveau jeu de coordonnées atomiques, les nouvelles forces sont calculées et le cycle de simulation se poursuit pour le prochain pas de simulation, etc. Dans la section qui suit, nous verrons comment exploiter les configurations ainsi générées.

Etats	liquide	solide	gaz	coexistence liquide-gaz	coexistence gaz-solide
Température (K)	100	87,25	177,25	125	53,15
Température réduite	1,167	0,727	1,477	1,042	0,443
Densité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1300	2000	150	537,7	550
Densité réduite	0,773	1,189	0,0892	0,320	0,327

TABLE 1.1 – Etats thermodynamiques simulés avec le potentiel de LJ.

1.3 Détermination de la nature du système : grandeurs à calculer

Dans cette section, nous nous attacherons dans un premier temps à différencier les divers états d'équilibre dans lesquels le système peut se trouver, à savoir l'état solide, liquide, gazeux ou dans une coexistence de phases. Après avoir donné les différences physiques de ces états, nous nous focaliserons sur la phase liquide d'un matériau. Par conséquent, nous verrons quelques fonctions qui permettent l'analyse des trajectoires générées par la simulation de dynamique moléculaire afin de déterminer la phase du matériau. Tout au long de cette partie, l'argon, gaz rare modélisé par le potentiel de Lennard-Jones, sera pris comme exemple.

1.3.1 Répartition atomique

On représente habituellement les différents états (solide, liquide, gazeux) d'un système sur un diagramme de phase. Il est tracé en fonction de deux grandeurs thermodynamiques telles que la température, la pression, la densité, ... Nous le représenterons en variables (T, ρ) sur la Fig. 1.9. Il est bien connu que les valeurs particulières pour l'argon sont :

- Point critique : $T_c = 150,85 \text{ K}$, $\rho_c = 537,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Point d'ébullition : $T_e = 87,25 \text{ K}$, $\rho_e = 1\,392 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Point triple : $T_t = 83,75 \text{ K}$.

Ne connaissant pas la valeur de la densité de la phase liquide au point triple, nous supposons que cette dernière est supérieure à celle du point d'ébullition.

Sur la Fig. 1.9, nous avons également représenté des boîtes de simulation illustrant chaque état. Le Tableau 1.1 rassemble tous les paramètres qui ont été utilisés lors de la simulation de dynamique moléculaire de ces états. La simulation s'est déroulée avec 2048 particules et un rayon de coupure $R_c = 3d$ (d est défini par l'Eq. 1.21).

Les boîtes de simulation permettent d'illustrer la disposition des atomes qui est caractéristique de chaque état. L'état solide est le plus remarquable car les particules sont ordonnées sur un réseau cristallin ; on voit d'ailleurs des amas d'atomes correspondant au solide dans la coexistence gaz-solide et des lacunes pour le gaz. L'état liquide se remarque par la répartition désordonnée des particules, mais celles-ci sont cependant assez proches les unes des autres, à la différence du gaz. Liquide et gaz se distinguent par une densité qui est plus beaucoup plus faible pour le gaz. La coexistence gaz-liquide est difficile à visualiser car les 2 états sont assez similaires de par leur désordre.

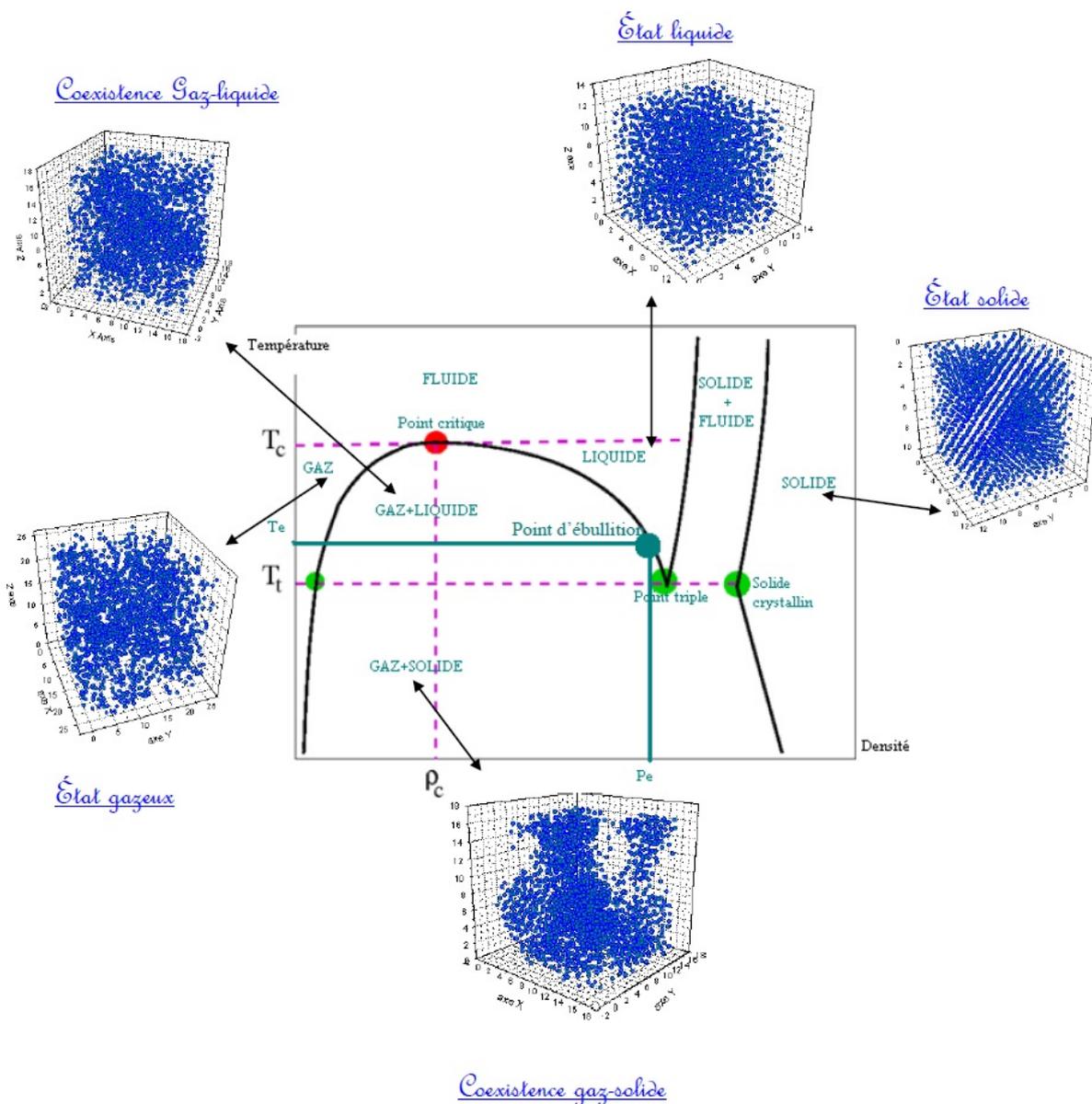


FIGURE 1.9 – Différentes phases de l'argon. La figure est extraite de [Meyer13].

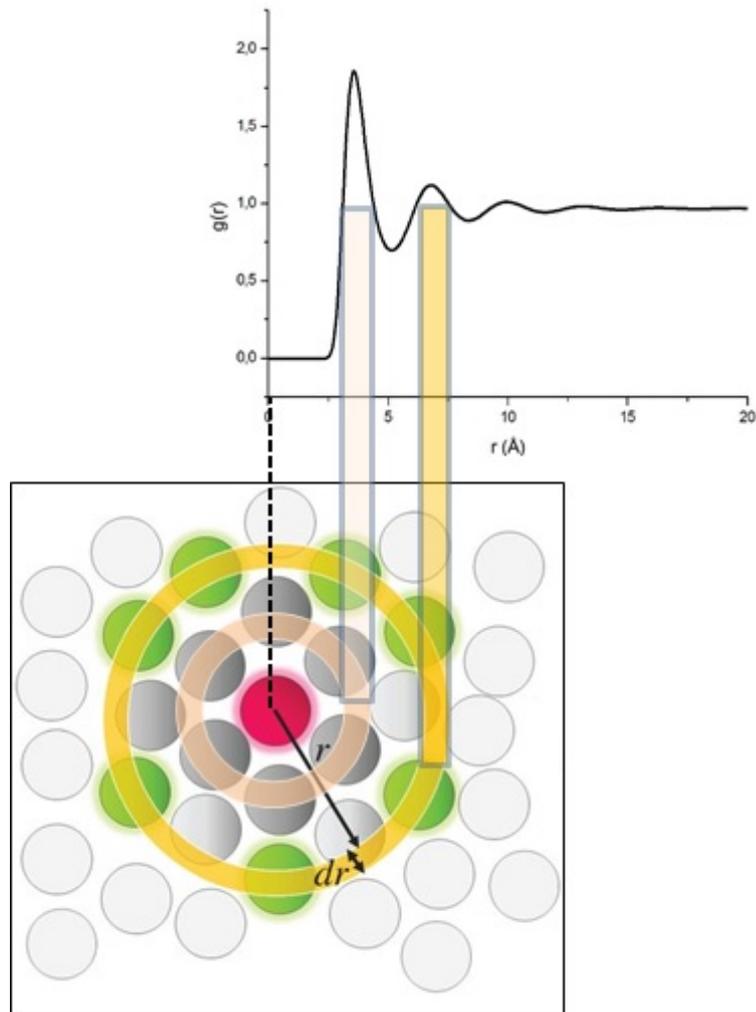


FIGURE 1.10 – Illustration du comportement de $g(r)$.

Pour lever certaines ambiguïtés, il sera utile de ne pas considérer que l'aspect de la boîte de simulation. C'est pourquoi, nous allons examiner quelques états particuliers en analysant leur fonction de distribution de paires $g(r)$, leur déplacement quadratique moyen, ainsi que la fonction d'auto-corrélation des vitesses.

1.3.2 Fonction de distribution de paires

Par définition, le nombre moyen de particules dans un volume dV , dans une couche sphérique d'épaisseur infinitésimale dr à la distance r d'un atome est :

$$dn_0(r) = \frac{N}{V} \cdot dV = \frac{N}{V} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \quad (1.24)$$

avec N , V , r et dr , respectivement le nombre total de particules, le volume total, la distance entre les particules et l'élément de longueur.

Cependant, cette distribution homogène ne reflète en rien la réalité. En effet, les positions des

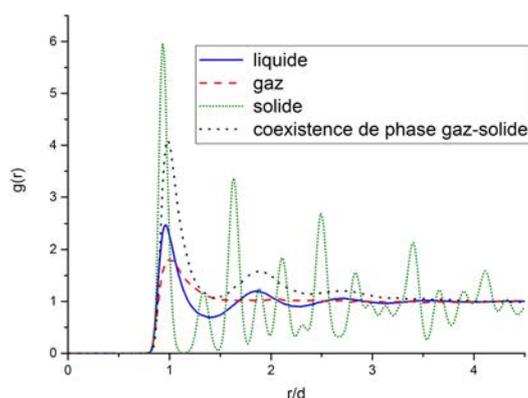


FIGURE 1.11 – Fonction de distribution de paires pour différents états. La figure est extraite de [Meyer13].

atomes étant corrélées, on définit la fonction de distribution de paires correspondant au rapport entre la quantité réellement observée et la valeur moyenne :

$$g(r) = \frac{dn(r)}{dn_0(r)} = \frac{V}{N} \cdot \frac{dn(r)}{4\pi r^2 \cdot dr}. \quad (1.25)$$

Ainsi, $g(r)$ montre la répartition des atomes dans l'espace et est reliée à la probabilité de trouver une particule dans une calotte sphérique (de rayon r et d'épaisseur dr) par rapport à une autre prise comme origine.

Sur l'exemple de la Fig. 1.10, avec l'atome rouge pris comme origine, on constate qu'à courte distance, $g(r)$ est nulle en raison de la répulsion du potentiel (les nuages électroniques ne peuvent s'interpénétrer). On peut observer l'arrangement des particules dans les couches sphériques autour de l'atome rouge par le biais des oscillations. Enfin, la fonction tend vers 1 à grandes distances car les corrélations deviennent négligeables.

Selon l'état, on observe des différences au niveau de la structure et de l'arrangement des atomes. Ces répartitions sont mises en évidence par la fonction $g(r)$ (voir Fig. 1.11). Ainsi, un solide cristallin est caractérisé par des pics très fins et d'amplitudes parfois très importantes (supérieures à 3). En effet, ces pics élevés indiquent que les positions des atomes sont très bien déterminées. Le solide possède donc une structure compacte qui, de plus, est ordonnée. L'état liquide est caractérisé par la présence d'un amortissement rapide et d'oscillations autour de la valeur 1. Cette valeur est le signe d'une structure totalement désordonnée. On peut rajouter que l'amplitude du premier pic est plus faible que celui du solide ($\approx 2,5$). Quant au gaz, son pic principal est relativement faible puisqu'il est inférieur à 2. Ceci met en relief le fait que les particules sont très éloignées les unes des autres. Elles ont donc plus de place pour se mouvoir. La disparition de l'ordre au-delà du 1^{er} voisin atteste de l'état gazeux.

Examinons maintenant le cas particulier de la coexistence de phases gaz-solide. La première constatation qui s'impose est la hauteur du pic élevé (de l'ordre de 4). Celui-ci souligne la probabilité non négligeable que 2 particules se collent entre elles. L'amortissement de la courbe ne présente pas d'oscillation autour de 1. C'est la conséquence d'une densité non homogène, du fait de la répartition des particules en amas d'atomes pour le solide et lacunes pour le gaz. Cette

caractéristique est typique d'une coexistence de phases.

Par ailleurs, $g(r)$ permet de confronter directement les résultats issus des expériences à ceux des simulations car cette grandeur est reliée à une autre propriété, le facteur de structure $S(q)$, mesurable par diffraction de neutrons ou de rayons X. On définit la fonction $S(q)$ par :

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.26)$$

La fonction de distribution de paires $g(r)$ est ensuite obtenue par transformée de Fourier inverse de $S(q)$.

1.3.3 Coefficient de diffusion

Cela n'a rien d'inhabituel que certaines grandeurs physiques comme la masse puissent se déplacer dans l'espace : ce phénomène est appelé diffusion et entraîne un retour vers l'équilibre thermodynamique d'un système initialement hors équilibre par le transport de particules dans ce milieu. Dans notre cas, on parlera plutôt d'autodiffusion car la diffusion des particules du système se produit dans lui-même. La détermination de la valeur du coefficient de diffusion peut se faire par deux méthodes différentes mais complémentaires car elles apportent des types d'informations différentes : le déplacement quadratique moyen et la fonction d'auto-corrélation des vitesses.

• Déplacement quadratique moyen

En examinant chaque atome sur sa trajectoire, on peut évaluer le déplacement quadratique moyen (DQM) (ou *mean square displacement* (MSD) en anglais) en fonction du temps⁵. Le coefficient de diffusion D est obtenu à partir de la pente de la courbe du DQM en fonction du temps car le DQM et le coefficient de diffusion sont reliés par :

$$D = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle}{6t}. \quad (1.27)$$

avec

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}(t_0) - \mathbf{r}(t + t_0))^2 dt_0. \quad (1.28)$$

Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1.12, pour un solide, le DQM est constant au cours du temps et correspond à l'amplitude d'oscillation des atomes dans leur cage, piégeant la particule dans un puits de potentiel. Pour un solide, l'énergie cinétique de la particule n'est pas suffisante pour lui permettre de s'échapper de ce puits. Ainsi, à température fixe, une hausse extrême de la compacité finira toujours par transformer le système en solide, même pour l'eau comme nous le verrons dans le Chap. 3. De la même manière, à compacité fixée, une hausse de la température finira toujours par transformer un solide en liquide, voire en plasma. Comme les déplacements

5. Techniquement, le calcul de $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ est opéré de la manière suivante :
 $\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \frac{1}{N_\tau} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_\tau} \mathbf{r}_i(j\Delta\tau) \cdot \mathbf{r}_i(j\Delta\tau + t)$
 avec N_τ , le nombre d'origine des temps, et N , le nombre de particules.

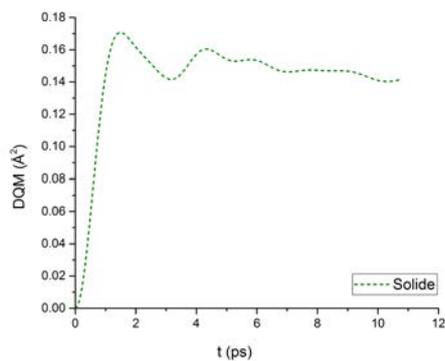


FIGURE 1.12 – DQM typique d'un solide (Figure extraite de [Meyer13]).

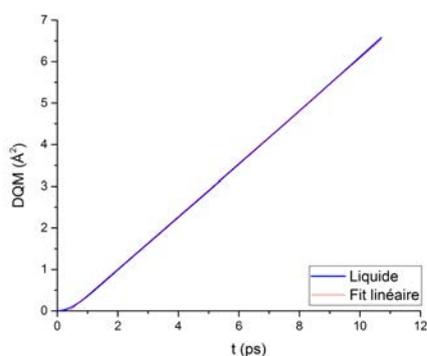


FIGURE 1.13 – DQM caractérisant un liquide (Figure extraite de la [Meyer13]).

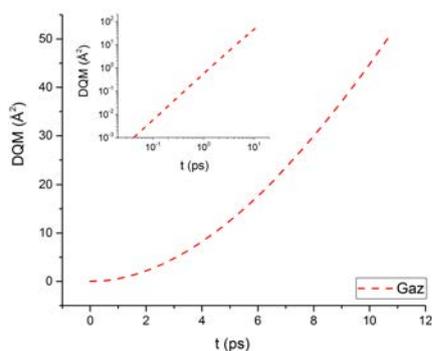


FIGURE 1.14 – DQM d'un gaz (Figure extraite de [Meyer13]).

des atomes sont limités dans l'espace, la vitesse que l'on observe est en fait celle de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. C'est pourquoi, à $t \rightarrow +\infty$, on s'approche d'une valeur constante et $D_{solide} = 0$.

Dans le cas d'un liquide, l'évolution du DQM est linéaire (voir Fig. 1.13) en fonction du temps aux temps longs. La pente de cette droite est égale à six fois le coefficient de diffusion.

Un gaz est caractérisé par une évolution du DQM de forme parabolique (Fig. 1.14). Ainsi, le DQM est proportionnel à t^2 dans la limite d'un gaz dilué. On peut préciser qu'il devient linéaire de façon continue lorsqu'on se rapproche de la phase liquide. Pour affirmer que cette courbe est bien parabolique, il suffit de la tracer en échelle $\log_{10} - \log_{10}$ pour constater la présence d'une courbe linéaire de pente 2 et sans point d'inflexion, ce qui est caractéristique d'un gaz. Inutile de calculer D_{gaz} puisqu'il est impossible de définir D_{gaz} dans ces conditions.

Précisons enfin que, pour une coexistence de phases, le DQM observé est une moyenne de ceux caractérisant les 2 phases présentes.

Dans les systèmes moléculaires, on observe en plus du mouvement brownien translationnel, un mouvement brownien rotationnel. Il est particulièrement marqué dans le cas de grosses molécules rigides immergées dans un solvant. En plus du coefficient de diffusion translationnel, on peut également définir un coefficient de diffusion rotationnelle qui fait intervenir les angles de rotation de la molécule. De manière similaire, il est défini à partir du déplacement angulaire quadratique moyen comme :

$$D_{r,\alpha} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle [\theta_\alpha(t) - \theta_\alpha(0)]^2 \rangle}{2t} \quad (1.29)$$

où $[\theta_\alpha(t) - \theta_\alpha(0)]$ correspond à l'angle de rotation de la molécule au cours du temps. Il peut être évalué comme $\theta_\alpha(t) - \theta_\alpha(0) = \text{Arcos}(\mathbf{u}_\perp(t) \cdot \mathbf{u}_\perp(0))$ où \mathbf{u}_\perp est un vecteur unitaire perpendiculaire à l'axe de rotation de la molécule. Sous certaines conditions, le coefficient de diffusion rotationnelle peut être déterminé à partir des temps de relaxation obtenus en spectroscopie diélectrique ou en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Dans ce contexte expérimental, la rotation de la molécule se conçoit dans le référentiel du laboratoire. En simulation, on peut également l'étudier dans le référentiel de la molécule et mettre en évidence une éventuelle anisotropie de la rotation.

• Fonction d'auto-corrélation des vitesses (FAV)

Sachant que les particules se meuvent de façon aléatoire, il faut utiliser des outils adaptés à cette description. La fonction d'autocorrélation des vitesses permet de mesurer la corrélation (mémoire de l'état dans lequel l'atome se trouvait auparavant) de la vitesse entre deux instants t_0 et $t_0 + t$. Elle a pour expression :

$$\psi(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0 + t) dt_0. \quad (1.30)$$

où la somme sur les N particules est autorisée car $\psi(t)$ est une propriété individuelle⁶. Précisons que $\psi(0) = \langle v_i^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_i}$. La FAV peut être normalisée par : $\psi_N(t) = \frac{\psi(t)}{\psi(0)}$.

Quand t augmente (Fig. 1.15), on constate un amortissement de la fonction et $\psi(t) \rightarrow 0$ car la corrélation disparaît après un certain laps de temps. La présence d'un minimum négatif est

6. Techniquement, le calcul de $\psi(t)$ est opéré de la manière suivante :

$$\psi(t) = \frac{1}{N} \frac{1}{N_\tau} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_\tau} \mathbf{v}_i(j\Delta\tau) \cdot \mathbf{v}_i(j\Delta\tau + t)$$

avec N_τ , le nombre d'origine des temps, et N , le nombre de particules.

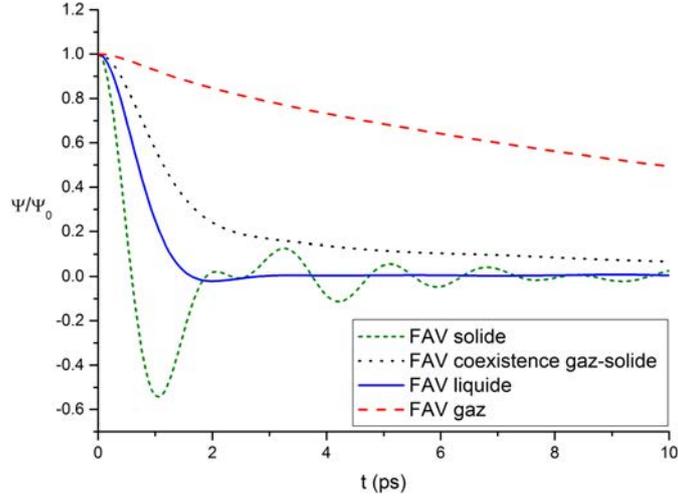


FIGURE 1.15 – Fonction d'autocorrélation des vitesses normées pour différents états. La figure est extraite de [Meyer13].

également possible. Il signale une inversion de la vitesse et donc un mouvement de rétrodiffusion : après un choc, les particules retournent vers leur position initiale. Ainsi, selon la densité du système, on verra une rétrodiffusion plus ou moins prononcée.

La relation d'Einstein relie la FAV et le coefficient de diffusion par :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \psi(t) \cdot dt. \quad (1.31)$$

On peut donc évaluer ce coefficient grâce à l'aire sous la courbe en utilisant une méthode d'intégration telle que celle des trapèzes, par exemple.

Dans la suite, nous analyserons la FAV obtenue pour chaque phase, d'après la Fig. 1.15. D'après le DQM vu à la sous-section précédente, on sait que la diffusion est très importante dans un gaz du fait que les atomes sont éloignés les uns des autres. La FAV s'amortit lentement du fait de collisions peu fréquentes. Le coefficient de diffusion n'est pas défini ici. La FAV d'un solide oscille, ce qui est dû aux effets de vibrations. Cela signifie que, lorsqu'une particule percute une des ses semblables, elle est renvoyée vers une position proche de celle d'origine. Dans un solide, la diffusion est très improbable. Dans l'état liquide, les particules ne sont pas « bloquées » sur leurs positions d'équilibre puisqu'elles peuvent se déplacer, mais elles ne sont pas non plus assez éloignées pour ne pas rencontrer d'autres atomes sur leur chemin. C'est pourquoi il est possible de constater une première oscillation pouvant indiquer une rétrodiffusion sur un 1^{er} voisin. L'aire sous la courbe de la FAV liquide est positive alors que celle du solide est proche du zéro, ce qui traduit bien l'absence de diffusion dans le solide. Enfin, en ce qui concerne la courbe de la coexistence de phases, elle n'a pas vraiment de signification. En effet, cette courbe résulte d'une moyenne de 2 FAV complètement différentes.

De façon analogue, pour un système moléculaire, le coefficient de diffusion rotationnel s'ob-

tient à partir de la fonction d'auto-corrélation des vitesses angulaires :

$$\psi_r(t) = \langle \boldsymbol{\omega}(0) \cdot \boldsymbol{\omega}(t) \rangle \quad (1.32)$$

sous la forme :

$$D_r = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \boldsymbol{\omega}(0) \cdot \boldsymbol{\omega}(t) \rangle dt. \quad (1.33)$$

Là encore, il est possible en simulation de mettre en évidence une éventuelle anisotropie en considérant la rotation autour d'un axe particulier de la molécule. C'est à l'aide de cette relation que nous calculerons D_r .

En résumé, dans un solide, la force des interactions intermoléculaires est très importante du fait que l'énergie potentielle du système devient prépondérante par rapport à la part d'énergie cinétique. Il est donc impossible pour les atomes de se mouvoir hors du puits de potentiel et seules les vibrations sont perceptibles. Au contraire, les particules qui constituent un liquide peuvent se déplacer car les forces d'interaction apparaissent plus faibles (mais pas négligeables) et l'énergie cinétique est comparable au puits de potentiel. Quant au gaz, la force des interactions est faible, sauf à courte distance et la part d'énergie cinétique prédomine sur celle de l'énergie potentielle ; la compacité très basse en est la cause. Les différentes fonctions étudiées ci-dessus ($g(r)$, DQM et FAV liés au coefficient de diffusion D) permettent l'identification de chaque phase et vont nous assurer de nous placer dans l'état d'équilibre qui nous intéresse, à savoir le liquide, afin d'en étudier la viscosité. Le recours à ces fonctions reste bien sûr valable quel que soit le système étudié, c'est-à-dire qu'il soit atomique (monoatomique ou binaire) ou moléculaire.

1.4 Calcul de la viscosité

La viscosité de cisaillement η correspond, comme nous l'avons définie au début de ce chapitre, à la résistance d'un fluide aux forces de cisaillement. Après avoir motivé l'utilisation de la simulation numérique, nous développons ici la méthode de calcul de la viscosité de cisaillement, grandeur qui nous intéresse dans ce travail. Nous avons utilisé la relation de Green-Kubo⁷, mais nous présentons également brièvement d'autres méthodes existant pour la calculer en DM.

1.4.1 Relation de Green-Kubo

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, la viscosité peut être obtenue à partir de simulations du système à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, le théorème de fluctuation-dissipation permet de relier la fluctuation de la contrainte de cisaillement à la dissipation correspondante, c'est-à-dire la viscosité. Celle-ci peut ainsi être obtenue grâce à la relation de Green-Kubo par l'intégration de la fonction d'auto-corrélation des éléments non diagonaux du tenseur de contraintes instantanées :

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \delta\sigma_{\alpha\beta}(0) \cdot \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt \quad (1.34)$$

7. Cette relation a été trouvée indépendamment par M. Green (1954) [Green54] et R. Kubo (1957) [Kubo57].

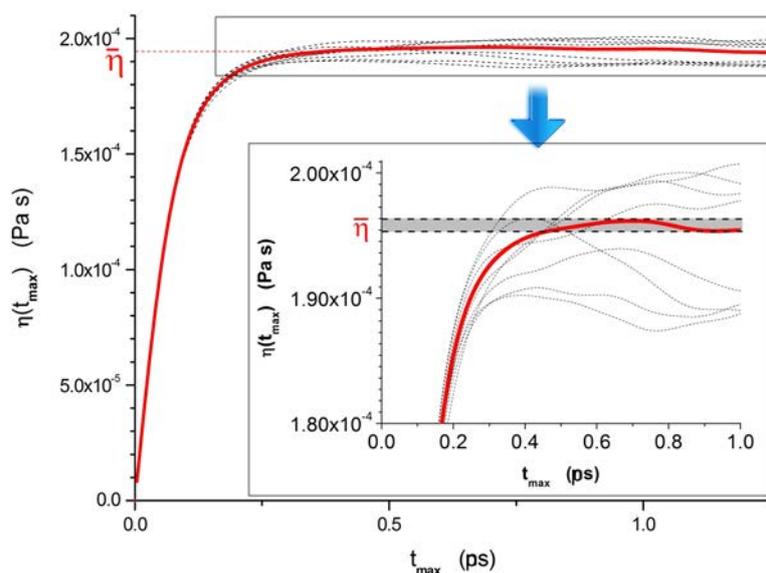


FIGURE 1.16 – Viscosité $\eta(t_{max})$ en fonction de la borne supérieure de l'intégrale t_{max} . La courbe épaisse en rouge correspond à la moyenne des 8 simulations (lignes fines en pointillés). Les données ont été obtenues à pression atmosphérique et $T=770$ K, dans l'étude du sodium liquide [Meyer16].

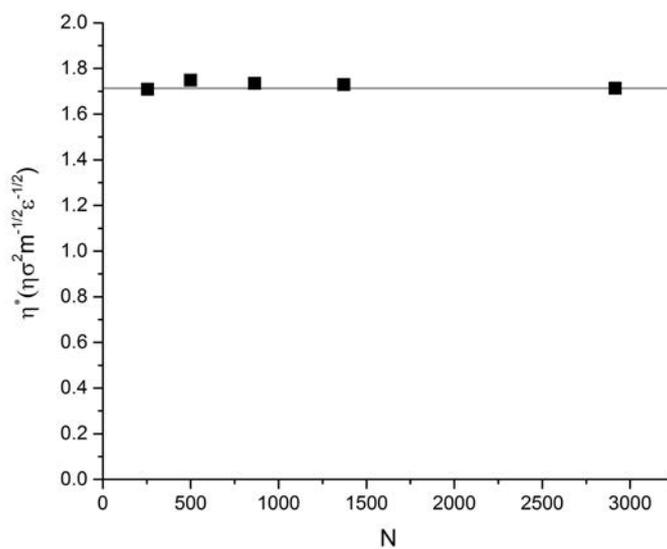


FIGURE 1.17 – Influence du nombre de particules sur le comportement de la viscosité η pour un fluide atomique modèle de LJ.

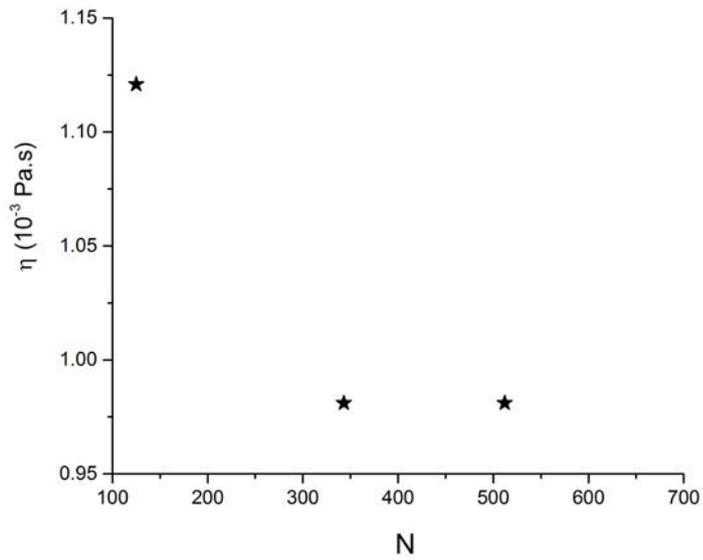


FIGURE 1.18 – Influence du nombre de particules sur le comportement de la viscosité η de l'eau, modélisé avec le modèle SPC/E.

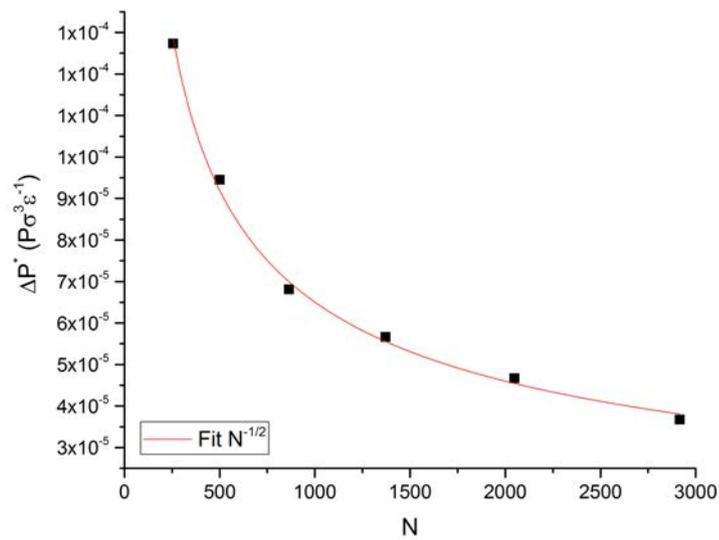


FIGURE 1.19 – Influence du nombre de particules sur les fluctuations de pression.

où V est le volume du système, T sa température, k_B la constante de Boltzmann, et $\sigma_{\alpha\beta}$, les composantes $\alpha\beta$ du tenseur de contraintes ($\alpha, \beta = x, y, z$) [Allen89]. La notation $\langle \dots \rangle$ réfère à la moyenne sur un nombre suffisamment large de trajectoires dans l'espace des phases afin d'atteindre la moyenne thermodynamique. La fonction d'auto-corrélation des contraintes est définie comme $\langle \delta\sigma_{\alpha\beta}(0) \cdot \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$. Pour un système de N particules dans un volume V à l'équilibre, les éléments du tenseur $\sigma_{\alpha\beta}$, s'écrivent :

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = -\frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{ij})_\beta \right] + \sigma_{\alpha\beta}^{(0)}(\rho, T) = \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) + \bar{\sigma}_{\alpha\beta} \quad (1.35)$$

où \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i , et m_i sont respectivement les positions, vitesses et masses des particules i ; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ et \mathbf{f}_{ij} sont les coordonnées relatives et les forces entre deux particules i et j ; $\sigma_{\alpha\beta}^{(0)}$ est une contribution spécifique aux liquides métalliques dépendant de T et ρ , mais pas du temps [Hansen86]. Cette contribution ne rentre bien évidemment en compte que dans le cadre de l'étude des métaux dont les résultats seront présentés dans le dernier chapitre. $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}$ est la moyenne thermodynamique de $\sigma_{\alpha\beta}$.

En pratique, dans l'équation 1.34, la viscosité η est calculée avec une borne supérieure finie, t_{max} , pour l'intégrale de temps de la fonction d'auto-corrélation des contraintes. Ainsi, $\eta(t_{max})$ est fonction de la limite t_{max} . Pour être précis, cette intégrale a été tronquée à une valeur correspondant à l'endroit où la fonction d'auto-corrélation des contraintes s'annule aux temps longs. Cette dernière fluctue fortement autour de zéro et un important effort de calcul est exigé pour la faire converger vers cette valeur. Nous avons utilisé trois techniques pour améliorer cette convergence.

- Habituellement, la première façon d'améliorer sa convergence est de considérer un grand nombre d'origines des temps le long de la simulation dans le calcul de la moyenne statistique de la fonction d'auto-corrélation. Dans l'étude des systèmes atomiques, nous considérons au moins 290 000 origines des temps séparées chacune par 10 pas de temps.
- Comme le liquide est isotrope, la seconde manière est de moyennner sur les trois éléments non diagonaux du tenseur de contraintes σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{xz} , et les éléments obtenus par une rotation de 45° des axes [Holian83], à savoir $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})$, $\frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})$ et $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{zz})$. Dans l'eau, l'utilisation des sommes de Ladd induit une anisotropie de la correction du rayon de coupure des interactions à longue distance. De ce fait, seuls les trois éléments non diagonaux directs sont pris en compte. 500 000 origines des temps seront alors si possible considérées.
- Sur la Fig. 1.16, nous présentons des courbes typiques de $\eta(t_{max})$ en fonction de t_{max} pour 8 simulations (lignes minces en pointillés). Ces courbes résultent des simulations réalisées dans l'étude de la viscosité du sodium liquide. Notre démarche est la même quel que soit le système atomique étudié. Pour un état donné, ces huit simulations ont été réalisées à partir de la même configuration initiale en augmentant le nombre de pas de la thermalisation de 55 000 à 85 000 afin d'obtenir huit états microscopiques indépendants correspondant au même état macroscopique. Comme le montre la figure, les courbes obtenues pour chaque simulation fluctuent toujours et il n'est pas facile de localiser précisément la limite asymptotique en ne considérant qu'une seule courbe. Selon l'état thermodynamique étudié, les fluctuations peuvent être plus ou moins importantes. Dans la situation la moins favorable que nous ayons rencontrée, la dispersion entre les courbes est d'environ 10%. Par contre, la moyenne de ces huit courbes converge bien et permet d'avoir une bonne estimation

de la valeur de viscosité, $\bar{\eta}$. Par conséquent, pour chaque état, nous avons réalisé 8 simulations obtenues de la même manière et nous estimons l'erreur statistique à environ 5%. Concernant les systèmes moléculaires, l'étude est prospective. Dans les simulations utilisant le modèle SPC/E, la valeur de viscosité a été obtenue sur la base de 2 simulations ayant chacune une configuration initiale différente. Quant aux résultats obtenus à partir du modèle BK3, ceux-ci ont été pour l'instant calculés à partir d'une seule configuration initiale.

L'influence du nombre de particules sur le comportement de la fonction d'auto-corrélation des contraintes a également été testée. Dans l'étude des systèmes atomiques, nous n'avons pas observé d'effet significatif de N , surtout si $N \geq 1000$, comme confirmé par plusieurs études [Nevins07, Holian83]. La Fig. 1.17 illustre ce point pour un fluide modèle de LJ. Pour l'eau, nous avons conclu, d'après la Fig. 1.18, que considérer un système avec au moins 512 molécules était très satisfaisant dans les simulations réalisées avec le modèle de potentiel SPC/E. A défaut de faire de longues simulations avec le modèle BK3, les calculs ont été réalisés avec 512 voire 1000 molécules, ce qui correspond à 3000 atomes dans ce dernier cas. Par ailleurs, augmenter le nombre de particules permet de réduire les fluctuations de pression et de température qui se comportent comme $N^{-1/2}$ pendant une simulation NVE [Nevins07]. Sur la Fig. 1.19 obtenue avec le potentiel de LJ, on voit bien que l'incertitude sur la pression représentée par son écart-type, dépend bien comme attendu de $N^{-1/2}$.

De plus, en augmentant le nombre de particules, on remarque un effet sur le comportement de $\eta(t_{max})$. En effet, t_{max} doit être plus petit que le temps nécessaire à la traversée d'une onde de pression sonore dans la boîte de simulation. Dans le cas contraire, on observe une dérive de $\eta(t_{max})$ car la corrélation des fluctuations de contraintes à $t = 0$ et t_{max} est perturbée par les conditions aux limites périodiques. Prendre en compte $N = 2048$ dans l'étude des systèmes atomiques permet d'atteindre le plateau de convergence de $\eta(t_{max})$ avant que ces effets n'apparaissent.

1.4.2 Autres méthodes

Comme nous l'avons montré précédemment, la simulation numérique permet la prédiction de propriétés sur une large gamme d'états thermodynamiques. La fonction d'auto-corrélation des contraintes est calculée ici à partir des configurations microscopiques générées par des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre que nous avons définies plus haut. Étant une propriété de type collectif, le calcul de la viscosité requiert un temps de simulation assez long afin d'améliorer la précision statistique. En conséquence, l'utilisation de la DM classique est préférée à celle ab-initio qui est plus précise dans la description des forces mais qui demande un temps de calcul extrêmement long.

Toutefois, on notera qu'il existe une méthode alternative à celle de Green-Kubo, basée sur la fonction de corrélation des courants transverses, $C_T(q,t)$, définie comme :

$$C_T(q,t) = \frac{1}{N} \langle J_0^*(q,t) \cdot J_T(q,t) \rangle, \quad (1.36)$$

où $J_T(q, t)$ correspond au courant transverse. Selon la direction x , il s'écrit comme :

$$J_T(q, t) = \sum_{p=1}^N v_{p,x}(t) \exp[jqz_p(t)], \quad (1.37)$$

avec $v_{p,x}$, la vitesse d'un atome p suivant la composante x et z_p , la coordonnée de la particule p . La transformée de Laplace dans la limite en zéro, $\tilde{C}_T(q, z=0)$, permet d'exprimer la viscosité généralisée en fonction de q :

$$\eta(q) = \frac{\rho k_B T}{mq^2 \tilde{C}_T(q, z=0)}. \quad (1.38)$$

k_B , m et ρ_{at} sont respectivement la constante de Boltzmann, la masse atomique et la densité particulaire. On obtient alors η en extrapolant cette fonction à la limite hydrodynamique, c'est-à-dire quand $q = 0$. Cette limite correspond, en théorie, au cas où le volume du système est infini, équivalent à un système réel. Pour que cette approche soit fiable, il est donc nécessaire de simuler un large système. Comme il l'a été mentionné dans [Palmer94], augmenter la taille du système pour atteindre la limite hydrodynamique requiert un effort de calcul considérable et la principale difficulté de cette méthode est de déterminer à partir de quelle valeur de q , on peut considérer que cette limite est atteinte. On verra que ceci est d'autant plus vrai dans le cas des systèmes moléculaires comme l'eau où les temps de calculs deviennent vite prohibitifs. Cette méthode permet le calcul de la viscosité dans des simulations ab-initio, étant donné qu'il n'est pas possible de la calculer par la méthode de Green-Kubo du fait qu'elle exige de très longues simulations. Toutefois, on comprend bien qu'on se heurte assez vite à l'impossibilité de simuler des systèmes avec un grand nombre de particules dans des simulations ab-initio à cause de l'explosion du temps de calcul. Ceci limite fortement la précision de la valeur de viscosité calculée et légitime davantage notre approche dans la mesure où la description des interactions demeure satisfaisante.

Une autre méthode, qui a également déjà été évoquée, consiste à cisailer la boîte de simulation et à mesurer la réaction de celle-ci. On parle alors de DM hors équilibre car une contrainte extérieure est appliquée au système. Cette action extérieure apporte de l'énergie au système sous forme de travail qui se traduit par un échauffement du système. Il est alors nécessaire de recourir à un thermostat et l'ensemble de la simulation adopté est l'ensemble canonique N, V, T . Mais ce n'est pas là le principal problème de ces méthodes. en effet, le taux de cisaillement compte tenu des échelles de temps et d'espace, est de l'ordre de 10^{12} s^{-1} , contre 10 à 10^3 s^{-1} pour un viscosimètre rotatif. A ces niveaux de contraintes, des effets turbulents apparaissent et le fluide ne peut plus être considéré comme Newtonien.

1.4.3 Relation de Stokes-Einstein

Dans la sous-section 1.1.3, nous avons vu que les méthodes expérimentales pour les mesures de viscosité peuvent-être, pour la plupart des systèmes étudiés dans ce travail, coûteuses, imprécises et difficiles à mettre en œuvre dans les conditions ambiantes de pression et de température, et le sont encore davantage pour des conditions extrêmes. Par ailleurs, même si la viscosité η est souvent plus facile à obtenir par simulation numérique que par l'expérience, elle reste, comme nous avons pu le voir dans la sous-section 1.4.1, une grandeur qui demande un effort de calcul très important. A contrario, le coefficient de diffusion D peut être obtenu de manière précise, à partir

de simulations très courtes (y compris ab-initio), tandis que celui-ci est difficilement mesurable par l'expérience (traceurs isotopiques, diffusion inélastique incohérente de neutrons, ...).

Ces deux propriétés peuvent néanmoins être déterminées simultanément, dans un certain intervalle de validité, dès lors que l'une ou l'autre est connue. La relation de Stokes-Einstein (SE) [Einstein05], décrivant la diffusion d'une particule sphérique ayant un mouvement brownien dans un solvant, permet ainsi de lier ces deux quantités et s'écrit :

$$D = \frac{k_B T}{C \eta a} \quad (1.39)$$

avec D , le coefficient de diffusion (obtenu par les Eq. 1.27 et Eq. 1.31) de la particule de rayon hydrodynamique a qui diffuse, η la viscosité du fluide qui l'entoure à la température T , et k_B la constante de Boltzmann. C est une constante dépendant des conditions à l'interface entre la particule et le fluide environnant. Dans le cas où les conditions sont considérées comme collantes (adhésion entre le solvant et l'interface du soluté), $C = 4\pi$, alors que dans les conditions glissantes $C = 6\pi$. Remarquablement, cette relation valable initialement pour une particule seule de grande taille comparée à celles du solvant dans lequel elle est immergée reste valable dans la plupart des cas pour des particules se déplaçant au milieu de particules de mêmes tailles (liquide pur, alliage). Dans ce cas, en général, C est une constante différente de 4π ou 6π .

De la même manière, une relation analogue, connue sous le nom de Stokes-Einstein-Debye (SED) [Debye29] existe pour les systèmes de types moléculaires et fait intervenir le coefficient de diffusion rotationnelle D_r (défini soit par Eq. 1.29 ou par Eq. 1.32) :

$$D_r = \frac{k_B T}{C' \eta a} \quad (1.40)$$

où C' est une constante numérique. Ces équations restent valides tant que $D\eta/T$ et $D_r\eta/T$ sont constantes et l'apparition d'une déviation par rapport à ces constantes indique une violation de ces relations.

Dans la mesure où nous calculerons η , D et, pour certains systèmes, D_r de façon précise par simulation numérique, il sera intéressant de vérifier la validité de ces relations sur une large gamme de températures et de pressions et pour les différents types de systèmes étudiés, qu'il s'agisse d'un système atomique ou moléculaire. Cette problématique sera traitée dans le Chap. 3.

En résumé, nous calculerons la viscosité de cisaillement à partir de nos simulations à l'aide de la relation de Green-Kubo qui fait intervenir la fonction d'auto-corrélation des contraintes. La précision atteinte est estimée à environ 5%. Nous étudierons également la validité des relations de Stokes-Einstein et Stokes-Einstein-Debye.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons posé la problématique développée dans cette thèse : l'étude de la viscosité de différents fluides. Sous certaines conditions thermodynamiques, il apparaît que le recours à la simulation numérique est utile, voire incontournable lorsque l'expérience n'est

pas réalisable ou entachée d'une forte incertitude. La dynamique moléculaire classique est alors la technique de simulation la mieux adaptée pour calculer la viscosité d'un fluide. Nous avons ainsi présenté cette technique avec les algorithmes employés pour les systèmes atomiques et moléculaires. Parmi les moyens existant pour calculer la viscosité, nous retenons la relation de Green-Kubo qui met en jeu la fonction d'autocorrélation des contraintes. Nous avons notamment détaillé les techniques mises en œuvre pour améliorer la précision de ces calculs. Par ailleurs, il existe également une voie indirecte pour déterminer la viscosité à partir des coefficients de diffusion grâce aux relations de Stokes-Einstein et Stokes-Einstein-Debye. La validité de ces relations sera examinée au cours de ce travail.

Toutefois, une description précise des interactions est la clé d'une simulation qui reproduise de manière fidèle le comportement du système étudié. En ce sens, le chapitre suivant présentera les systèmes sur lesquels porte cette étude, et notamment leurs spécificités en insistant plus particulièrement sur la modélisation des interactions.

Chapitre 2

Systemes étudiés

Dans le présent chapitre, nous présentons les différents systèmes sur lesquels porte cette thèse. Dans la première section, nous verrons tout d'abord que les interactions entre particules sont à l'origine des similitudes ou différences entre chaque système. Si les méthodes quantiques sont précises, elles demandent un effort de calcul considérable qui limite fortement l'étude de certains systèmes. Il est alors nécessaire de construire des potentiels qui rendent compte de la spécificité de ces interactions et grâce auxquels l'utilisation de méthodes classiques est possible.

Les sections suivantes développeront l'expression des potentiels utilisés en fonction des différents systèmes étudiés. Le potentiel de Fiolhais [Fiolhais96] qui concerne les métaux simples de type alcalin sera détaillé dans la seconde section, consacrée aux systèmes atomiques purs. Dans le cas des métaux, nous verrons notamment que le potentiel dépend de la densité.

Nous retrouverons ce potentiel dans la troisième section qui traite des mélanges et alliages. Nous nous intéresserons plus spécialement à deux alliages aux comportements différents : K-Cs, mélange homovalent aléatoire, sera décrit à l'aide du potentiel de Fiolhais ; Li-Bi, mélange hétérovalent et hétérocoordonné sera décrit par le potentiel de Mihalkovic [Mihalkovic08] issu d'une démarche multi-échelle. De la même manière, le potentiel de Lennard-Jones servira à étudier un mélange modèle. En jouant sur ses paramètres, un ordre chimique pourra se manifester. Nous présenterons les critères qui permettent de rendre compte de cet aspect.

Enfin, nous nous focaliserons, dans la dernière section, sur un système d'un tout autre genre, à savoir l'eau, qui est un système moléculaire. Deux potentiels d'interaction bien différents seront présentés : l'un est non polarisable (modèle SPC/E [Berendsen81]), l'autre est polarisable (modèle BK3 [Kiss13]). Ce type de systèmes faisant intervenir des interactions de type coulombien, de longue portée, nous devons inclure dans la simulation une méthode qui permette de calculer les énergies d'interactions coulombiennes d'un système périodique : la sommation de Ladd [Ladd77, Ladd78].

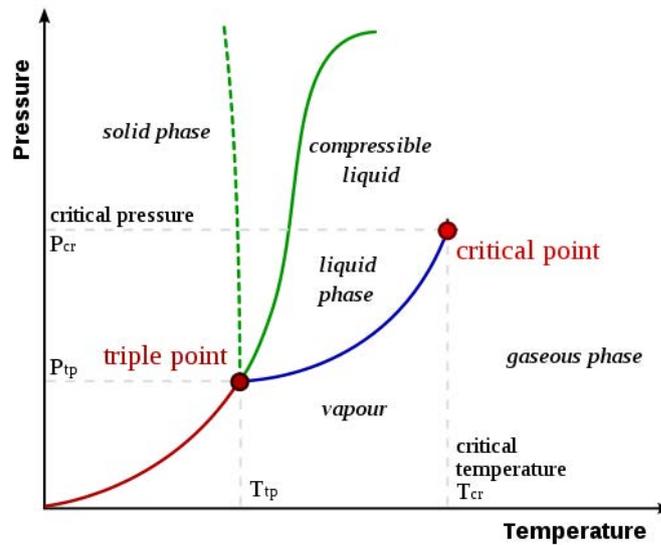


FIGURE 2.1 – Diagramme de phases typique d'un corps pur. Le ligne verte en trait plein se réfère à la plupart des substances tandis que la courbe verte en pointillés correspond à l'eau [Web6].

2.1 Rôle des interactions

Les interactions entre atomes ou molécules conditionnent les propriétés macroscopiques des systèmes. Dans cette section, nous verrons d'abord que les interactions entre particules influencent fortement les propriétés thermodynamiques, puis nous donnerons un aperçu des grandes méthodes de description des interactions.

2.1.1 Origine des phases thermodynamiques : interactions entre particules

Un corps pur peut être présent sous l'une ou plusieurs de ses trois phases, à savoir les phases solide, liquide ou gazeuse. L'état thermodynamique d'une phase peut être défini par deux grandeurs. Pour le caractériser, nous utiliserons, selon les cas, deux de ces trois grandeurs : la pression P , la température T ou la densité ρ . Sur la Fig. 2.1 est représenté un diagramme de phases schématisé d'un corps pur dans le plan (P, T) . Dans la plupart des cas, les trois zones séparées par trois lignes de coexistence correspondent aux phases citées précédemment et se rejoignent en un point appelé le point triple. Une température et une pression critiques existent, au-delà desquelles le domaine d'équilibre liquide-gaz disparaît. Le point critique représente donc l'état où les phases liquide et gazeuse ont les mêmes propriétés. Pour des températures et pressions supérieures à celles du point critique, qui sont appelées sur-critiques, plus aucune distinction n'est possible entre les phases liquide et gazeuse. Nous parlerons alors de fluide.

Deux classes de phases apparaissent alors ; celles désordonnées où les éléments constitutifs de la matière sont aléatoirement disposés, et celles ordonnées où les particules sont régulièrement réparties. Précisons toutefois que la catégorie des systèmes désordonnés ne se limite pas seulement aux liquides et aux gaz. En effet, il existe des phases métastables (amorphes ou liquides surfondus). Par ailleurs, la phase solide d'un système peut être amenée à se transformer, selon les

conditions thermodynamiques, vers une grande variété de structures cristallines (polymorphisme de la phase solide).

Les différents systèmes que nous serons amenés à étudier présenteront donc des points communs mais aussi des différences. Tous sont reliés aux interactions entre particules qui les constituent. Ainsi, la phase gazeuse est caractérisée par la présence prédominante de la répulsion à courte distance lors des choc entre particules. Un fluide de sphères dures rend bien compte d'un gaz dilué, par exemple. Par contre, on sait depuis van der Waals qu'une force d'attraction à courte distance est responsable de l'existence de la phase liquide. Le potentiel de Lennard-Jones [Lennard25], que nous avons déjà mentionné au Chap. 1, est capable de rendre qualitativement compte de cette phase et on l'utilise généralement pour étudier les systèmes atomiques de type gaz rares car il est bien adapté à leur description. Il modélise aussi de façon qualitative certains systèmes colloïdaux. Pour rendre compte des différences qui existent entre systèmes (polymorphisme de la glace, ou rapport différent entre point triple et point critique pour les alcalins, par exemple), une description plus précise et plus spécifique des interactions est nécessaire. En effet, les disparités à ce niveau induisent des particularités au niveau des diagrammes de phases de chaque système, mais pas seulement, puisque les autres propriétés comme notamment la viscosité, qui est l'objet de ce travail, peuvent être influencées.

La manière dont seront modélisées les interactions joue donc un rôle prépondérant sur le réalisme de la description du système. Ainsi, les physiciens ont tenté de se représenter, par des algorithmes et des formules physiques, ces interactions entre particules. Il suffit alors de définir un potentiel d'interaction pour modéliser la force agissant sur une particule et ainsi réaliser la simulation de dynamique moléculaire, comme il l'a été vu dans le Chap. 1. La force agissant sur une particule i est alors la somme des forces d'interaction qu'exercent les j autres sur elle. Une telle force découle généralement d'un potentiel :

$$\mathbf{F}_i = -\mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i}(U). \quad (2.1)$$

Dans l'approximation d'interactions de paires, on a :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij}. \quad (2.2)$$

La force obtenue pour des interactions de paires s'exprime alors comme :

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{grad}(U_{ij}) = -\frac{dU_{ij}}{dr} \mathbf{e}_{\mathbf{r}_{ij}}, \quad (2.3)$$

la dernière expression n'étant valable que pour un potentiel à symétrie sphérique.

2.1.2 Choix du potentiel

Idéalement, on recherchera la description la plus précise possible des interactions. Celle-ci sera fournie par le formalisme de la mécanique quantique. Cependant, le temps de calcul étant généralement prohibitif, on préférera recourir à une description classique utilisant des potentiels. Il faudra alors définir des critères de choix d'un "bon" potentiel.

• **Fondements quantiques**

La compréhension des propriétés d'un matériau passe par la résolution d'un problème à N -corps. En effet, un matériau est composé de N noyaux autour desquels gravitent n électrons ($n = N.Z$ où Z est le numéro atomique). Ces particules interagissent entre elles. Dans le cas des interactions ne dépendant pas explicitement du temps, leur fonction d'onde ψ vérifie l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.4)$$

avec \mathbf{R} , l'ensemble des vecteurs positions des N noyaux et \mathbf{r} , l'ensemble des vecteurs positions des n électrons. E et H sont respectivement l'énergie et l'hamiltonien du système. L'hamiltonien H d'un système à n électrons et N noyaux se décompose de la sorte :

$$H = T_N(\mathbf{R}) + T_E(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{EE}(\mathbf{r}) + V_{EN}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.5)$$

avec T_N , T_E , V_{NN} , V_{EE} , V_{EN} qui correspondent respectivement aux opérateurs énergies cinétiques des N noyaux et des n électrons, et aux énergies de répulsion noyau-noyau, de répulsion électron-électron, et d'interaction électrons-noyaux. Cette expression est aussi équivalente à :

$$H = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \right). \quad (2.6)$$

En principe, on devrait résoudre rigoureusement l'Eq. 2.4 et trouver la fonction d'onde totale $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ qui renferme toutes les informations nécessaires sur le système. Cependant, elle est fonction de $3(Z+1).N$ variables. En prenant par exemple le cas d'un système composé de 300 atomes de sodium (11 électrons), on aura une équation à $3 \times 300 \times (11 + 1)$, soit 10 800 variables... totalement impossible à résoudre ! Afin de simplifier cette résolution, on utilise alors trois approximations : l'approximation adiabatique (ou de Born-Oppenheimer), l'approximation de champ moyen permettant notamment de transformer le système d'électrons dépendants en un système de particules indépendantes, et celle des petits cœurs.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose que les noyaux atomiques bougent beaucoup plus lentement que les électrons et on les considère alors comme des masses fixes à l'échelle électronique (un noyau est environ 10^4 à 10^5 fois plus lourd qu'un électron). La fonction d'onde peut alors s'écrire $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_N(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Grâce à cette approximation, l'équation de Schrödinger 2.4 est scindée en deux et s'écrit :

$$\begin{aligned} H_e\psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= [T_E(\mathbf{r}) + V_{EN}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{EE}(\mathbf{r})]\psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ &= E_e(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ H_N\psi_N(\mathbf{R}) &= [T_N(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R})]\psi_N(\mathbf{R}) \\ &= E_M\psi_N(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

où E_M est l'énergie du matériau.

D'autre part, en utilisant l'approximation monoélectronique, on suppose que chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par l'ensemble des autres électrons. Ce champ moyen dépendra uniquement de la position de l'électron considéré, mais plus de celles des autres électrons.

Cela permet d'écrire l'hamiltonien H_e comme une somme d'hamiltoniens mono électroniques à 3 variables chacun, au lieu de 10 800 dans l'exemple précédent.

Enfin, la troisième approximation qui peut être appliquée consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence. En effet, les électrons des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques. On ne perd donc pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques du système, mais le nombre de calculs à effectuer est significativement réduit. Précisons néanmoins qu'une augmentation significative de pression peut amener à augmenter le nombre d'électrons à prendre en compte par atome.

On cherche donc à résoudre le système d'équations 2.7 pour chaque pas de temps. Le théorème de Hellmann-Feynman [Hellmann37, Feynman39]⁸ permet de déterminer les forces s'exerçant entre les atomes à l'aide de :

$$\mathbf{F}_i = -\mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i} E_M \quad (2.8)$$

$$= -\mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.9)$$

$$= -\langle \psi | \mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i} H | \psi \rangle. \quad (2.10)$$

Sachant que lorsque l'environnement nucléaire fluctue, la distribution des électrons change, le mouvement des noyaux en est affecté et les forces varient à chaque pas de temps en fonction de la configuration locale.

De telles méthodes relèvent des techniques dites ab-initio que nous avons déjà évoquées au Chap. 1. Elles sont très précises, notamment les méthodes « tout électron », mais aussi extrêmement coûteuses en temps de calcul. Elles permettent notamment d'évaluer des propriétés moléculaires comme la géométrie des molécules, leurs spectres de vibration, leurs spectres d'absorption, leur structure électronique, leurs moments dipolaires, ... Toutefois, leur application au calcul de la viscosité est difficile en raison de la très lourde charge de calcul. On préférera alors passer à des méthodes classiques dans lesquelles le calcul quantique des forces est remplacé par un modèle analytique le plus précis possible qu'on dénommera alors potentiel effectif. Précisons néanmoins dès maintenant que ces méthodes sont à la merci du réalisme de cette description des interactions, point sur lequel nous reviendrons un peu plus tard.

• Passage vers la mécanique classique

Utiliser des méthodes classiques plutôt que quantiques signifie qu'il faut remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger à chaque pas de temps (principe appliqué en DM ab-initio) par une force analytique, voire tabulée, dérivant d'un potentiel et qui interviendra dans l'intégration des équations du mouvement de Newton (DM classique). La mise au point de tels potentiels d'interaction n'est pas chose facile et consiste généralement à ajuster un modèle sur des résultats issus de la physique atomique ou moléculaire, ou de simulations ab-initio.

Commençons par un cas simple, celui des gaz rares. La physique atomique nous apprend que de tels éléments chimiques sont constitués d'atomes neutres. A courtes distances, ils se repoussent du fait du recouvrement de leurs orbitales. La probabilité de trouver une particules à ces distances

8. $\mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i} \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i} \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i} H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \mathbf{grad}_{\mathbf{r}_i} \psi \rangle$ et le théorème d'Hellmann-Feynman stipule que les 1^{er} et 3^{ème} termes se compensent pour l'état fondamental du système.

est alors négligeable et l'utilisation d'une loi en r^{-n} , où n est généralement choisi entre 10 et 15, pour décrire ces interactions de répulsion s'ajuste bien sur celles calculées par simulation ab-initio. A longue distance, et même si ceux-ci sont non polaires, leurs nuages électroniques auront tendance à se déformer légèrement, ce qui conduira à l'apparition de moments dipolaires fluctuants qui interagissent entre eux conduisant aux forces dites de dispersion. Dans cet intervalle de distances, on décrit alors l'interaction électrostatique par un développement multipolaire dont le premier terme, correspondant à l'interaction dipôle fluctuant-dipôle fluctuant moyennée dans le temps, varie en r^{-6} . Ainsi, on comprend bien l'origine du modèle de potentiel effectif de Lennard-Jones dont la répulsion est décrite par le terme en r^{-12} et celui d'attraction pour le terme en r^{-6} . Le modèle de LJ comporte deux paramètres et si ceux-ci ont été ajustés correctement, ce modèle est capable de décrire de façon très satisfaisante les gaz rares dans une grande partie de leur diagramme de phases. De façon qualitative, ce modèle est aussi utilisé pour certaines dispersions colloïdales.

Un cas plus délicat à traiter est celui des métaux. Dans ces matériaux, la physique du solide nous apprend que les électrons des couches atomiques externes se détachent de leur atome d'origine pour participer à la conduction électrique. Il faut alors tenir compte de la présence de ce gaz d'électrons plus ou moins libres selon les cas. Comme nous le verrons dans la section 2.2, afin de décrire cette situation et parvenir à une expression analytique du potentiel effectif interionique, il faut d'abord modéliser l'interaction entre un ion et un électron par un modèle de pseudo potentiel dont les paramètres sont ajustés sur diverses propriétés, le cas échéant issues de calculs ab-initio, puis traiter l'effet d'écrantage des électrons de conduction. On peut aussi ajuster une expression analytique sur les forces calculées par des méthodes ab-initio comme nous le verrons pour le cas de l'alliage Li-Bi.

Un dernier exemple correspond aux molécules telles que l'eau. Dans leurs cas, le modèle doit naturellement tenir compte de la géométrie de la molécule (issue de l'expérience ou de calculs), mais aussi de la répartition des charges à l'intérieur de la molécule car c'est d'elle que découlera l'interaction de la molécule avec son environnement. Ainsi, dans le cas de l'eau, le moment dipolaire permanent peut être reproduit de différentes manières comme nous le verrons et les paramètres correspondants, ajustés sur différentes propriétés.

Quelles que soient les propriétés sur lesquelles ces modèles de potentiels (pseudo potentiels ou potentiels effectifs) sont ajustés, il n'est pas a priori évident que l'interaction et donc le modèle de potentiel obtenu ne dépendent pas de l'état thermodynamique considéré. Cela pose la question de leur transférabilité, c'est-à-dire de leur utilisation dans des environnements différents de ceux dans lesquels ils ont été mis au point. Pour des états proches de celui sur lequel a été construit le modèle de potentiel, on peut considérer que les forces interactionnelles entre particules restent inchangées en raison de la similarité de la structure électronique. Mais qu'en est-il du passage d'un corps pur à un mélange, ou de l'application de pressions importantes induisant de fortes variations de densité ? Une validation du modèle sera alors indispensable.

• Critères de choix

Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre précision et temps de calcul. Ainsi, on choisira un potentiel en tenant compte de plusieurs critères :

- la précision, c'est-à-dire qu'il faut que le potentiel reproduise de la manière la plus réaliste

possible, les propriétés du matériau considéré.

- la transférabilité qui signifie que le pseudo-potentiel est capable à la fois de décrire le système dans l'environnement dans lequel il a été généré mais également dans d'autres environnements. Ainsi, un pseudo-potentiel comme Fiolhais [Fiolhais96] créé pour modéliser les propriétés des métaux dans la phase solide est transférable à la phase liquide.
- la vitesse de calcul : plus un potentiel est simple, plus il permet de simuler un large système sur une durée de simulation plus grande.

Le choix du potentiel dépend donc du domaine d'application. Un potentiel qu'on définit comme "bon" correspondra en fait à un potentiel qui sera approprié à un système donné dans un état thermodynamique donné.

En résumé, les interactions déterminent le comportement macroscopique et microscopique du système. Lorsqu'une description quantique s'avère trop exigeante en temps de calcul, il est intéressant de pouvoir recourir à un modèle de potentiel classique. Dans ce cas, le réalisme du modèle devra être vérifié afin de garantir des simulations réalistes.

2.2 Les systèmes atomiques purs

Le potentiel de Lennard-Jones a déjà été évoqué dans le 1^{er} chapitre. Il donne une bonne description des interactions dans les gaz rares. Ce potentiel est également utilisé dans les simulations qui ont pour objectif de modéliser un phénomène type sans se soucier de reproduire spécifiquement un système donné (on parle alors de fluide modèle). C'est un potentiel modèle très simple quoique réaliste et c'est la raison de sa popularité. A ce jour, la simulation comportant à notre connaissance le plus grand nombre d'atomes, à savoir 320 milliards [Kadau06], a été réalisée avec ce potentiel.

Une tentative de le paramétrer pour étudier des métaux [Halicioglu75] s'est soldée par un échec car la nature des interactions différencie les métaux d'autres systèmes tels que ceux ioniques, gaz rares, liquides covalents, ... En ce sens, il est donc indispensable de chercher un potentiel capable de reproduire les propriétés intrinsèques d'un métal.

L'outil permettant la description de l'interaction entre atomes, à savoir le potentiel inter-ionique effectif, sera présenté dans la première sous-section. Le pseudo-potentiel de Fiolhais [Fiolhais96], ingrédient essentiel retenu dans ce travail pour décrire l'interaction électron-ion, sera développé dans la seconde sous-section. Enfin, nous verrons que, dans le cas des métaux, la présence du gaz d'électrons est à l'origine des expressions différentes de la pression et de l'énergie. Ce point sera le sujet de la dernière sous-section.

2.2.1 Potentiel effectif pour les métaux

Dans ce paragraphe, nous présentons la méthode utilisée pour obtenir le potentiel effectif inter-ionique dans le cas des métaux. Elle s'appuie sur le formalisme des pseudo-potentiels électron-ion et celui de l'écrantage, en partant d'un développement en perturbations de l'énergie du métal.

Dans la section 2.1, nous avons rappelé dans les grandes lignes comment le formalisme de la mécanique quantique pouvait être mis en œuvre jusqu'à obtenir les équations 2.7. Nous avons également rappelé que l'étape suivante était de recourir à l'approximation mono-électronique qui amène à résoudre une équation de Schrödinger mono-électronique pour chaque électron. A ce stade, si on opte pour une résolution numérique "exacte" de ces équations, on reste dans le domaine des méthodes ab-initio.

La méthode que nous employons ici consiste en une résolution analytique approximative de ces équations mono-électroniques sur la base d'un développement en perturbations de la fonction d'onde à partir de celles des électrons libres. Pour que cette méthode soit efficace, la perturbation introduite dans le gaz d'électrons par les ions doit être faible et il convient alors de remplacer le vrai pseudo-potentiel électron-ion, issu des calculs tout électron par exemple, par une expression simplifiée $w(r)$ qui peut être plus ou moins complexe, mais doit être faible. L'interaction entre électrons est traitée par le formalisme de l'écrantage en introduisant une fonction diélectrique :

$$\varepsilon(q) = 1 - [1 - G(q)][1 - \varepsilon_H(q)] \quad (2.11)$$

où $\varepsilon_H(q)$ est la fonction diélectrique de Lindhart-Hartree tenant compte des interactions électrostatiques entre électrons, et $G(q)$ est la correction de champ local qui prend en compte leurs effets quantiques d'échange et de corrélation.

Dans le système d'équations 2.7 apparaît l'énergie du métal E_M . En recombinaison les différents termes issus du développement en perturbations, on peut alors montrer que l'énergie totale du métal peut s'écrire :

$$E_M = \frac{3}{2}Nk_B T + U_0(V) + U(\mathbf{R}, V). \quad (2.12)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique d'un ion. $U_0(V)$ et $U(\mathbf{R}, V)$ correspondent respectivement à l'énergie ne dépendant que de la densité particulière et à l'énergie potentielle qui dépend du volume et de la structure. Ce dernier terme peut notamment s'exprimer sous la forme d'une somme de potentiels de paires dans laquelle apparaît le potentiel effectif inter-ionique⁹ :

$$u(r) = \frac{Z^2}{r} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right\}. \quad (2.13)$$

L'Eq. 2.13 comprend un terme de répulsion coulombienne directe entre ions de valence Z , plus un terme d'attraction indirecte incluant le gaz d'électrons. Ce dernier terme est relié à la caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée $F_N(q)$:

$$F_N(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{Z^2} w^2(q) \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] [1 - G(q)], \quad (2.14)$$

comprenant l'interaction électron-ion ($w(q)$, transformée de Fourier du pseudo-potentiel appelée facteur de forme) et la contribution électron-électron ($\varepsilon(q)$ et $G(q)$, fonctions d'écrantage). Comme nous l'avons déjà dit, les métaux sont assimilés à un ensemble d'ions baignés dans une mer d'électrons presque libres. La manière dont ces électrons vont réagir aux mouvements des

9. Une remarque importante concerne les unités employées. Il existe deux systèmes d'unités atomiques :

- le système d'unités de Hartree dans lequel $m_e = e = \hbar = a_0 = 2 \text{ Ryd} = 1$;
- le système d'unités de Rydberg dans lequel $2m_e = e^2/2 = \hbar = a_0 = 1 \text{ Ryd} = 1$.

Les équations qui vont suivre seront exprimées dans le premier.

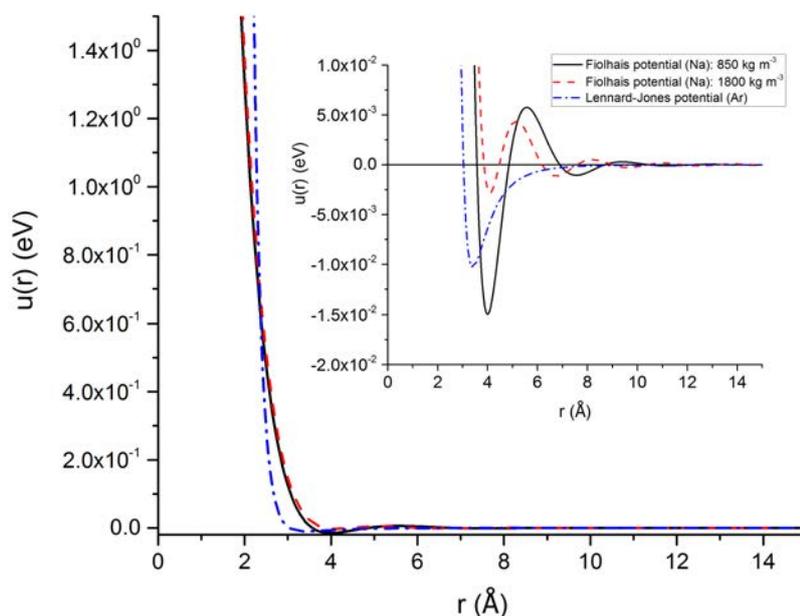


FIGURE 2.2 – Comparaison des allures du modèle de potentiel de Lennard-Jones et du potentiel inter-ionique effectif pour le sodium à deux densités incluant le pseudo-potential de Fiolhais. En encart, on se focalise sur la région du premier minimum des deux modèles.

ions va dicter la forme des interactions métalliques. Ainsi, on décrit ces systèmes en représentant chaque ion entouré par une charge d'écrantage due aux électrons. Cet écrantage se déplace avec l'ion et donne naissance à une interaction effective écrantée entre les ions.

Listons ici les principales caractéristiques des potentiels métalliques. Afin de se représenter les différences et/ou similitudes de forme entre les potentiels métalliques et de Lennard-Jones, nous avons représenté sur la Fig. 2.2 ces deux potentiels. On peut constater à première vue que leurs allures sont assez similaires. Dans les deux cas, à courte distance, une forte partie répulsive est présente tandis qu'à longue distance, la partie attractive est nettement moins puissante. Néanmoins, à cause de la nature coulombienne des forces entre ions, la partie répulsive est moins dure dans les métaux. En effet, pour des fluides type Lennard-Jones, on est en présence d'atomes neutres et leur seule possibilité est donc de se repousser lorsque ceux-ci sont en contact, d'où la dureté du potentiel dans la partie répulsive. Pour les métaux, la répulsion coulombienne est atténuée par l'écrantage.

Une caractéristique majeure des potentiels métalliques est qu'ils sont dépendants de la densité (Fig. 2.2 où il est représenté à deux densités différentes). Ce détail n'est pas à négliger car il pourrait influencer la dépendance en densité de certaines propriétés du système quand on les compare à un fluide de Lennard-Jones, par exemple. Par ailleurs, cette dépendance en densité des interactions effectives dans les métaux, ainsi que la présence du gaz d'électrons induisent une expression différente, tant pour l'énergie du métal que pour la pression. Un des termes est notamment difficile à évaluer. Nous verrons ce point dans la sous-section 2.2.3.

Une autre différence notable entre ces deux potentiels se situe à longue distance. Les forces attractives du potentiel de Lennard-Jones sont proportionnelles à r^{-6} alors que le potentiel effectif des métaux présente des oscillations de Friedel qui s'amortissent en r^{-3} [Harrison66]. Ces oscillations sont typiques du caractère métallique et liées à l'existence du gaz d'électrons. Elles découlent du phénomène d'écrantage. Ce trait de caractère présuppose l'existence d'un gaz d'électron, c'est-à-dire que le système est métallique. Or, il est bien connu que les métaux alcalins, par exemple, subissent une transition métal-non métal (M-NM) à environ deux fois la densité du point critique (à savoir $\rho_c=230 \text{ kg.m}^{-3}$ pour le sodium). En-dessous de cette densité, le matériau n'est plus métallique et la description des interactions par ce formalisme n'est plus valide. Comme nous le verrons au Chap. 3, nous n'étudierons pas d'état thermodynamique en-dessous de cette limite.

2.2.2 Pseudo-potentiel de Fiolhais

Dans la section précédente, nous avons établi que le potentiel effectif inter-ionique d'un métal peut être obtenu à l'aide des relations 2.13 et 2.14. Dans ces expressions apparaissent deux ingrédients importants qu'il nous faut choisir : le pseudo-potentiel $w(q)$ et la correction de champ local $G(q)$. Parmi toutes les fonctions $G(q)$ existant dans la littérature (Ichimaru Utsumi [Ichimaru81], Vashishta Singwi [Vashishta72], par exemple), nous avons retenu celle d'Ichimaru Utsumi (IU). De même, pour le pseudo-potentiel (Fiolhais [Fiolhais96], Ashcroft [Ashcroft67], Shaw [Shaw68], par exemple), nous emploierons celui de Fiolhais. Comme nous le justifierons plus bas, cette combinaison est bien adaptée à la description des alcalins.

L'expression de $G(q)$ proposée par IU fait intervenir plusieurs paramètres issus de simulations quantiques du gaz d'électrons et que l'on retrouvera dans l'article original. Le potentiel de Fiolhais, que nous employons pour l'étude des alcalins, a pour expression :

$$w(r) = -\frac{Z}{R} \left\{ \frac{1}{x} [1 - (1 + \beta_F \cdot x) \exp(-\alpha_F \cdot x)] - A \exp(-x) \right\} \quad (2.15)$$

avec $x = r/R$ et où R est le rayon du cœur. Les quatre paramètres α_F , β_F , R et A que contient la relation 2.15 sont dépendants les uns des autres par les équations suivantes :

$$\beta_F = \frac{\alpha_F^3 - 2\alpha_F}{4(\alpha_F^2 - 1)} \quad (2.16)$$

et

$$A = \frac{\alpha_F^2}{2} - \alpha_F \beta_F, \quad (2.17)$$

de sorte qu'il ne reste que deux paramètres ajustables. Comme ce pseudo-potentiel a été initialement développé dans la phase solide, ses auteurs ont ajusté les paramètres R et α_F pour pouvoir reproduire la valence Z , la densité électronique moyenne à l'équilibre donnée par le rayon de la sphère électronique :

$$r_s = \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right) \left(\frac{V}{ZN} \right) \right]^{1/3} \quad (2.18)$$

et le nombre d'électrons N_{int} dans les régions interstitielles des ions du métal. Selon qu'ils eussent ou non considéré N_{int} , ils obtinrent soit des paramètres universels, soit des paramètres individuels. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons utilisé que les seconds, c'est-à-dire que R et α_F ont été

Eléments	Li	Na	K	Rb	Cs
α	4,113	3,499	3,321	3,197	3,138
$R(a_0)$	0,342	0,494	0,683	0,760	0,848

TABLE 2.1 – Valeurs des paramètres prises en compte dans le potentiel de Fiolhais pour chaque élément.

ajustés par ces auteurs sur Z , r_s et N_{int} . Nous avons résumé les valeurs de ces paramètres dans le Tableau. 2.1 pour les métaux alcalins.

Ainsi, le facteur de forme, qui est la transformée de Fourier du pseudo-potentiel de Fiolhais et intervenant dans l'expression du potentiel inter-ionique effectif, se met sous la forme :

$$w(q) = 4\pi Z R^2 \frac{N}{V} \left\{ -\frac{1}{(qR)^2} + \frac{1}{(qR)^2 + \alpha_F^2} + \frac{2\alpha_F \beta_F}{((qR)^2 + \alpha_F^2)^2} + \frac{2A}{((qR)^2 + 1)^2} \right\}. \quad (2.19)$$

Comme cela a été énoncé dans la section précédente, une des qualités qu'un pseudo-potentiel est censé avoir est la transférabilité. Plus un pseudo-potentiel est indépendant de son environnement, plus il sera capable de reproduire les propriétés d'un métal dans différents états (solide, liquide, alliage, ...). Or, bien que le pseudo-potentiel de Fiolhais ait été initialement développé pour la phase solide, il est également précis dans la phase liquide pour les alcalins. Dans le cas de ces métaux, ce pseudo-potentiel a démontré sa capacité à reproduire aussi bien la structure statique [Wax01] que dynamique [Wax06, Wax13, Wax14], ainsi que les propriétés de diffusion [Wax01, Wax02]. Au-delà de la zone du diagramme de phases proche du point de fusion à pression ambiante, il est également capable de décrire les interactions dans les alcalins jusqu'à des densités correspondant à la transition métal-non métal (M-NM) [Albaki02, Albaki02b]. Par ailleurs, il est également adapté aux cas des alliages d'alcalins [Wax03, Wax07, Wax07b, Wax08, Bryk12, Wax13]. Notre étude de la viscosité portant également sur la gamme des hautes pressions, nous discuterons de sa capacité à décrire les interactions sous haute pression dans le Chap. 3.

2.2.3 Calcul de la pression dans les liquides métalliques

Le calcul de l'énergie et de la pression diffère sensiblement lorsque le potentiel dépend de la densité.

Pression pour des potentiels indépendants de la densité

On note $\rho_{at} = N/V$, la densité atomique. Dans ces cas-là :

$$E = E_c + E_p = E_c + U(\mathbf{R}) = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi \rho_{at} \int r^2 u(r) g(r) dr$$

et

$$P = \rho_{at} k_B T - \frac{\rho_{at}^2}{6} \int \mathbf{r} \frac{du(r)}{dr} g(r) d\mathbf{r} = \rho_{at} k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho_{at}^2 \int_0^\infty r^3 \frac{du(r)}{dr} g(r) dr.$$

Cette dernière relation est appelée équation de la pression ou équation du viriel.

Pression pour des potentiels dépendants de la densité

On note $n_e = ZN/V = Z\rho_{at}$, la densité électronique. Dans ces cas-là :

$$E = E_M = E_c + E_p = E_c + U(V) + U(\mathbf{R}, V) = \frac{3}{2}Nk_B T + Nu_0(n_e) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}, n_e)$$

ou encore

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T + Nu_0(n_e) + 2\pi\rho_{at} \int r^2 u(r, n_e) g(r) dr.$$

Le terme d'énergie potentielle se décompose donc en un terme structural et en un terme non-structural, $u_0(n_e)$. De plus, le potentiel d'interaction de paires dépend également de la densité. Dans le cas des métaux, ce résultat découle d'un traitement en perturbation au second ordre dans le cadre du formalisme des pseudo-potentiels et résulte de la présence du gaz d'électrons.

Les différentes sources mentionnées ci-après emploient différentes unités. Dans ce qui suit, nous nous conformerons au système de Hartree, déjà évoqué précédemment.

Selon Jakse et Bretonnet [Jakse93] (voir aussi [Hasegawa72]) :

$$Nu_0(n_e) = U_0(n_e) = N \left[E_{eg} - \frac{B_{eg}}{2\rho_{at}} + \phi(r=0) \right]$$

avec E_{eg} , l'énergie du gaz d'électrons qui, d'après Nozières et Pines [Pines66] (unités de Rydberg dans l'article initial, d'où le facteur 1/2) s'écrit :

$$E_{eg} = \frac{Z}{2} \left\{ \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,031 \ln(r_s) - 0,115 \right\}.$$

Ici, $4\pi r_s^3/3 = 1/n_e$. B_{eg} désigne son module de compressibilité (bulk modulus en anglais), inverse de la compressibilité isotherme. Selon Kugler [Kugler75] et Ichimaru [Ichimaru82] (unités de Rydberg dans l'article initial),

$$B_{eg} = 4\pi n_e^2 \left\{ \frac{\pi}{4k_F} - \frac{\gamma_0(r_s)}{k_F^2} \right\}. \quad (2.20)$$

Dans cette expression, γ_0 est tel que

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_0 \frac{q^2}{k_F^2}.$$

Dans la littérature, l'expression de cette quantité dépend là-encore des unités employées. On peut aussi noter que ce terme trouve une autre expression dans la Ref. [Wax00]

$$-\frac{B_{eg}}{2\rho_{at}} = -\lim_{q \rightarrow 0} \left\{ 2\pi Z^2 \rho_{at} \left(\frac{\pi}{4k_F} - \frac{G(q)}{q^2} \right) \right\} = -2\pi Z^2 \rho_{at} \left\{ \frac{\pi}{4k_F} - \frac{\gamma_0(r_s)}{k_F^2} \right\}$$

qui est compatible avec l'Eq. 2.20. Enfin,

$$\phi(r=0) = -\frac{Z^2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) dq$$

où $F_N(q)$ est la caractéristique énergie vecteur d'onde normalisée qui intervient dans l'expression du potentiel de paires (Eq. 2.14).

Quant au terme structural, il s'exprime comme :

$$2\pi\rho_{at} \int u(r, n_e)g(r, n_e)r^2 dr.$$

La pression devient alors (Ascarelli et Harrison [Ascarelli68]) :

$$P = \rho_{at}k_B T + \rho_{at}n_e \frac{du_0}{dn} - \frac{N\rho_{at}}{2} \int \frac{r}{3V} \frac{\partial u(r, n_e)}{\partial r} g(r) dr + \frac{N\rho_{at}}{2} \int \frac{n_e}{V} \frac{\partial u(r, n_e)}{\partial n_e} g(r) dr.$$

Pour des pseudopotentiels locaux, Hasegawa et Watabe [Hasegawa72] obtiennent :

$$P = \rho k_B T + \rho_{at}n_e \frac{du_0}{dn} + P_{i-i}.$$

Le terme structural vaut $P_{i-i} = P'_{i-i} + P''_{i-i}$ avec

$$P'_{i-i} = -\frac{\rho_{at}^2}{6} \int r \frac{\partial u(r, n_e)}{\partial r} g(r) dr = -\frac{2\pi\rho_{at}^2}{3} \int r^3 \frac{\partial u(r, n_e)}{\partial r} g(r) dr$$

et

$$P''_{i-i} = \frac{\rho_{at}^2}{2} \int n_e \frac{\partial u(r, n_e)}{\partial n_e} g(r) dr = 2\pi\rho_{at}^2 \int n_e r^2 \frac{\partial u(r, n_e)}{\partial n_e} g(r) dr.$$

Le terme $\rho_{at}n_e \frac{du_0}{dn}$ peut s'évaluer par différences finies de u_0 . La quantité $P_0 = (\rho_{at}k_B T + P_{i-i})$ correspond aux termes diagonaux du tenseur des contraintes, ce qui fournit une autre manière pour évaluer la pression, mais de manière incomplète. La troncature des interactions doit alors être considérée dans l'évaluation de P_{i-i} et la contribution dépendante du volume P_0 doit être prise en compte. Par ailleurs, malgré ce terme manquant dans l'expression des éléments du tenseur des contraintes, on notera que cela ne nous empêche en rien de calculer la viscosité à partir des termes diagonaux qui définissent la pression. En effet, ce terme disparaît quand on calcule la différence $P_{xx} - P_{yy}$ par exemple.

Pour résumer, dans le cas des liquides métalliques purs, nous emploierons un potentiel effectif interionique issu d'un développement en perturbations de l'énergie du métal s'appuyant sur le modèle de potentiel de Fiolhais et la correction locale d'Ichimaru-Utsumi. Du fait de la présence du gaz d'électrons, ce type de potentiels effectifs dépend de la densité. Cela rend notamment le calcul de la pression plus délicat.

2.3 Les mélanges binaires atomiques et de fluides modèles

Les métaux purs sont largement utilisés dans l'industrie. Leurs principales caractéristiques sont leur haute conductivité, température d'ébullition, chaleur latente, chaleur spécifique, conductivité thermique et diffusivité, mais également leurs faibles viscosités. A l'état solide, un métal pur

a des caractéristiques mécaniques relativement faibles. Cependant, le fait d'incorporer d'autres métaux peut permettre d'augmenter ces caractéristiques mécaniques (le mélange est plus dur que le corps pur). Cela peut aussi modifier les caractéristiques chimiques des métaux en améliorant la résistance à la corrosion, ou aider à la mise en œuvre comme la coulabilité¹⁰. De la même manière que les propriétés mécaniques de l'alliage solide peuvent s'avérer plus riches ou diversifiées que celles des métaux purs correspondant, il devrait en être de même de la viscosité des alliages liquides. La concentration du mélange doit permettre de moduler cette propriété, le mélange pouvant être plus ou moins visqueux que ses deux constituants. Dans le cas de la diffusion, cette propriété est fortement corrélée à l'ordre de chimie dans un alliage. En ce sens, nous avons cherché à mettre en évidence un tel lien dans le cas de la viscosité.

Dans cet esprit, nous avons voulu étudier deux alliages concrets : K-Cs, mélange aléatoire, et Li-Bi, mélange fortement hétérocoordonné. L'inconvénient est que l'ordre chimique n'est pas modulable à volonté avec les systèmes réels et il est plus intéressant de travailler avec un système modèle comme un mélange binaire de LJ. Celui-ci permet de jouer sur différents paramètres liés aux interactions entre espèces (AA, AB, BB) et notamment la non-additivité.

Le potentiel de Folhais s'étant déjà révélé transférable pour les alliages d'alcalins, nous l'utiliserons dans la première section pour l'étude du mélange homoivalent K-Cs, c'est-à-dire pour un alliage composé de corps purs ayant même valence. Quant à Li-Bi, qui est donc un alliage hétéroivalent puisque la valence est différente pour chaque élément, celui-ci a été simulé à partir des potentiels de Mihalkovic [Mihalkovic08]. Ceux-ci seront développés dans la seconde section. Pour finir, afin d'avoir une approche plus systématique, une étude sur des mélanges modèles sera réalisée. De manière évidente, le potentiel de Lennard-Jones est le potentiel de choix pour ce type d'étude. Nous verrons dans la dernière section les paramètres qu'il est possible de modifier, avec notamment, les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot permettant de rendre un fluide plus ou moins additif.

2.3.1 Potentiel de Folhais pour les alliages homoivalents

Le formalisme des pseudo-potentiels développé à la section 2.2.1 peut être facilement adapté au calcul des potentiels effectifs d'alliages binaires [Wax07]. Le potentiel de paire qui décrit l'interaction entre deux espèces d'ions nommés i et j prend alors la forme :

$$u_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j}{r} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N^{ij}(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right\}, \quad (2.21)$$

où Z_i et Z_j sont les valences respectives des ions i et j . L'Eq. 2.14 s'écrit alors pour un alliage :

$$F_N^{ij}(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{Z_i Z_j} w^i(q) w^j(q) \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] [1 - G(q)]. \quad (2.22)$$

Les équations 2.21 et 2.22 sont la généralisation des équations 2.13 et 2.14 au cas d'alliages, qu'ils soient binaires, ternaires ou autres. La seule chose qui change alors est le nombre de types de paires d'atomes différents à considérer.

10. Propriété d'un alliage destiné à la fonderie définie comme étant l'aptitude de l'alliage à remplir correctement une empreinte.

Étant donné la ressemblance de ces équations, il n'est pas étonnant que les potentiels adaptés aux alliages aient les mêmes caractéristiques que ceux des corps purs (dépendance en densité, décroissance en r^{-3} , oscillations de Friedel, relative mollesse de la répulsion). Précisons également qu'ils sont dépendants de la concentration à travers leur dépendance en densité. Des exemples d'utilisation concluante du pseudo-potential de Fiolhais pour l'étude d'alliages homogènes peuvent être trouvés dans la littérature (voir Refs. [Wax03, Wax07, Wax08]), illustrant ses qualités de transférabilité.

2.3.2 Potentiels de Mihalkovic pour un alliage hétérovalent

Comparé aux alliages d'alcalins, Li-Bi n'est plus classé parmi les alliages ayant un comportement "simple". En effet, l'un des éléments qui le composent est un métal polyvalent (aussi appelé métal pauvre). Sa structure électronique est significativement différente de celle du lithium, qu'on décrit comme un gaz d'électrons presque libres, et sa densité d'états ne peut plus être approximée par une parabole. En cela, il est plus difficile de modéliser le comportement inter-atomique de cet alliage puisque l'utilisation du formalisme de pseudo-potentiels écrantés qui permet l'obtention d'un potentiel de paire effectif n'est plus adapté pour des structures électroniques trop complexes. Ensuite, la différence entre les valences des deux constituants est forte ce qui induira sans surprise une hétérocoordination marquée. La différence d'électronégativité entre les deux éléments pourrait avoir pour conséquence de créer des liaisons à caractère ionique entre Li et Bi dans le mélange. Cela se retrouve d'ailleurs au niveau du diagramme de phases de l'alliage qui comporte des éléments inter-métalliques (Chap. 3). Enfin, l'important rapport de masse ($M_{Bi}/M_{Li} = 30,1$) est responsable du comportement particulier des propriétés dynamiques de diffusion et d'excitations collectives [Wax11, Bove07]. La viscosité étant elle aussi une propriété dynamique, l'étude de son comportement pour cet alliage est donc une question légitime et intéressante, sachant par ailleurs que les tendances à l'homocoordination ou hétérocoordination marquées influencent sans doute fortement les propriétés physiques d'un mélange.

Néanmoins, le calcul de propriétés statiques tout comme de propriétés dynamiques d'un alliage métallique par simulation de DM requiert deux conditions. La première est de décrire précisément les interactions entre atomes à l'intérieur du liquide et la seconde est de pouvoir réaliser une simulation avec un échantillonnage assez large, pour assurer une bonne convergence des fonctions dans le temps. Concernant la viscosité, les simulations ab-initio remplissent seulement la première condition alors que celles de DM classique font face au problème inverse. En effet, la difficulté est d'avoir un potentiel effectif réaliste dans les simulations de DM classique pour Li-Bi car le formalisme des perturbations appliquées aux pseudo-potentiels écrantés n'est plus adapté à la structure électronique complexe de cet alliage.

Ainsi, une approche multi-échelle a été utilisée en ajustant un modèle d'interactions sur des simulations ab-initio et en utilisant ce modèle en dynamique moléculaire classique. Mihalkovic *et al.* [Mihalkovic08] ont développé cette méthode. La première étape est de réaliser des simulations ab-initio qui fournissent les configurations à partir desquelles l'énergie et la force totale subie par chaque atome sont obtenues. Puis, l'expression analytique suivante :

$$u_{ij}(r) = \frac{C_{ij}^{(1)}}{r^{\eta_{ij}^{(1)}}} + \frac{C_{ij}^{(2)}}{r^{\eta_{ij}^{(2)}}} \cos(k_{ij}r + \phi_{ij}) \quad (2.23)$$

System	$i - j$	$C_{ij}^{(1)}$	$\eta_{ij}^{(1)}$	$C_{ij}^{(2)}$	$\eta_{ij}^{(2)}$	k_{ij}	ϕ_{ij}
Li ₃₀ -Bi ₇₀	Li-Li	509,05117	8,72399	19,65249	5,90901	3,26752	4,07121
	Li-Bi	54,45000	5,88803	-149,35784	7,18473	2,47563	4,04811
	Bi-Bi	452,88095	6,02955	-42,98817	5,30268	3,41151	2,01862
Li ₅₇ -Bi ₄₃	Li-Li	968,07392	10,44178	33,66214	6,35754	3,07433	4,97542
	Li-Bi	56,90363	6,26837	-85,04891	6,43670	2,52266	4,36167
	Bi-Bi	173,12510	5,08537	-183,41762	6,16428	3,02983	3,10465
Li ₇₀ -Bi ₃₀	Li-Li	396,02798	8,73571	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	Li-Bi	2612,40127	12,46890	-55,12306	5,44045	2,20358	5,53860
	Bi-Bi	2080,53828	7,28471	-58,80280	4,67069	2,53289	5,26020

TABLE 2.2 – Valeurs des paramètres du potentiel de paire. Les distances sont données en Angströms et l'énergie en eV dans la formule (2.23).

est ajustée afin de reproduire les énergies et forces ab-initio. Les valeurs des paramètres sont compilées dans le Tableau 2.2 des travaux de [Wax11]. Enfin, ces potentiels ajustés sont utilisés dans les simulations de DM classique.

On retrouve dans cette expression les caractéristiques d'un potentiel métallique. Le premier terme correspond à la répulsion à courte distance alors que le second terme modélise le caractère métallique par une partie oscillante. Trois compositions ont été considérées, à savoir Li₃₀Bi₇₀, Li₅₇Bi₄₃ et Li₇₀Bi₃₀. Par conséquent, trois jeux de potentiels ont été obtenus. Sur la Fig. 2.3 sont représentés les potentiels de Mihalkovic pour les trois concentrations citées précédemment. On peut voir que l'effet de répulsion de $u_{BiBi}(r)$ par rapport à $u_{LiLi}(r)$ agit sur une distance plus longue et au-delà du rayon du noyau ionique. Par conséquent, les atomes de Bi se repoussent et un atome de Li s'intercalera entre eux, quelle que soit la concentration. Lorsqu'on enrichit le mélange en lithium, on voit clairement apparaître que l'attraction entre lithium et bismuth devient prépondérante. Par ailleurs dans le cas de Li₇₀Bi₃₀, $u_{LiLi}(r)$ devient purement répulsif et l'hypothèse émise est que les liaisons ont un caractère ionique à cette composition. L'observation de ces potentiels effectifs laisse clairement présager une forte incidence sur l'ordre chimique, comme nous le verrons au Chap. 3. Cependant, afin de pouvoir étudier le lien entre ordre chimique et comportement de la viscosité, il est nécessaire de pouvoir le moduler. Dans ce contexte, il est judicieux de recourir à des potentiels modèles comme nous allons le voir maintenant.

2.3.3 Potentiel de Lennard-Jones pour mélanges modèles

Le potentiel de Lennard-Jones est l'un des plus simples à comprendre et à utiliser. Pour un corps pur, il a l'expression donné dans la relation 1.19, mais de manière plus générale, pour un mélange binaire, il convient d'introduire trois potentiels correspondant chacun aux interactions entre les particules 1-1, 2-2 et 1-2, tels que :

$$u_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad (2.24)$$

où, par analogie aux corps purs, ε_{ij} est un paramètre d'énergie correspondant à la profondeur du puits et σ_{ij} est un paramètre de longueur correspondant au nœud du potentiel ($u_{ij}(\sigma_{ij}) = 0$). i

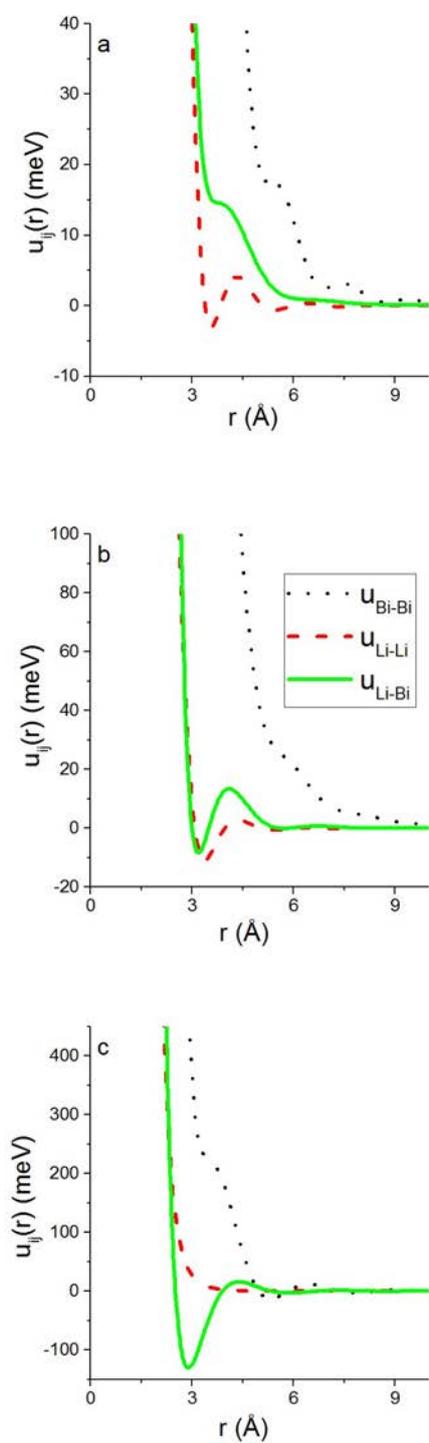


FIGURE 2.3 – Potentiels de paires ajustés à partir des données de simulations ab-initio (Li-Li : tirets ; Li-Bi : ligne ; Bi-Bi : pointillés) pour différentes concentrations : (a) $\text{Li}_{30}\text{Bi}_{70}$, (b) $\text{Li}_{57}\text{Bi}_{43}$, (c) $\text{Li}_{70}\text{Bi}_{30}$.

et j sont les indices permettant l'identification de types de particules mises en jeu. Notons que comme $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}$, alors les potentiels u_{ij} et u_{ji} sont identiques. On a alors non plus deux mais six paramètres ($\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}, \sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$) sur lesquels on peut jouer pour modifier les différents potentiels. À ceux-là peuvent s'ajouter les paramètres de masse des différentes espèces, m_1 et m_2 , qui peuvent influencer les réactions du système. Dans ce qui va suivre, nous noterons : $\sigma_{ii} = \sigma_i$, $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_i$ pour $i = 1, 2$. De plus, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'un des avantages du modèle de Lennard-Jones est qu'il permet de travailler avec des unités réduites. Tout le système d'équations 1.20 reste applicable pour les mélanges. Néanmoins, il faudra toujours se rapporter à une espèce de référence que l'on précisera.

Pour caractériser les différentes combinaisons de paramètres possible et donc les différents mélanges envisageables, il est commode de considérer tout d'abord l'asymétrie entre les espèces 1 et 2. Pour cela, on peut introduire les paramètres :

$$\alpha = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (2.25)$$

et

$$\beta = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}, \quad (2.26)$$

mais aussi

$$\delta = \frac{m_1}{m_2} \quad (2.27)$$

qui mesurent respectivement l'asymétrie de taille, d'attraction et de masse. Cependant, pour une asymétrie donnée, on doit également considérer l'additivité des interactions. Un mélange sera dit additif s'il vérifie les règles de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (2.28)$$

et

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}. \quad (2.29)$$

Pour mesurer la déviation du mélange par rapport à ce comportement, on introduit les paramètres de non additivité a et ξ définis par :

$$\sigma_{12} = (1 + a) \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (2.30)$$

et

$$\varepsilon_{12} = \xi \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}. \quad (2.31)$$

On comprend bien que si u_{12} est plus attractif que u_{11} et u_{22} , cela encouragera l'hétérocoordination et que la situation inverse favorisera l'homocoordination. Jouer sur tous ces paramètres nous permettra d'étudier l'influence de l'ordre chimique sur la viscosité du mélange.

2.3.4 Ordre chimique

Un liquide est soit composé d'un seul type de particules, on le nomme alors corps pur, soit constitué de plusieurs types de particules, on dit de lui que c'est un mélange. Dans un mélange binaire homogène, c'est-à-dire où il n'y a pas de séparation de phases, deux types de particules

interagissent pour former une phase unique. Le système peut alors être disposé aléatoirement, ou, dans le cas contraire, présenter un certain ordre chimique. L'homocoordination est un rapprochement d'atomes de mêmes types tandis que l'hétérocoordination est un regroupement de particules de types différents. L'objectif de cette section sera de présenter les outils révélant cet ordre chimique. Le facteur de structure partiel de Bhatia-Thornton, $S_{cc}(0)$, et les fonctions de distribution de paires, $g(r)$, permettent notamment de définir les caractéristiques d'un mélange.

• **A partir de $g(r)$**

Comme on l'a vu au Chap. 1, la fonction de distribution de paires est obtenue par simulation. Rappelons que, dans le cas d'un mélange, non pas un mais trois potentiels sont à prendre en compte : u_{ii} , u_{jj} et u_{ij} . De la même manière, la simulation de DM génère les positions des atomes de l'espèce i et de l'espèce j dans le mélange. On aura donc trois fonctions de distributions de paires partielles : $g_{ii}(r)$, $g_{jj}(r)$ et $g_{ij}(r)$. Ainsi, $g_{ii}(r)$ traduit la probabilité de trouver un atome de l'espèce i autour d'un atome de la même espèce alors que $g_{ij}(r)$, représente la probabilité de voir un atome de l'espèce i autour d'un atome de l'espèce différente j . L'existence d'un possible ordre chimique dans un mélange est donc mise en évidence par l'étude de ces $g(r)$. Si la hauteur du pic de $g_{ij}(r)$ est supérieure à celle du pic de $g_{ii}(r)$ et $g_{jj}(r)$, cela montre une tendance à l'hétérocoordination, c'est-à-dire que les atomes i et j se rapprochent. Le cas contraire est représentatif d'une homocoordination. Un mélange aléatoire idéal, c'est-dire un système complètement désordonné, verrait quant à lui, ces $g(r)$ se superposer. Aucune affinité entre paires d'atomes de mêmes ou de différentes espèces n'apparaîtrait. En d'autres termes, les fonctions de distribution de paires partielles déterminent, par une probabilité, l'identité des particules voisines et donc la tendance à un ordre chimique. Sur la Fig. 2.4 est illustrée la fonction $g(r)$ avec la boîte de simulation correspondante pour un alliage hétérocoordonné (Li-Bi), un alliage considéré comme aléatoire (K-Cs) et un alliage homocoordonné (Na-Cs).

• **A partir de $S_{cc}(0)$**

Afin de quantifier l'ordre chimique, nous utiliserons plutôt le facteur de structure partielle $S_{cc}(q)$. La simulation de DM donne accès aux configurations à partir desquelles sont obtenues les fonctions de distribution de paires g_{ij} . Par une transformation de Fourier des g_{ij} , on peut obtenir les facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth [Ashcroft67] :

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + \sqrt{c_i c_j} \rho \int_0^\infty (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2.32)$$

où c_i correspond à la concentration de la $i^{\text{ème}}$ espèce. A partir de ces $S_{ij}(q)$, on peut alors calculer les trois facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton [Bhatia70] qui s'écrivent sous la forme :

$$S_{nn}(q) = c_1 S_{11}(q) + c_2 S_{22}(q) + 2\sqrt{c_1 c_2} S_{12}(q) \quad (2.33)$$

$$S_{nc}(q) = c_1 c_2 \left(S_{11}(q) - S_{22}(q) + \frac{c_2 - c_1}{\sqrt{c_1 c_2}} S_{12}(q) \right) \quad (2.34)$$

$$S_{cc}(q) = c_1 c_2 (c_2 S_{11}(q) + c_1 S_{22}(q) - 2\sqrt{c_1 c_2} S_{12}(q)). \quad (2.35)$$

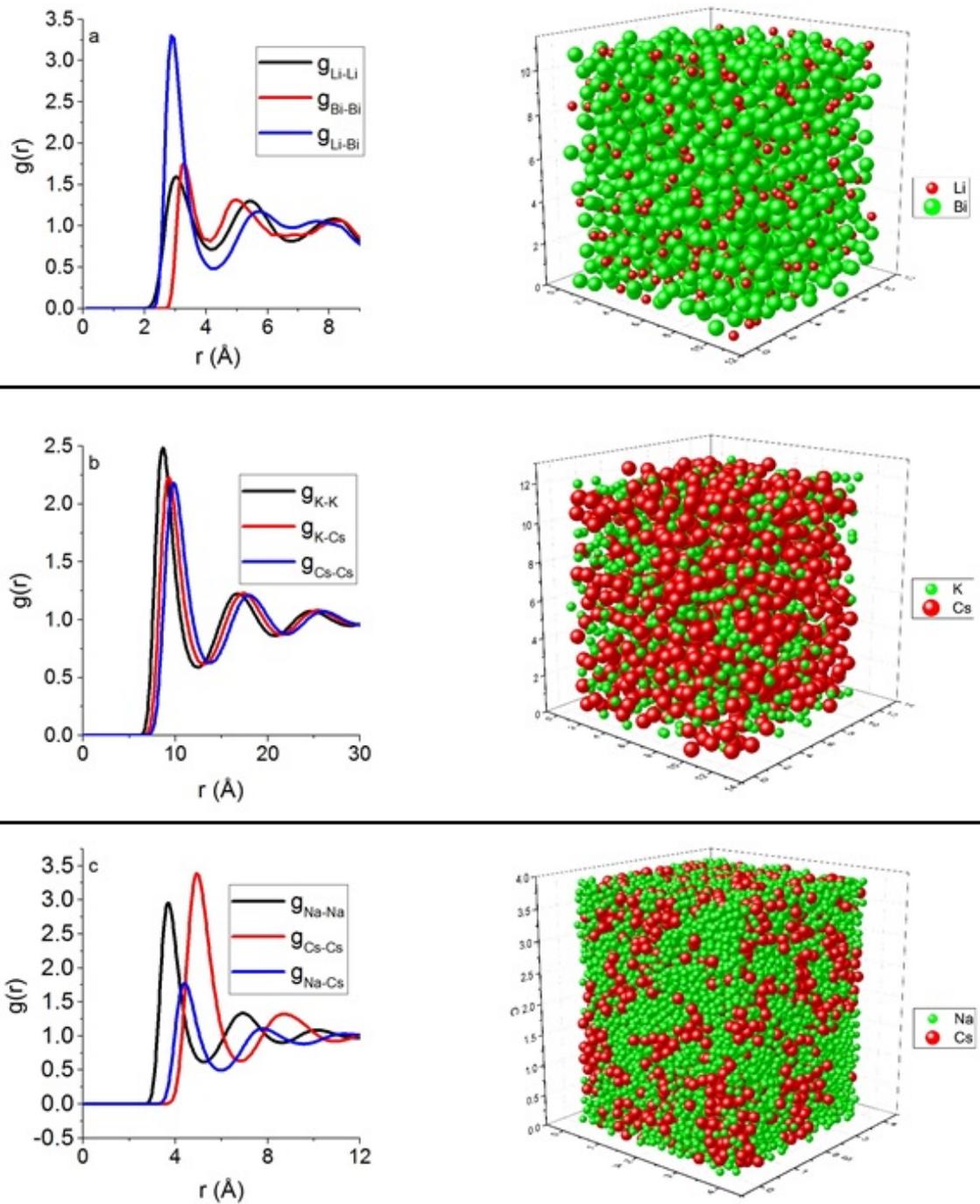


FIGURE 2.4 – $g(r)$ de mélange (a) hétérocoordonné Li-Bi (g_{Li-Li} : ligne noire ; g_{Bi-Bi} : ligne rouge ; g_{Li-Bi} : ligne bleue), (b) aléatoire K-Cs (g_{K-K} : ligne noire ; g_{Cs-Cs} : ligne bleue ; g_{K-Cs} : ligne rouge) et (c) homocoordonné Na-Cs (g_{Na-Na} : ligne noire ; g_{Cs-Cs} : ligne rouge ; g_{Na-Cs} : ligne bleue). Pour chaque mélange, la répartition atomique dans la boîte de simulation est représentée. Les données concernant Na-Cs sont extraites de [Wax03].

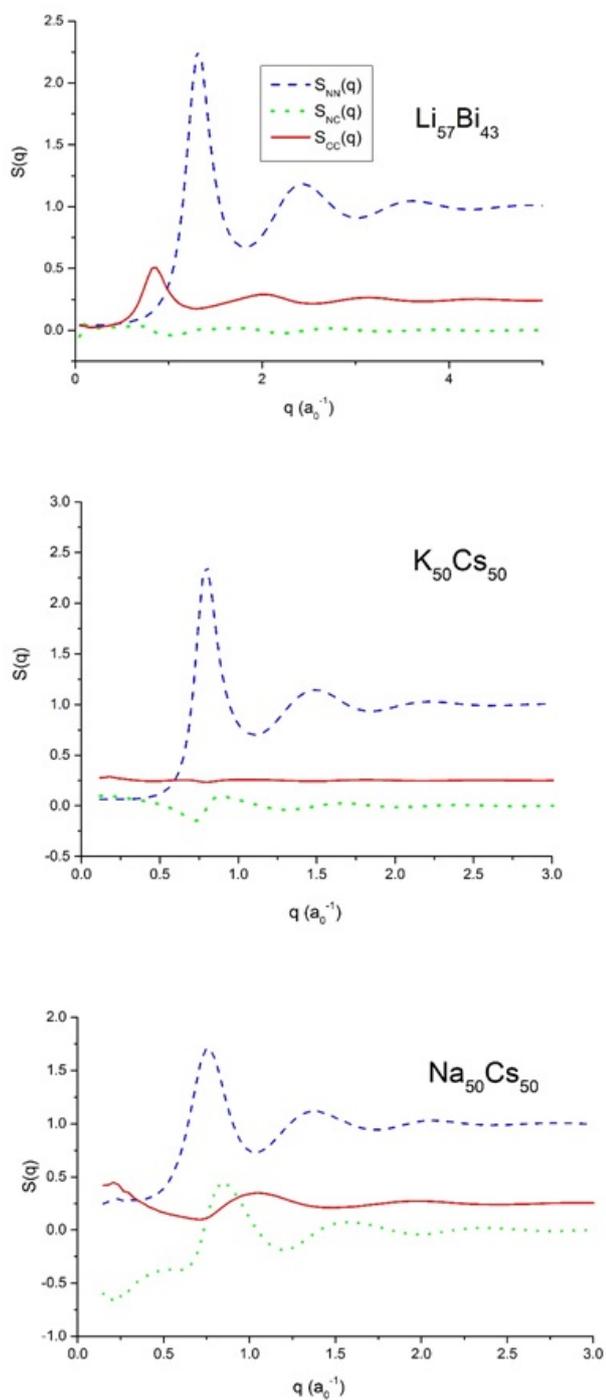


FIGURE 2.5 – Comportement des différents facteurs de structure pour un mélange hétérocoordonné (Li-Bi), aléatoire (K-Cs) et homocoordonné (Na-Cs). Ces données sont extraites de [Wax11] pour Li-Bi, de [Wax07] pour K-Cs et de [Wax03] pour Na-Cs.

Ces fonctions donnent des informations sur l'ordre chimique et topologique d'un mélange. Plus particulièrement, le facteur $S_{nn}(q)$ décrit le système comme un corps pur sans distinguer la nature chimique des atomes. Sa limite asymptotique à l'infini tend vers 1.

$S_{nc}(q)$, qui oscille autour de 0, permet de rendre compte de l'ordre chimique et topologique du mélange, c'est-à-dire du lien entre composition et disposition de particules dans l'espace.

Le facteur $S_{cc}(q)$ mesure les fluctuations de concentration dans le mélange et traduit l'ordre chimique. Pour le quantifier, c'est donc $S_{cc}(q)$ qui sera pertinent et, plus particulièrement, sa limite en q tendant vers 0. En effet, pour un mélange aléatoire $S_{cc}(0) = c_1c_2$ alors que $S_{cc}(0) > c_1c_2$ traduit un cas d'homocoordination et $S_{cc}(0) < c_1c_2$ correspond à un mélange hétérocoordonné. Lorsque nous voudrions connaître la nature de l'ordre chimique, c'est $S_{cc}(0)$ que nous considérerons.

Ainsi, sur la Fig. 2.5 est représenté l'allure de ces différents facteurs de structure pour Li-Bi, K-Cs et Na-Cs, considérés respectivement comme hétérocoordonné, aléatoire et homocoordonné.

En résumé, nous étudierons des alliages métalliques liquides pour lesquels la description des interactions sera soit une généralisation de la démarche employée pour les corps purs (pour K-Cs), soit le résultat d'une démarche multi-échelle (pour Li-Bi). Afin de réaliser une étude plus systématique, nous emploierons des mélanges de fluides modèles de LJ, car ils permettent de varier les asymétries de taille, masse et attraction, ainsi que la non-additivité des interactions. Cela aura une influence sur l'ordre chimique qui pourra être caractérisé notamment par la limite en $q = 0$ du facteur de Bhatia-Thornton $S_{cc}(q)$.

2.4 Un système moléculaire : l'eau

L'eau repose sur un paradoxe : c'est l'espèce chimique majoritaire sur Terre et, pourtant, c'est l'un des systèmes les plus atypiques et les moins bien compris. L'étude d'un système moléculaire tel que l'eau fait intervenir des mécanismes supplémentaires en comparaison aux fluides atomiques simples. Néanmoins, nous verrons au Chap. 3 que certains systèmes atomiques ne peuvent plus être considérés comme tels. Ce thème n'était pas initialement prévu dans cette thèse, mais s'est avéré être une opportunité puisque la viscosité aura été étudiée sur un large panel de systèmes, nous permettant d'avoir une vision globale de son comportement. Par ailleurs, cette étude s'inscrit dans le cadre plus général d'une collaboration entre Claude Millot, Jean-François Wax et Hong Xu qui s'intéressent également à l'étude de la structure dynamique de l'eau. Le but fixé dans le présent manuscrit est de regarder l'influence sur le comportement de la viscosité des effets de polarisabilité dans les modèles d'interaction.

La sous-section suivante présentera les généralités en ce qui concerne les caractéristiques géométriques et électroniques de la molécule d'eau, la notion de liaison hydrogène et la polarisabilité. Comme nous le verrons dans la sous-section suivante dédiée à une présentation des principaux modèles de potentiels élaborés par l'eau, la nécessité d'introduire l'effet de polarisabilité est une question légitime. Parmi tous les potentiels existants, notre choix s'est porté sur le modèle SPC/E [Berendsen87], non polarisable, efficace et simple à programmer, et sur celui polarisable de BK3

[Kiss13], récent et encore peu étudié. Nous détaillerons donc ces deux potentiels dans la dernière sous-section.

2.4.1 Généralités

• Spécificités de l'eau

Le liquide par excellence à la surface de notre planète est l'eau. Elle recouvre 70% de la surface de la Terre et représente 60% du corps humain. C'est le liquide le plus courant et pourtant son comportement diffère de manière indiscutable des liquides typiques dont les systèmes atomiques simples sont représentatifs. Étant donné le rôle indispensable que tient l'eau dans la vie en elle-même et celle de tous les jours de surcroît, une importance particulière est donc donnée à la description de ce liquide omniprésent.

D'un point de vue chimique, la molécule d'eau est qualifiée de simple car elle est seulement formée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Cependant, elle présente un comportement tout à fait singulier avec un nombre d'anomalies important en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques et de transport. La majorité des propriétés thermodynamiques de l'eau se comportent de façon particulière par rapport aux autres liquides. Quelques-unes de ces anomalies sont illustrées sur la Fig. 2.6 extraite de [Guillaud14]. La plus connue est le fait que l'eau liquide est plus dense que la glace ordinaire (un glaçon va flotter dans un verre d'eau) et explique le diagramme de phases singulier de l'eau dans lequel on constate que la température de fusion diminue avec la pression (Fig. 2.6). Un maximum de densité est également observé à 4°C. Par ailleurs, une multitude inhabituelle de phases solides existent. Une autre anomalie à mentionner, mais qui n'est pas représentée sur cette figure, est que la température de fusion et la température d'ébullition sont anormalement élevées pour un corps de si faible masse molaire (18 g.mol⁻¹). Ainsi, le sulfure d'hydrogène H₂S (34 g.mol⁻¹) fond dans les mêmes conditions de pression à -86°C par exemple. La capacité thermique de l'eau est, après celle de l'ammoniac NH₃, la plus élevée parmi les liquides et lui confère une grande inertie thermique, ce qui induit l'absence de variations brutales de température. C'est une des raisons qui explique pourquoi l'eau est utilisée dans les systèmes de refroidissement des centrales nucléaires. Citons enfin la valeur très importante de la constante diélectrique de l'eau, propriété liée à la capacité du milieu à se polariser sous l'effet d'un champ électrique et à dissoudre les sels.

Si ces particularités sont encore très mal comprises aujourd'hui, il est admis que leur origine vient de la présence d'interactions inter-moléculaires spécifiques, les liaisons hydrogène, qui imposent un ordre local bien déterminé [Debenedetti03, Debenedetti03b, Teixeira01, Mallamace07].

• Ordre local tétraédrique

D'après Malescio et Saija [Malescio12], la raison qui fait que l'eau est si différente des liquides « simples » vient de l'arrangement particulier des molécules voisines. En effet, l'eau est l'exemple le plus représentatif des liquides que l'on appelle tétraédriques [Angell00], incluant des matériaux atomiques et moléculaires. Du côté des liquides monoatomiques, citons les éléments appartenant à la colonne IV du tableau périodique (exception faite du plomb), c'est-à-dire C, Si, Ge, Sn qui

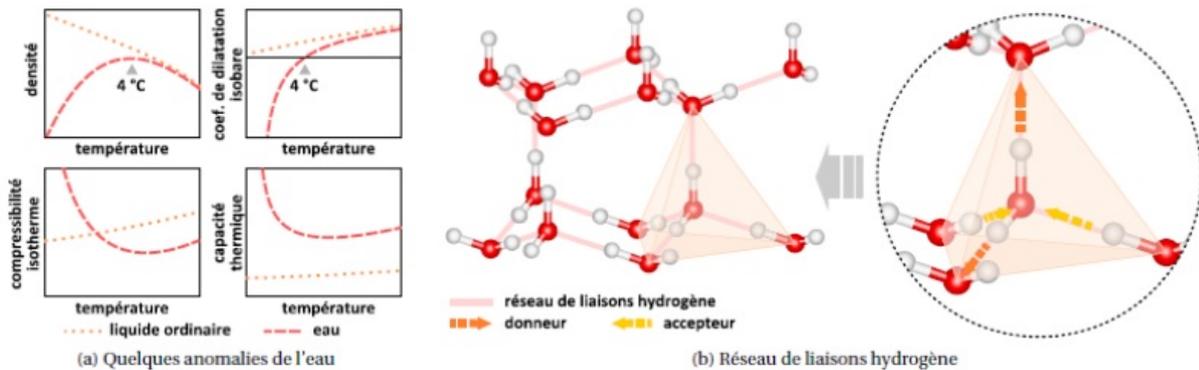


FIGURE 2.6 – Principales anomalies de l'eau et représentation des liaisons hydrogène à l'origine de ces anomalies. Cette figure est extraite de [Guillaud14].

forment des cristaux tétraédriques et dont le degré d'ordre tétraédrique diminue en descendant vers les éléments les plus lourds du groupe ($C > Si > Ge > Sn$) [Hujó11]. De l'autre côté, les molécules telles que SiO_2 , BeF_2 , GeO_2 sont d'autres exemples importants de liquides ayant cette tétraédricité.

Ces liquides sont tous caractérisés par un ordre tétraédrique local à courte portée (Fig. 2.6 résultant des fortes interactions intermoléculaires, hautement directionnelles, qui sont à l'origine de la formation de liens entre les molécules, orientées les unes par rapport aux autres. Dans l'eau, cet ordre local spécifique est dû aux liaisons hydrogène [Debenedetti98]. Une anisotropie certaine est donc présente dans ces milieux. A l'opposé, dans un liquide monoatomique typique, les plus proches voisins d'un atome de référence forment une sphère de coordination centrée sur cet atome. Ils se trouvent en contact les uns avec les autres et leur disposition est isotrope. Le nombre de voisins dans la phase liquide avoisine alors en moyenne douze, ce qui est significativement plus élevé que le nombre de coordination dans l'eau qui vaut environ quatre à pression et température ambiantes.

Avec l'augmentation de la température, le réseau de liaisons hydrogène se déforme de plus en plus et un nombre plus important de molécules d'eau peuvent venir en contact les unes des autres. Ainsi, une molécule voit son nombre de coordination augmenter au fur et à mesure que les liaisons hydrogène se rompent par l'agitation thermique. La structure du liquide est donc capable de se réarranger, c'est pourquoi ce type de structure est dit « localement ouvert ». En d'autres mots, les molécules d'eau sont reliées par des liaisons hydrogène qui ont la capacité d'être cassables, et de se reformer continuellement. Ce sont donc ces liens qui pourraient expliquer la facilité de changement remarquable dans la structure de l'eau, et également la cinquantaine d'anomalies dans ses propriétés.

• Distribution électronique de charges

Dans la molécule d'eau, chaque atome d'hydrogène est relié à un atome central d'oxygène par une liaison chimique covalente, c'est-à-dire par une paire d'électrons qui est partagée par les deux atomes. La longueur de cette liaison est de $0,9578 \text{ \AA}$. Seuls deux des six électrons externes

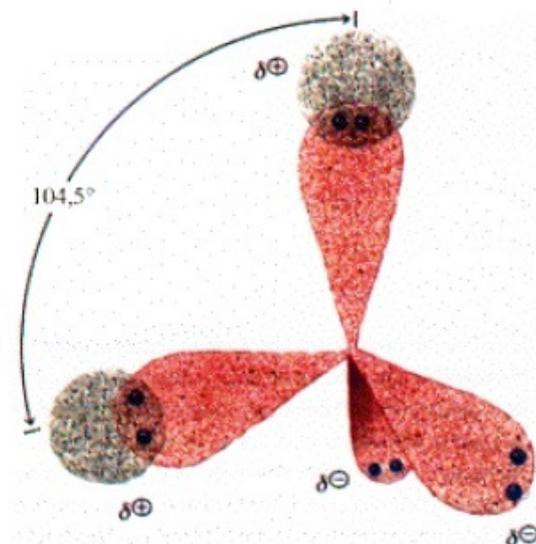


FIGURE 2.7 – Géométrie de la molécule d'eau [Abdelghani12].

de l'oxygène sont utilisés à cette fin, laissant quatre électrons regroupés en deux paires non liées (paires isolées). Les quatre paires d'électrons entourant l'oxygène ont tendance à s'arranger aussi loin les unes des autres que possible afin de minimiser les répulsions entre les nuages de charges négatives. Théoriquement, dans la géométrie tétraédrique (voir Fig. 2.7), l'angle entre les paires d'électrons (et donc l'angle de liaison H-O-H) devrait être de $109,5^\circ$. Cependant, comme les deux paires non liées sont proches de l'atome d'oxygène, celles-ci exercent une répulsion plus forte sur les deux paires de liaison covalente, en rapprochant les deux atomes d'hydrogène. Le résultat est un arrangement tétraédrique déformé dans lequel l'angle H-O-H est de $104,5^\circ$.

La molécule H_2O est électriquement neutre, mais les charges positives et négatives ne sont pas réparties uniformément (voir Fig. 2.8). La charge électronique (négative) est concentrée à l'extrémité oxygène de la molécule, en partie du fait des électrons non liés et de la charge nucléaire élevée de l'oxygène. La répartition déséquilibrée des charges liées, conjuguée à une géométrie non linéaire de la molécule, induit l'apparition d'un moment dipolaire permanent. Les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus et le moment dipolaire est une grandeur qui dépend alors de la distance entre ces barycentres. Ce déplacement de charges constitue un dipôle électrique. Ainsi, l'atome d'hydrogène d'une molécule donnée, de charge positive, est électrostatiquement attiré par l'atome d'oxygène, de charge négative, d'une molécule voisine, établissant ainsi ce qu'on appelle une « liaison hydrogène ». D'autres entités comme NH_3 , HF forment aussi des ponts hydrogène. L'hydrogène est attiré par un atome électronégatif, tel que l'azote, l'oxygène ou le fluor, et est lié de manière covalente à un autre atome électronégatif. L'eau, cependant, est unique car son atome d'oxygène a deux paires isolées et deux atomes d'hydrogène, ce qui signifie que le nombre total de liaisons qu'une molécule d'eau peut former est de quatre, deux covalentes et deux hydrogènes, comme il l'a été décrit précédemment.

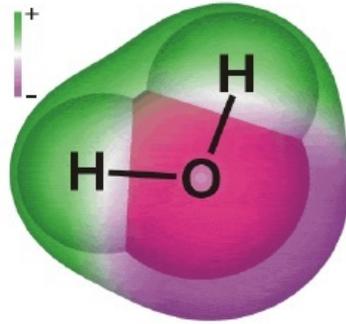


FIGURE 2.8 – Représentation de la distribution de charges d'une molécule d'eau [Abdelghani12].

• Conséquences de l'existence de liaisons hydrogènes

La liaison hydrogène est considérablement plus faible que la liaison covalente O-H, amenant à une forte fragilité de ces liaisons. La liaison hydrogène (5 à 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est plus forte que les interactions de van der Waals, mais plus faible que les liaisons ioniques ou covalentes. En particulier, dans l'eau, l'intensité de la liaison hydrogène est de 23,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (environ $8k_B T$ à température ambiante) alors que la force de la liaison O-H est de 492,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En fait, une liaison hydrogène donnée ne peut pas survivre pendant plus d'une picoseconde dans l'eau liquide à conditions ambiantes. Cela est dû aux atomes d'hydrogène très légers qui sont d'une grande mobilité dans l'eau liquide. Cependant, en raison du nombre élevé de liaisons hydrogène que chaque molécule d'eau peut former par rapport à sa faible masse moléculaire, l'eau a une cohésion notablement plus élevée que les autres liquides. La liaison hydrogène est à l'origine des anomalies de comportement dans les propriétés thermodynamiques, cinétiques et structurales, avec notamment un point d'ébullition et un point de fusion élevés, ainsi qu'une valeur importante de sa viscosité par rapport à d'autres liquides similaires tels que l'ammoniac ou le méthanol. A titre d'exemple, les valeurs de viscosité respectives de ces deux liquides à température ambiante (20°C) sont $2,20\cdot 10^{-4}$ et $5,98\cdot 10^{-4}$ Pa.s, celle de l'eau étant de $1,00\cdot 10^{-3}$ Pa.s. On comprend bien que l'eau est un milieu cohésif. Par ailleurs, l'eau à l'état liquide est qualifiée de liquide « associé » [Debenedetti03, Teixeira01] en raison de l'ordre que lui confèrent ces liaisons hydrogène.

Pour résumer, les caractéristiques géométriques et électroniques de l'eau induisent deux propriétés importantes :

- D'abord, l'eau a un moment dipolaire qui résulte de la distribution des charges représentée schématiquement par la présence d'une charge ponctuelle positive sur chaque atome d'hydrogène et deux charges ponctuelles négatives dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule.
- D'autre part, la présence de deux orbitales libres sur l'oxygène et la polarité des liaisons OH expliquent, par le biais de liaisons hydrogènes, cette structure tétraédrique qui permet la liaison de plusieurs molécules entre elles.

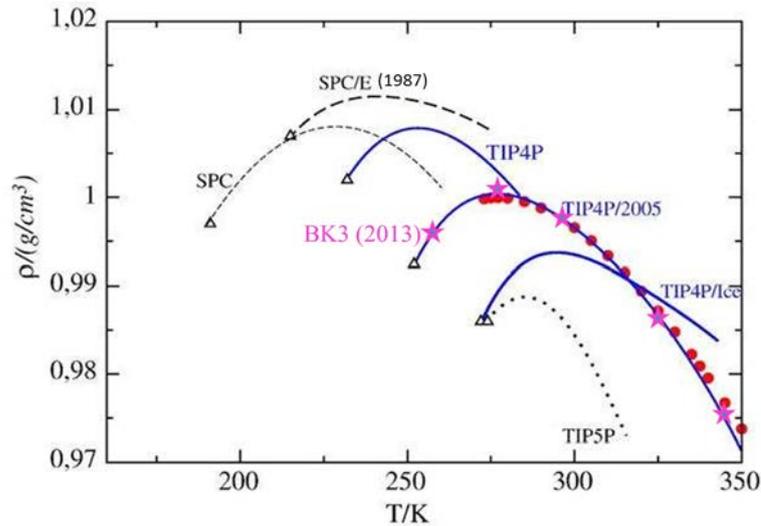


FIGURE 2.9 – Courbes $(T-\rho)$ des modèles empiriques les plus populaires dans la littérature, à P_{atm} . Cette figure est extraite de la Ref. [Guillot02]. Nous y avons ajouté la courbe $(T-\rho)$ du modèle BK3 [Kiss13] représentée par les étoiles roses. Les données issues de l'expérience sont représentées par les cercles rouges.

2.4.2 Principaux modèles de potentiels empiriques de la littérature

Compte tenu de la structure particulière de la molécule d'eau évoquée précédemment, décrire les interactions dans l'eau de façon réaliste n'est donc pas trivial et cela explique pourquoi il existe de très nombreux modèles [Guillot02]. Si certains sont basés sur des calculs quantiques, la plupart sont empiriques. La raison principale qui explique que la modélisation de l'eau se fasse généralement avec des potentiels empiriques est liée à la simplicité des expressions qui décrivent alors l'énergie du système. D'autre part, comme il a été dit dans la section 2.2, l'avantage de ce type de potentiels est qu'il permet de simuler de grands systèmes sur de longues périodes.

Dans la littérature, on rencontre une grande variété de potentiels et, si une telle variété existe, c'est parce qu'aucun n'est capable de reproduire parfaitement l'intégralité des propriétés de la molécule d'eau dans tout le diagramme de phases. Un modèle qui reproduit bien une propriété de l'eau, par exemple sa viscosité, n'est pas forcément bon pour modéliser les autres propriétés comme les propriétés vibrationnelles ou les changements de phases. Ainsi, un modèle peut être réaliste seulement sur un domaine restreint du diagramme de phases, au point parfois de ne pas rendre compte de l'existence de certaines phases hors de ce domaine. De plus, la plupart des descriptions de la molécule d'eau utilisent des caractéristiques géométriques différentes des réelles.

Une récente étude fait état de 46 modèles empiriques différents [Guillot02]. Sur la Fig. 2.9, les courbes $(T-\rho)$ obtenues à pression atmosphérique pour les modèles de potentiels les plus populaires sont représentées. Parmi ces courbes figurent celles des deux modèles qui seront présentés et utilisés dans la suite : SPC/E [Berendsen87] et BK3 [Kiss13].

Pour regrouper tous ces modèles, diverses classifications existent en fonction du nombre de points employés pour définir le modèle (sites), de la rigidité ou de la flexibilité de leur structure,

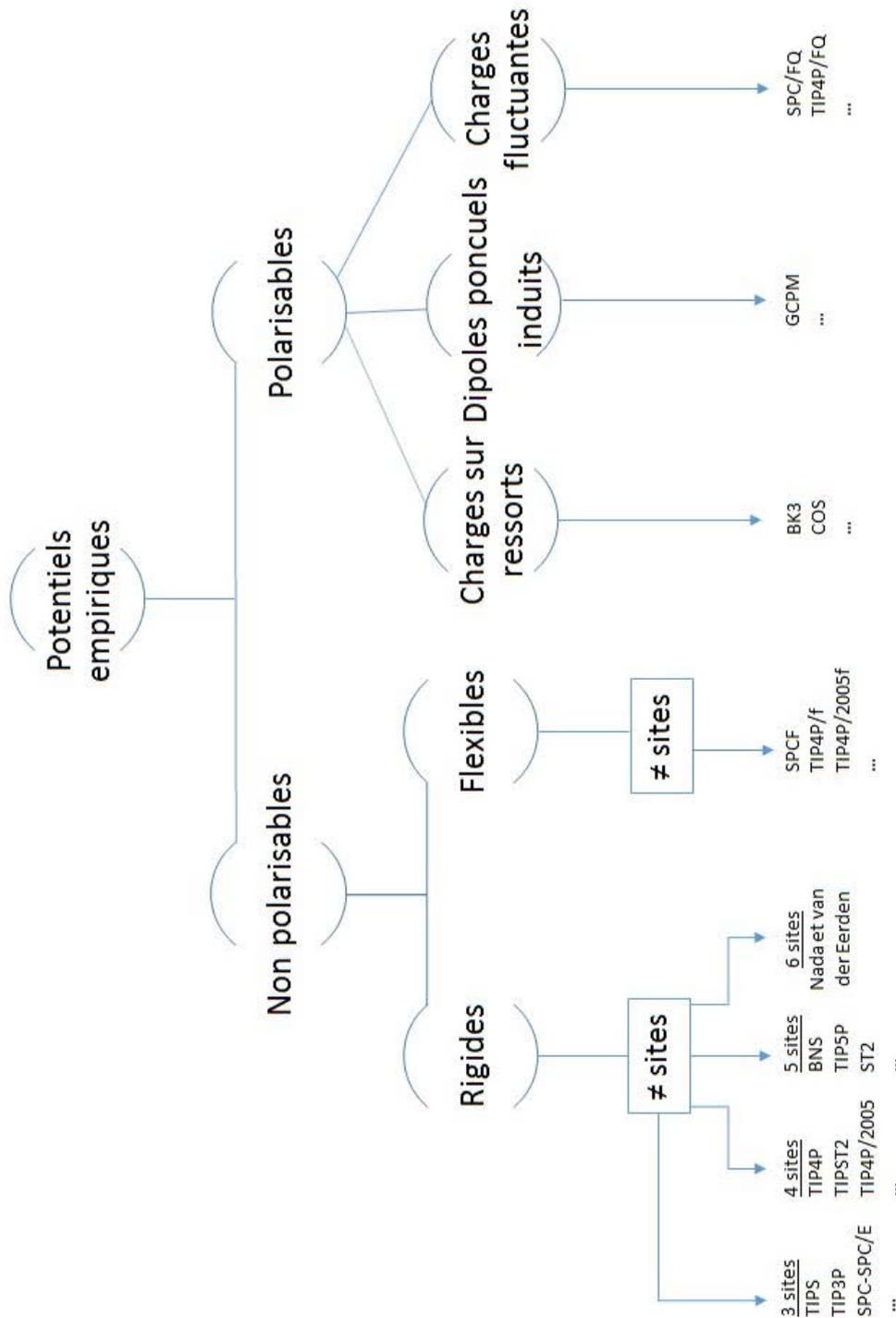


FIGURE 2.10 – Schéma représentant la classification des modèles.

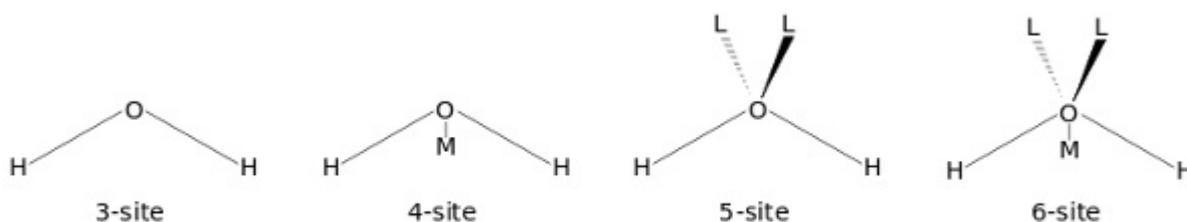


FIGURE 2.11 – Représentation des différents types de modèles. Les charges partielles sont localisées sur les sites. Cette figure est extraite de [Web6].

de leur polarisabilité prise en compte ou non. Une première classification de ces modèles s'établit sur le fait qu'ils soient polarisables ou non (voir fig. 2.10). Si tel est le cas, ce type de modèle peut rendre compte des fluctuations du moment dipolaire. Le modèle ajuste ses charges partielles en fonction de son environnement. En cela, les calculs deviennent vite très longs.

On peut ensuite affiner à un niveau supplémentaire en distinguant les modèles rigides des flexibles. Dans le cas des modèles rigides, la forme de la molécule est figée : angles et longueurs des liaisons sont fixes au cours du temps. Le calcul des interactions de paires est ainsi affranchi des interactions intramoléculaires, permettant une diminution du temps de calcul. Puisqu'il ne sera pas question dans la suite d'étudier les vibrations intramoléculaires des liaisons, nous laisserons les modèles flexibles de côté au profit des rigides.

Enfin, que ce soit pour les modèles rigides ou flexibles, on peut les classer en fonction du nombre de sites qui les caractérisent. Ces potentiels comportent entre 3 et 6 sites. Succinctement, dans le modèle à 3 sites, une charge ponctuelle q est assignée à chaque atome de la molécule d'eau. Ce type de modèles reste très populaire en simulation de DM car il est simple et efficace. Le principe du modèle à 4 sites est que la charge négative repose sur un atome fictif M au lieu d'être confondue avec l'atome d'oxygène. Cela améliore la distribution électrostatique autour de la molécule d'eau. Les modèles à 5 sites situent la charge négative sur des atomes fictifs (notés L) représentant les doublets non liants de l'atome d'oxygène. Le modèle à 6 sites combine tous les sites des modèles à 4 et 5 sites. Mentionnons encore que tous les potentiels incluent un terme d'interaction intermoléculaire pris en compte entre atomes d'oxygène, représenté par le biais du potentiel de LJ. La forme générale du potentiel est donnée dans l'Eq. 1.19 du précédent chapitre.

Comme il l'a été dit dans la section 2.1.2, un modèle doit, en général, satisfaire à deux aspects pour être considéré comme « bon » : il doit être transférable, c'est-à-dire utilisable pour un large ensemble de propriétés et une large gamme de conditions thermodynamiques, et simple pour que le temps de calcul ne soit pas exagérément long. Le réalisme du calcul augmente avec la complexité du modèle de potentiel. La complexité augmente avec le nombre de sites, de charges ponctuelles, et avec l'éventuelle fluctuation des dipôles qui doivent être traités dans le calcul des interactions.

Dans la suite, nous recensons, en les distinguant par leur nombre de sites (Fig. 2.11), les modèles de potentiels intermoléculaires qui ont été les plus utilisés ces dernières années. La principale différence entre les modèles à trois, quatre, cinq et six sites est la manière dont les charges partielles sont réparties dans la molécule [Vega11]. Nous porterons une attention particulière aux

modèles polarisables.

• Modèles à 3 sites

Au début des années quatre-vingt-dix, le modèle TIPS (potentiel intermoléculaire transférable) a été développé par Jorgensen [Jorgensen81]. Au cours de la même période, Berendsen et ses collègues [Berendsen81] ont présenté le modèle de charges ponctuelles simples (SPC). Dans les deux modèles, les charges partielles sont situées sur trois sites : la charge négative est située sur l'atome d'oxygène et une charge positive sur chaque atome d'hydrogène. La principale différence entre ces deux modèles est que TIPS utilise la géométrie de la molécule déterminée expérimentalement tandis que SPC emploie l'angle tétraédrique avec une longueur de liaison intramoléculaire OH égale à 1 Å. Le potentiel TIP3P dérive de TIPS. Les valeurs des paramètres Lennard-Jones et des charges partielles sont légèrement différentes [Jorgensen82] et ont été obtenues de manière à reproduire l'enthalpie de vaporisation et la densité de l'eau liquide sous conditions ambiantes.

Une amélioration par rapport au modèle SPC est SPC/E introduit par Berendsen *et al.* en 1987 [Berendsen87]. SPC/E a la même géométrie de liaison que SPC, mais un terme correctif est introduit dans l'énergie pour prendre en compte la polarisation moyenne des molécules. Cela a pour conséquence d'améliorer l'accord avec l'expérience des fonctions de distribution radiale et des coefficients de diffusion.

• Modèles à 4 sites

Le modèle de l'eau à quatre sites le plus célèbre est TIP4P, proposé par Jorgensen *et al.* [Jorgensen83]. Sa principale caractéristique est que le site portant la charge négative (habituellement appelé le site *M*, charge fictive) n'est pas situé à la position de l'oxygène mais sur la bissectrice H-O-H, à une distance de 0,15 Å de l'oxygène. En 1933, Bernal et Fowler [Bernal33] ont été les premiers à construire un modèle utilisant cet artifice (modèle BF). Les paramètres du potentiel TIP4P sont déterminés de manière à reproduire l'enthalpie de vaporisation et la densité de l'eau liquide à température ambiante [Jorgensen83], contrairement à ceux du modèle BF qui ne permettent pas de bien reproduire ces propriétés macroscopiques. Une amélioration de TIP4P a récemment été introduite par Abascal et Vega [Abascal05]. Grâce à des calculs d'énergie libre, ces auteurs ont obtenu les diagrammes de phases des modèles TIP4P et SPC/E. Ils ont constaté que celui de TIP4P fournissait une description plus réaliste du diagramme de phases de l'eau par rapport à SPC/E. Toutefois, ces deux modèles donnent des points de fusion trop faibles [Vega05]. Afin d'améliorer le modèle TIP4P, ils ont proposé une nouvelle version modifiée appelée TIP4P/2005. Ce modèle a la même géométrie de liaison et la même répartition de charge que TIP4P (même si la distance entre le site *M* et l'atome d'oxygène est légèrement modifiée). Des propriétés spécifiques ont été ciblées pour déterminer les paramètres de ces potentiels telles que la densité de l'eau liquide à pression ambiante, la température de fusion de la glace hexagonale (I_h) et une description satisfaisante de la région complexe du diagramme de phases impliquant différents polymorphes de la glace [Vega09].

- **Modèles à 5 sites**

En 2000, Mahoney et Jorgensen ont proposé le modèle TIP5P [Mahoney00]. Ce modèle peut être considéré comme le descendant du célèbre modèle ST2 de Rahman et Stillinger [Rahman72]. L'introduction de deux sites supplémentaires par rapport à TIP3P tient compte de la présence des deux paires isolées d'électrons sur l'atome d'oxygène [Vega11]. Les paramètres du modèle ont été fixés afin de reproduire l'enthalpie de vaporisation de l'eau, la température à la densité maximale de l'eau liquide, la constante diélectrique et le coefficient de diffusion. La géométrie de la molécule d'eau dans TIP5P est choisie à partir de celle en phase gazeuse et cette caractéristique la distingue de ST2. De plus, dans le cas de ST2, l'intensité des interactions coulombiennes est modulée à courte distance.

- **Modèles polarisables**

La molécule d'eau possède un moment dipolaire électrique élevé, supposé constant dans les modèles non polarisables que nous avons présentés précédemment. En réalité, les molécules sont exposées à des champs électriques différents et localement variés. En raison de la polarisabilité moléculaire, tout moment dipolaire fixe représentera donc une approximation médiocre. C'est pourquoi un certain nombre de modèles d'eau polarisables ont vu le jour au cours des dernières décennies.

D'après la classification de Schropp et Tavan [Schropp08], ces modèles appartiennent à trois groupes différents. La première classe couvre les modèles dits à charges sur ressorts (Charge-On-Springs 'COS') [Yu03, Yu04, Kunz09]. Cela consiste à placer, par exemple, une charge positive à la position de l'atome d'oxygène tout en attachant une charge négative (vue comme une charge fictive) à cette position par un potentiel harmonique (modélisant le ressort). L'allongement du ressort dépend du champ électrique local faisant varier la position de la charge fictive. Ainsi, le dipôle induit varie linéairement avec le champ électrique et la polarisabilité est isotrope. Les modèles de la deuxième classe utilisent des dipôles ponctuels induits avec des polarisations isotropes. Ces modèles sont équivalents aux modèles COS, mais moins populaires car les codes de dynamique moléculaire traitent plus facilement les charges ponctuelles que les dipôles ponctuels. La troisième classe contient des modèles basés sur l'approche de charge flottante (FQ). Dans FQ, les valeurs des charges partielles dépendent du potentiel électrostatique sur les sites des charges. Pour plus de détails sur ces modèles, on pourra se référer à l'article de Schropp et Tavan [Schropp08]. Le modèle BK3 que nous avons utilisé dans cette étude et sur lequel nous allons revenir plus en détails est de type COS, avec une seule charge sur ressort par site se déplaçant sous l'effet du champ électrique.

Comme nous l'avons vu plus haut, la grande majorité des modèles en DM traite la polarisation de manière implicite en utilisant des charges effectives. Le fait de simplifier les modèles en négligeant la polarisabilité pourrait expliquer qu'aucun potentiel non polarisable existant n'est capable à ce jour de prédire de façon réaliste l'intégralité des propriétés de l'eau dans les phases solides, liquides ou gazeuses, ou à l'interface entre ces différentes phases. De plus, l'environnement local instantané change selon les molécules et, avec lui, le champ électrique local. Ainsi, la structure de la molécule (angle et longueurs des liaisons, distribution des charges) fluctue et, avec elle, le moment dipolaire de la molécule. La nécessité d'introduire l'effet de polarisabilité

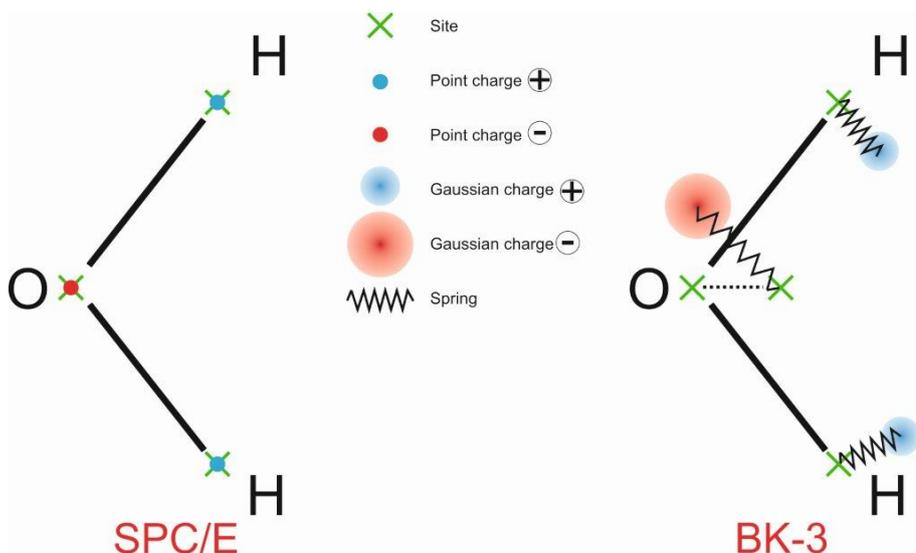


FIGURE 2.12 – Représentation schématique des modèles SPC/E et BK3.

est donc une question légitime [Yu05]. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer le manque de développement de ce type de modèles observé jusqu'à présent. D'abord, la complexité du calcul augmente le temps de calcul. La puissance de calcul disponible permet aujourd'hui de faire de très longues simulations qui n'étaient pas possibles jusqu'alors.¹¹ D'autre part, rajouter l'effet de polarisabilité augmente notablement le niveau de détails de la description. Pour certaines propriétés, la fluctuation de la distribution de charge joue un rôle négligeable et l'addition de cet effet n'a alors aucun impact. Mais pour d'autres comme le facteur de structure dynamique ou les propriétés diélectriques, il est évident que sa prise en compte aura une incidence sur le résultat.

Dans ce travail, nous avons évalué l'influence de la polarisabilité sur les grandeurs qui nous intéressent, à savoir la viscosité et la diffusion. Par ailleurs, comme il a été mentionné plus haut, ce travail s'insère dans un projet plus vaste de collaboration où le facteur de structure dynamique est étudié. En effet, cette propriété pourrait être très sensible à l'introduction de termes explicites de polarisation. Afin de mesurer son influence, notre étude est basée sur l'utilisation de deux potentiels empiriques, les modèles SPC/E [Berendsen87] et BK3 [Kiss13]. Ils sont tous deux rigides mais l'un est polarisable (BK3), l'autre non (SPC/E). Par ailleurs, BK3 prend en compte 4 sites quand SPC/E n'en fait intervenir que 3. Nous détaillerons ces deux potentiels utilisés dans la section suivante.

2.4.3 Modèles SPC/E et BK3

Dans les sous-sections précédentes, il a été vu que l'eau est un liquide certes commun mais avec des propriétés très particulières. C'est à cause de ces caractéristiques inhabituelles qu'il est

11. A titre d'exemple, [Gunsteren90] montraient que l'augmentation de l'utilisation de calcul en chimie et en physique était reliée à la croissance de la puissance de calcul. En 1990, ils prévoyaient une vitesse maximale de calcul d'environ 10^{11} téraflop alors que ce seuil était déjà dépassé en 1997 par le superordinateur américain *ASCI Red*. De nos jours, un superordinateur de nationalité chinoise, le Sunway TaihuLight, franchit pour la première fois sur notre planète la barre des 100 petaflops.

difficile de modéliser l'eau et c'est pourquoi une grande variété de modèles existe. Dans ce travail, nous avons fait le choix d'utiliser deux modèles bien différents, excepté le fait qu'ils soient rigides tous les deux : l'un est un modèle à 3 sites non polarisable (SPC/E), l'autre est un modèle à 4 sites polarisable (BK3) (voir fig. 2.12).

• **Modèle SPC/E**

Le premier modèle considéré dans ce travail est le modèle SPC/E [Berendsen87]. Celui-ci est très populaire car très simple à programmer et fournit une description satisfaisante des propriétés de l'eau liquide. C'est un modèle rigide. Cependant, plutôt que d'utiliser la géométrie expérimentale de la molécule d'eau en phase gazeuse, la longueur et l'angle de liaison de SPC/E prennent deux valeurs différentes : la longueur de liaison du modèle vaut 1 Å (au lieu de 0,9578 Å pour une molécule isolée) et l'angle vaut 109,51° (au lieu de 105,46°). Par ailleurs, le moment dipolaire permanent de la molécule est décrit au moyen de trois charges partielles ($q_O < 0$ et 2 fois $q_H > 0$), localisées sur les atomes de la molécule. Cela en fait un modèle à 3 sites non polarisable car le moment dipolaire ne fluctue pas. Enfin, l'interaction à courte distance issue du recouvrement des nuages électroniques conduit à l'apparition de dipôles induits. Elle est modélisée par le potentiel de LJ centré sur l'atome d'oxygène.

Ce modèle comporte donc six paramètres (résumés sur la Fig. 2.13). Il se différencie des autres modèles non polarisables par la manière dont ses paramètres ont été calculés. Ceux-ci sont, comme beaucoup d'autres modèles, obtenus afin que les valeurs expérimentales de la densité du liquide à pression et température ambiantes soient reproduites au mieux. Mais, en plus de cela, les paramètres SPC/E ont été obtenus de telle façon qu'on retrouve la valeur expérimentale de l'enthalpie de vaporisation quand une correction correspondant au travail de création des dipôles induits est ajoutée à l'énergie. Ce terme correctif prend en compte le fait que le moment dipolaire de la molécule est différent dans le gaz et dans la phase liquide. Un modèle non polarisable ne peut pas prendre en compte cet aspect sans ce type de correction. Pour ce faire, on ajoute un terme de polarisation moyenne dans l'énergie potentielle :

$$E_{pol} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{(\mu - \mu^0)^2}{\alpha_i} \quad (2.36)$$

où l'indice i se rapporte à la molécule i , μ vaut 2,35 D et correspond au moment dipolaire du modèle, μ^0 est la valeur du dipôle d'une molécule d'eau isolée¹² égale à 1,85 D d'après l'expérience, et α_i est la constante de polarisabilité (valant $1,608 \cdot 10^{-40}$ F.m). Le fait d'attribuer des charges q_O et q_H à chaque atome induit une interaction électrostatique. Cette dernière est décrite par un terme d'énergie potentielle :

$$U = \sum_{i,j,a_i,b_j} U_{a_i b_j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} \frac{q_{a_i} q_{b_j}}{r_{a_i b_j}}, \quad (2.37)$$

où les indices i et j se rapportent à la molécule et a et b aux charges dans chaque molécule. $q_{a_i} q_{b_j}$, $r_{a_i b_j}$ et ϵ_0 correspondent respectivement aux charges électriques, à la distance entre ces charges et à la constante diélectrique. Elle domine à longue distance et est décrite par les sommes de Ladd

12. A la différence des différents systèmes métalliques, ici on travaille dans le système d'unité international. Dans les unités SI, 1 D = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ C.m

[Ladd78]. En effet, les modèles de potentiels employés mettant en jeu des charges ponctuelles, l'interaction électrostatique ne peut plus être tronquée simplement par un rayon de coupure. La sommation de Ladd (Refs. [Ladd77, Ladd78]) est effectuée intégralement dans l'espace direct, à la différence de la sommation d'Ewald qui marie espaces direct et réciproque.

L'énergie d'interaction entre une charge i et la charge j , ainsi que toutes ses répliques, s'écrit :

$$U_{ij} = \frac{q_{a_i} q_{b_j}}{4\pi\epsilon_0 r_{a_i b_j}} + \frac{q_{a_i} q_{b_j}}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}}^{\infty} \frac{1}{|\mathbf{r}_{a_i b_j} + L\mathbf{n}|} \quad (2.38)$$

avec $\mathbf{r}_{a_i b_j} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$. Le premier terme correspond à l'interaction entre i et l'image minimum de j . La somme sur des vecteurs $\mathbf{n} = n_x\mathbf{i} + n_y\mathbf{j} + n_z\mathbf{k}$ non nuls incorpore toutes les images périodiques de j . Puisque

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_{a_i b_j} + L\mathbf{n}|} = [(x + L.n_x)^2 + (y + L.n_y)^2 + (z + L.n_z)^2]^{-1/2} \quad (2.39)$$

on peut, par un développement en série, le récrire sous la forme :

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_{a_i b_j} + L\mathbf{n}|} \simeq T_{0,ij} + T_{2,ij} + T_{4,ij} + T_{6,ij} + T_{8,ij} + T_{10,ij} + \dots \quad (2.40)$$

où les termes $T_{2n,ij}$ sont des fonctions de x, y, z, L et r_{ij} . Leurs expressions sont données dans la Ref. [Dehez05].

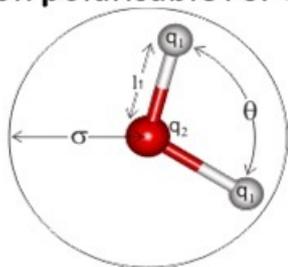
• Modèle BK3

Le précédent modèle est largement utilisé mais une des manières permettant d'améliorer est d'introduire l'effet de polarisabilité. Récemment, un nouveau modèle polarisable a été développé : le modèle BK3 [Kiss13]. Nous l'utiliserons dans ce travail afin d'évaluer l'éventuel intérêt de prendre en compte cette fluctuation de polarisation dans le calcul de la viscosité. Précisons que ce potentiel a déjà été validé sur une grande variété de propriétés [Kiss14]. Contrairement aux autres modèles polarisables (Gaussian Charge polarizable 'GCP' [Paricaud05], COS [Yu03, Yu04, Kunz09], ...) qui ne donnent d'excellentes prédictions que lorsque la densité est proche de la phase gazeuse, BK3 est apparu également capable de simuler de façon réaliste les propriétés de l'eau liquide, que ce soit sous conditions ambiantes ou, dans une moindre mesure, sous haute pression.

Détaillons maintenant les caractéristiques techniques de ce modèle empirique. D'abord, la géométrie de la molécule est choisie de façon à ce qu'elle soit proche de celle dans la phase dense (angles entre liaison : $104,52^\circ$, longueur de liaison OH : $0,957 \text{ \AA}$) plutôt que de la phase gazeuse traditionnellement utilisée (longueur de la liaison OH : $0,9578 \text{ \AA}$). Par ailleurs, le caractère flexible de la liaison n'est pas pris en compte car, d'après Tironi *et al.* [Tironi96], cet effet n'apporte pas d'amélioration significative en comparaison des complications techniques qu'il introduit. Cela explique que les auteurs du modèle BK3 ont choisi de le définir comme rigide.

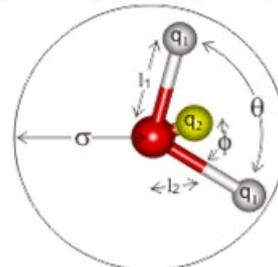
Ensuite, ils ont choisi une structure à 4 sites (de type TIP4P [Jorgensen83]) car, parmi tous les types de modèles existants (à 3, 4 ou 5 sites), cet arrangement apparaît être le plus réaliste. En effet, les modèles à 3 sites (TIP3P [Jorgensen83], SPC [Berendsen81]) conduisent à des

Non polarisable : SPC/E = 3 sites



r_{OH} (Å)	1.0
θ_{HOH} (deg)	109.47
ϵ (kcal.mol ⁻¹)	0.1555
σ (Å)	3.1663
q_O (e)	-0.8476
q_H (e)	0.4238

Polarisable model : BK3 = 4 sites



r_{OH} (Å)	0.975
r_{OM} (Å)	0.2661
θ_{HOH} (deg)	104.52
A (kJ.mol ⁻¹)	322000
B (Å ⁻¹)	3.56
C (kJ.Å ⁶ .mol ⁻¹)	3320
σ_M (Å)	0.71
σ_H (Å)	0.40
q_M (e)	-1.168
q_H (e)	0.584
α (Å ³)	1.44
α_M	0.5α
α_H	0.25α

Interaction

=

Geometry

+

Attraction-repulsion

+

Electrostatic

+

Polarization

FIGURE 2.13 – Paramètres des modèles SPC/E et BK3. q_1 , q_2 et l_1 dans le schéma du modèle SPC/E correspondent respectivement à q_H , q_O et r_{OH} dans le tableau de paramètres SPC/E. De la même manière, q_1 , q_2 , l_1 , l_2 et σ dans le schéma du modèle BK3 correspondent respectivement à q_H , q_M , r_{OH} , r_{OM} et B dans le tableau de paramètres BK3.

arrangements de tétramères stables dans le plan en contradiction avec la situation expérimentale, alors qu'un modèle à 5 sites (TIP5P [Mahoney00]) ne prédit pas certaines phases de la glace. A contrario, les modèles à 4 sites ne présentent pas ces défauts. Ces 4 sites sont composés des trois atomes de la molécule et d'une position fictive M située sur l'axe de la molécule, entre les deux liaisons.

Pour ce qui est de la répartition des charges, pour la molécule isolée, les trois charges partielles sont placées de manière à ce que le centre de la charge négative se trouve en M et que le centre de chaque charge positive soit localisé sur chaque atome d'hydrogène. L'atome d'oxygène ne porte pas de charge partielle. Ces charges sont sans masse. D'autre part, ces charges partielles ne sont plus ponctuelles comme c'est le cas dans la quasi-totalité des modèles existants, mais gaussiennes. L'expression des forces d'interaction entre deux charges gaussiennes est analytique et l'énergie d'interaction coulombienne entre ces charges s'écrit :

$$U_{qq} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \sum_{a,b} \frac{q_{ai}q_{bj}}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj}|} \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj}|}{\sqrt{2(\sigma_{ai}^2 + \sigma_{bj}^2)}} \right), \quad (2.41)$$

avec erf , q_{ai} , σ_{ai} et r_{ai} correspondent respectivement à la fonction erreur, la charge a appartenant à la molécule i , sa largeur de distribution et sa position. Remplacer des charges ponctuelles par des charges gaussiennes a un coût puisque le temps de calcul est rallongé, mais cela accroît le réalisme de la description du potentiel électrostatique autour de la molécule. Par ailleurs, cela amène davantage de stabilité numérique. En effet, lorsque deux charges se rapprochent, cette expression tend vers une constante¹³ au lieu de diverger comme cela pourrait se produire avec l'expression de l'énergie d'interaction coulombienne de deux charges ponctuelles ($\propto 1/r$). Bien-sûr, quand σ tend vers 0, on retrouve la relation usuelle de l'interaction de Coulomb entre deux charges ponctuelles. Les caractéristiques de ces charges (valeurs, étendues) et leurs positions au repos ont été ajustées de manière à reproduire le moment dipolaire permanent de la molécule isolée (1,855 D) et son tenseur quadrupolaire expérimental.

Comme pour les autres modèles, il faut encore tenir compte de l'interaction à courte portée issue du recouvrement des nuages électroniques. A la différence de SPC/E, les auteurs ont préféré utiliser le potentiel de Buckingham qui est une variante du modèle de Lennard-Jones. Le terme en r^{-12} n'a pas vraiment de justification théorique et il s'explique simplement par le fait qu'il est numériquement peu coûteux en temps de calcul (facteur non négligeable à prendre en compte il y a quelques décennies), mais le remplacer par une exponentielle donne une meilleure description de la forte répulsion entre atomes due au recouvrement des nuages électroniques. Ainsi, cette interaction est modélisée par un potentiel de Buckingham ç un site par molécule (l'atome d'oxygène) selon l'expression suivante :

$$U_{ne} = \sum_{i,j > i}^N [A \exp(-Br_{oi,oj}) - C/r_{oi,oj}^6]. \quad (2.42)$$

avec A , B et C , des paramètres empiriques.

Quant à la polarisabilité du modèle qui doit permettre de tenir compte des fluctuations de polarisation en fonction de l'environnement local de la molécule, les auteurs ont préféré utiliser un

13. Le développement en série s'écrit comme : $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(z - \frac{z^2}{3} + \frac{z^5}{10} - \dots \right)$, et $\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(z)}{z} = \text{Cste}$.

modèle de charge sur ressort plutôt que celui du dipôle ponctuel polarisable car le traitement de ce dernier apparaît fastidieux. Ainsi, chaque charge est reliée à son site de repos par un ressort de raideur k_s . Sous l'action d'un champ électrique extérieur \mathbf{E} , la charge se déplace tout en restant reliée à son site, ce qui permet de faire fluctuer le moment dipolaire instantané de la molécule. Ainsi, le moment dipolaire induit est

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} = q\mathbf{l}$$

avec \mathbf{l} , le déplacement de la charge. A l'équilibre, on a :

$$k_s l = qE$$

de sorte que

$$k_s = \frac{q^2}{\alpha}.$$

Les auteurs ont choisi de répartir la polarisabilité totale de la molécule $\alpha = 1,44 \text{ \AA}^3$ entre les sites de la manière suivante : $\alpha/2$ pour le site M et $\alpha/4$ pour chaque site H . Il est à noter que les charges peuvent se déplacer dans les 3 directions de l'espace ce qui permet de restituer une polarisabilité isotrope de la molécule. Il va de soi que l'utilisation d'un potentiel polarisable nécessite la détermination, à chaque pas de temps, du nouvel état de polarisation de chaque molécule, c'est-à-dire de la position non seulement des atomes, mais aussi des charges. Cela s'opère de façon auto-cohérente à chaque pas de temps, en bouclant sur la détermination du champ électrique en fonction des positions des charges et ce, jusqu'à convergence vers une situation d'équilibre des charges dans le champ qu'elles créent.

Comme pour SPC/E, les interactions à longue portée seront prises en compte par la méthode des sommes de Ladd.

Tous ces paramètres (voir Fig. 2.13) ont été ajustés de manière à reproduire la densité de l'eau liquide sous conditions ambiantes, ainsi que celle de la glace hexagonale, la constante diélectrique et le minimum d'énergie du dimère.

Pour résumer, la description des interactions dans l'eau nécessite la prise en compte de la géométrie de la molécule, ainsi que sa répartition de charge particulière qui se traduit par l'existence d'un moment dipolaire permanent. De nombreux modèles existent dans la littérature avec des niveaux de complexité et des qualités variables. Nous utiliserons le potentiel polarisable BK3, récemment proposé, et nous comparerons ses résultats à ceux obtenus à partir du modèle non polarisable SPC/E afin de juger de la pertinence de prendre en compte la polarisabilité de la molécule.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé l'ingrédient sans doute essentiel de nos simulations pour chacun des systèmes étudiés : le modèle d'interaction. En effet, leurs détails conditionnent le comportement des systèmes tant à l'échelle microscopique que macroscopique.

Pour les métaux alcalins liquides, nous utilisons le formalisme des pseudopotentiels écrantés dans la cadre de l'approche en perturbations pour obtenir un potentiel effectif. Particularité des

métaux, celui-ci dépend de la densité. Pour notre étude, nous avons retenu le modèle de potentiel de Fiolhais. Ce formalisme s'étend aisément aux alliages métalliques binaires et nous l'emploierons pour l'alliage K-Cs. Cependant, pour des alliages à ordre chimique marqué comme Li-Bi, nous avons préféré un jeu de potentiels issu d'une démarche multi-échelle ajustée sur la simulation ab-initio. L'ordre chimique étant un paramètre important conditionnant non seulement le diagramme de phases du mélange, mais sans doute aussi ses propriétés telles que la viscosité, il nous est apparu opportun de considérer un fluide modèle de Lennard-Jones dont les caractères asymétriques et non-additifs pourront être variés systématiquement.

Enfin, pour l'eau dont la principale caractéristique est l'existence d'un moment dipolaire permanent, après une revue des modèles disponibles dans la littérature, nous avons présenté un modèle non-polarisable (SPC/E) et un modèle polarisable (BK3). Leur comparaison permettra d'étudier l'influence de la polarisabilité du modèle d'interactions.

Chapitre 3

Résultats

Après avoir exposé au Chapitre 1 les motivations de ce travail et les modalités de détermination de la viscosité, puis, au Chapitre 2, les spécificités des systèmes auxquels nous nous intéressons, notamment quant à la description des interactions, nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus. Une première partie traitera des métaux alcalins purs. Nous proposerons notamment une expression universelle pour décrire leur viscosité sur une vaste plage de leur diagramme de phases, notamment à haute pression. Puis, nous exposerons nos résultats pour les mélanges binaires dans une seconde partie. Après une étude systématique à l'aide de mélanges de fluides de Lennard-Jones qui nous permettra d'étudier l'influence de l'asymétrie et de la non-additivité des interactions, nous nous pencherons sur deux alliages réels : K-Cs et Li-Bi. Enfin, la troisième partie présentera nos résultats préliminaires sur l'eau. Nous discuterons notamment de l'influence de la polarisabilité du modèle d'interactions sur les résultats de viscosité, ainsi que de l'influence de la pression.

3.1 Viscosité des corps purs à haute pression

Cette section est consacrée aux résultats obtenus pour les métaux alcalins liquides jusqu'à des pressions relativement élevées. Ils ont pour l'essentiel été publiés dans trois articles [Meyer16, Meyer17, Meyer17b]. Après un bref exposé de la problématique soulevée par ces systèmes, une première partie de l'étude sera consacrée au sodium. Elle permettra de proposer une expression de la viscosité de ce système en fonction de la température et de la densité. La deuxième partie traitera de toute la famille des alcalins et posera la question de l'universalité de comportement de leur viscosité. La validité de la relation de Stokes-Einstein sera examinée dans ces deux parties, d'abord dans le cas particulier du sodium, puis sous l'angle de l'universalité.

3.1.1 Problématique

La viscosité de cisaillement est une propriété importante mais reste très peu étudiée dans le cas de certains liquides purs tels que les métaux alcalins. Pourtant, l'utilisation des alcalins liquides pour diverses applications, qu'elles soient technologiques ou plus fondamentales, nécessite

de connaître cette propriété. Dans les systèmes de refroidissement, le caractère peu visqueux de ces éléments permet le pompage à travers des tubes, mais aussi l'échange de chaleur à moindre coût. La connaissance du comportement de la viscosité en fonction de la température est alors requise afin de pouvoir améliorer les procédés industriels. Dans le domaine de la géophysique, l'étude du degré de fluidité des métaux liquides [Adams15] contenus dans le noyau de la Terre permet de comprendre certains phénomènes physiques comme le magnétisme résultant de la convection des couches de notre planète [Berhanu07]. Les alcalins sont parfois considérés comme des fluides modèles de ces systèmes. Ceux-ci sont soumis à de très hautes pressions, de l'ordre de 350 GPa, et il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la pression sur leurs viscosités. Dans ce contexte, il apparaît indispensable de connaître le comportement de la viscosité en fonction des différentes variables d'états telles que la température, la pression ou la densité.

Malgré l'intérêt que peuvent avoir ces métaux, les études expérimentales portant sur leur degré de fluidité sont peu abondantes dans la littérature et datent pour la plupart des années 70. De plus, celles-ci sont limitées à des intervalles de température relativement restreints et n'ont été réalisées qu'à pression atmosphérique. Le comportement visqueux des alcalins fait donc partie des propriétés qui n'ont pas encore été étudiées au-delà des conditions habituelles de pression. En effet, une très haute réactivité chimique et une faible valeur de viscosité rendent les mesures difficiles et très imprécises, même à pression atmosphérique. Dans ce contexte, mesurer la viscosité de cisaillement des alcalins à très hautes pressions et/ou températures est impossible pour le moment. Pour certains systèmes comme Fe ou Fe-S, les techniques de mesures sont au point pour déterminer expérimentalement le degré de fluidité jusqu'à des pressions de 6,4 GPa [Kono15]. Cet exploit remarquable reste néanmoins très en dessous des pressions que l'on voudrait atteindre. Étant donnée la difficulté, voire l'impossibilité d'étudier expérimentalement les alcalins dans ces conditions, on a donc recours à la simulation numérique qui permet de prédire un grand nombre de propriétés sur un large intervalle d'états thermodynamiques.

Plus généralement, l'étude sous haute pression est devenue un thème très attractif ces dix dernières années, et plus particulièrement dans le cas des métaux alcalins qui subissent une série de transformations structurales [Degtyareva14, McBride13] à mesure que la pression augmente. Sous conditions ambiantes, les métaux alcalins sont considérés comme simples alors que l'application de pressions élevées induit des modifications dans la structure électronique. Étant donné ces changements, de nombreuses études sur les transformations structurales sous l'influence de la pression ont été faites, mais plus rarement pour d'autres propriétés physiques et aucune dans le cas de la viscosité de cisaillement. C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés à l'étude de la viscosité des alcalins sous haute pression.

3.1.2 Dépendance en température et en densité de la viscosité du sodium

Parmi les cinq alcalins, le sodium a un certain intérêt technologique. En effet, il est par exemple utilisé comme fluide caloporteur à l'intérieur de réacteurs nucléaires de nouvelle génération [Abram08, Sobolev11]. L'avantage est qu'il reste liquide jusqu'à 900°C à pression atmosphérique, contrairement à l'eau qui exige d'être maintenue à une pression de plusieurs centaines de bars pour éviter son évaporation au-dessus de 100°C. Dans ces systèmes, il est donc important de quantifier l'évolution de la viscosité du sodium par rapport à la température et par rapport à la pression et/ou à la densité. Néanmoins, avant de rentrer dans la discussion de ces résultats, nous calculerons d'abord la viscosité pour des états thermodynamiques correspondant aux ex-

périences disponibles, c'est-à-dire à pression ambiante, afin de confirmer la fiabilité des modèles d'interactions. Ces états sont proches de la coexistence liquide-gaz mais nous étendrons le travail à des plus hautes températures (jusqu'à 7 000 K) et densités (jusqu'à 2 000 kg.m⁻³). Une telle prospection du diagramme de phases, que nous présenterons en premier lieu, nous permettra de discuter les dépendances en température et en densité séparément. Dans le même temps, nous ferons une comparaison du comportement de ce métal avec un fluide modèle de Lennard-Jones où les interactions sont indépendantes de la densité. Une relation empirique de la viscosité sera proposée. Enfin, la validité de la relation de Stokes-Einstein sera discutée.

• Diagramme de phases du sodium

Comme il a été énoncé précédemment, le sodium subit des modifications structurales avec l'augmentation de la pression. Son diagramme de phases est donc très différent de celui que l'on rencontre et que l'on prend habituellement comme référence, à savoir celui de Lennard-Jones.

Le diagramme de phases du sodium est représenté dans le plan (ρ, T) sur la Fig. 3.1. Sur cette figure sont également indiqués les différents états étudiés dans ce travail, représentés par des points rouges, en fonction de la température T et de la densité ρ . Ces variables d'état sont plus commodes à utiliser dans le cadre des simulations de dynamique moléculaire. Néanmoins, les valeurs de pression ont été reportées sur la figure quand celles-ci sont connues. Ce diagramme de phases, comprenant les parties basses et hautes pressions, résulte de la compilation de données disponibles dans la littérature [Yamane08, Raty07, Golden67, Sobolev11] sur le sodium. Ces données ont été obtenues soit expérimentalement, soit par des méthodes de simulations *ab-initio*. Les phases solide, liquide ou gazeuse sont séparées par des traits pleins. Bien que la coexistence liquide-gaz soit bien déterminée et représentée sur cette figure, nous ne disposons pas d'informations sur les coexistences liquide-solide et solide-gaz. Ceci explique pourquoi les transitions correspondantes ne sont connues qu'approximativement.

Sur ce schéma, on peut constater que, lorsque la pression augmente, la phase solide du sodium subit une série de transitions structurales en passant d'une forme cubique centrée (BCC) à cubique faces centrées (FCC) aux environs d'une densité de 2 300 kg.m³. Si la pression augmente davantage, la température de fusion chute à partir de 1 000 K et 30 GPa et ce, jusqu'à environ 100 GPa comme prédit par les simulations [Neaton01] et confirmé expérimentalement [Hanfland02]. A plus hautes densités et pressions (non présentées sur la figure), la température de transition liquide-solide augmente de nouveau et le matériau subit d'autres transitions plus exotiques, mais ceci est en-dehors du cadre de notre étude.

Du côté basses densités du diagramme, le point critique de la coexistence liquide-gaz est situé à une densité $\rho_c = 230 \text{ kg.m}^3$ avec une pression $P_c = 256,46 \text{ bars}$ et une température $T_c = 2\,508 \text{ K}$. A pression atmosphérique, la densité à une température donnée est déterminée par l'expression de Lucas [Lucas84] :

$$\rho = 0,927 - 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot (T - T_m), \quad (3.1)$$

où $T_m = 371 \text{ K}$ est la température de fusion sous les conditions normales de pression. Le long de la courbe de coexistence, la densité à une température donnée peut être trouvée par la relation

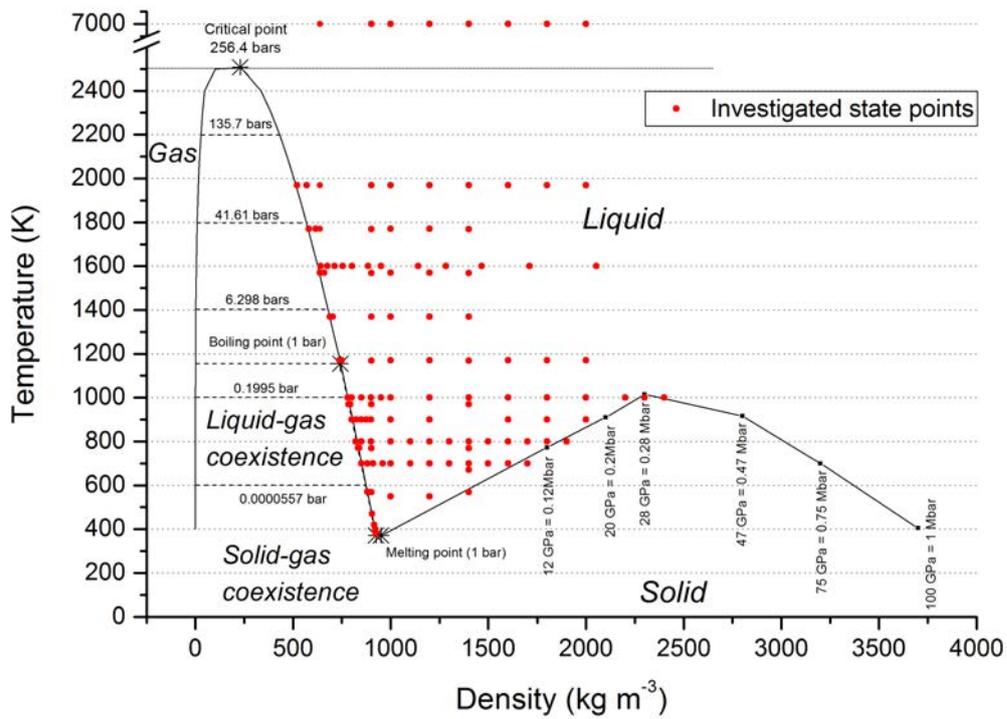


FIGURE 3.1 – diagramme de phases du sodium. Les points rouges correspondent aux états étudiés. Les lignes noires en trait plein délimitent les transitions entre deux phases différentes. Les pressions sont indiquées lorsqu'elles sont connues.

suivante de Shpilrain *et al.* (Réf. [Ohse85], chap. 6.3.3, p. 453), et valide jusqu'à 2 200 K :

$$\rho = \sum_{i=0}^m a_i \tau^i, \quad (3.2)$$

où ρ est la masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\tau = T/1000$ avec T la température (en K), et a_i sont des paramètres donnés dans la Réf. [Ohse85].

Pour résumer, la structure du sodium est très variable selon la densité / pression à laquelle on se place. Cela signifie que le potentiel utilisé pour nos simulations peut ne plus reproduire aussi fidèlement que dans la réalité, les interactions du matériau à partir d'une certaine densité. C'est ce qui conditionne la justesse de nos simulations et des propriétés calculées. Dans la partie suivante, nous vérifierons donc la fiabilité de notre potentiel, notamment dans la partie hautes pressions.

• Validation du potentiel de Fiolhais

L'utilisation d'un potentiel réaliste est l'une des principales conditions pour faire des simulations précises et permettre l'analyse des propriétés comme la viscosité de cisaillement. Dans cette partie, nous chercherons à montrer que les interactions sont décrites de manière réaliste. Nous décrirons d'abord les méthodes utilisées pour trouver la température de transition et vérifier la nature des états thermodynamiques étudiés. Enfin, nos résultats seront confrontés à ceux de la littérature.

Comme nous l'avons dit précédemment, les interactions atomiques ont été décrites dans cette étude par le potentiel de Fiolhais [Fiolhais96]. Celui-ci a été initialement développé pour l'état solide à pression ambiante et a prouvé sa capacité à décrire l'état liquide près de la coexistence liquide-gaz [Wax01, Wax07, Wax08, Wax13]. En allant vers les basses densités, nous savons que notre modèle d'interaction n'est plus valide à partir d'une certaine limite correspondant à la transition métal-non métal (M-NM). En effet, à environ deux fois la densité critique, il y a une augmentation progressive de la localisation des électrons, amenant à une agrégation des ions [Ross06]. Près ou en-dessous de la densité critique, tous les électrons de conduction sont alors localisés et il a été observé la présence de dimères. Par conséquent, proche de la transition M-NM, la distribution électronique n'est plus considérée comme un gaz d'électrons presque libres, ce qui implique que le formalisme d'écrantage auto-cohérent (et donc le potentiel effectif dérivé de Fiolhais) ne peut pas être utilisé en-dessous de $2\rho_c$. D'autre part, pour les hautes densités ou les hautes pressions, on ne peut pas affirmer a priori avec certitude que le potentiel est capable de rendre compte de ces changements. Habituellement, les métaux liquides sous très haute pression ont une distribution de densité d'électrons non uniforme, et même non sphérique autour des ions. Le recouvrement des atomes oblige les électrons périphériques à se positionner dans les interstices [Ma09, Ma08], ce qui ne permet plus d'appliquer l'écrantage auto-cohérent à hautes pressions. Néanmoins, on sait que, d'après Raty *et al.* [Raty07], la structure du sodium liquide reste comparable à un gaz d'électrons libre en-dessous du seuil d'environ 40 GPa. Au-delà de cette pression, le sodium n'a plus un comportement de type métallique.

Dans le but de tester la fiabilité de la description des interactions dans l'intervalle des hautes pressions, nous faisons appel à deux critères. A une densité proche du maximum de la courbe de

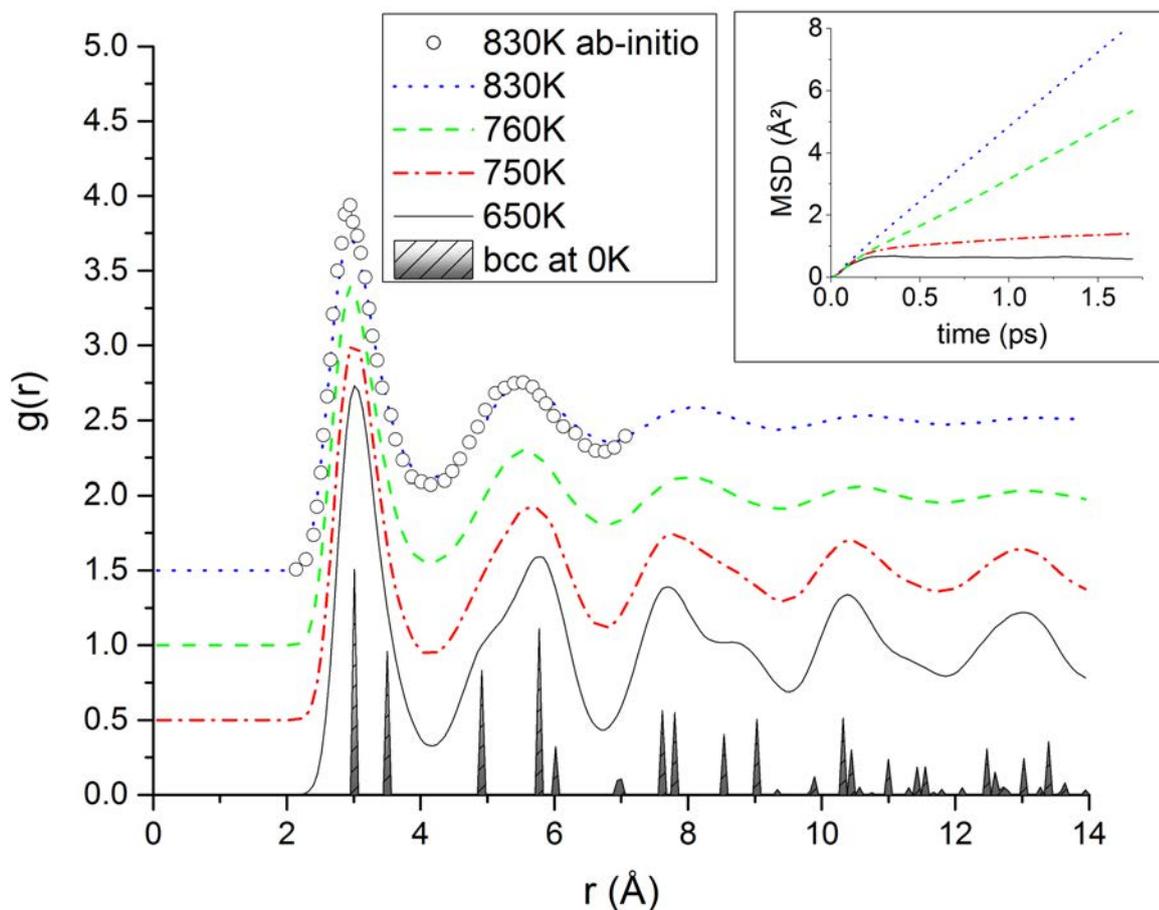


FIGURE 3.2 – Évolution de la fonction de distribution de paires, de la phase solide au liquide, à une densité de $1\,800\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Lignes : nos résultats avec le potentiel de Fiolhais ; cercles : résultats ab-initio de Yamane *et al.* [Yamane08]. Encart : déplacement quadratique moyen.

fusion, nous réalisons plusieurs simulations en partant d'une configuration d'un solide BCC. Nous augmentons graduellement la température le long d'une isochore correspondant à une densité de $1\,800\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, jusqu'à atteindre la fusion et ainsi détecter la température de transition. En considérant le déplacement quadratique moyen, il est alors possible de déterminer la température de fusion. Ensuite, nous comparons la fonction de distribution de paires, $g(r)$, obtenue avec notre modèle, à des résultats de simulations de dynamique moléculaire ab-initio (DMAI) trouvés dans la littérature ; ici la comparaison se fait avec les résultats de l'étude de Yamane *et al.* [Yamane08]. A chaque température, l'étape de thermalisation a duré 60 000 pas de temps et l'étape de production, 90 000. Sur la Fig. 3.2 est représentée la fonction de distribution de paire ainsi que le déplacement quadratique moyen en encart. Nous constatons que le température de fusion est comprise entre 750 et 760 K, en accord avec le diagramme de phases du sodium présenté précédemment. Par ailleurs, la comparaison à 830 K entre les $g(r)$ obtenus par DM et DMAI montre que la structure est bien décrite dans la phase liquide. D'après ces observations, nous pouvons donc considérer que le potentiel de Fiolhais est fiable, même à ces hautes pressions.

Nous en concluons que les interactions atomiques sont bien décrites au-dessus de la transition M-NM et au moins jusqu'à des densités de $1\,800\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les états thermodynamiques qui ont

été simulés afin d'en étudier la viscosité et qui seront analysés dans la suite font bien-sûr partie de cet intervalle du diagramme de phases. Après avoir vérifié que la description des interactions de notre modèle de potentiel était fiable pour toutes les simulations qui ont été réalisées, même à haute pression, nous ferons dans la suite une comparaison entre les valeurs de viscosité calculées et celles trouvées dans la littérature. De cette manière, nous pourrons valider la méthode de calcul de la viscosité avec Green-Kubo. Mais avant, nous allons détailler les paramètres utilisés dans nos simulations.

• Détails des simulations de DM

Il a été montré précédemment que le modèle d'interaction que nous employons est valide sur tout l'intervalle du diagramme de phases étudié. Nous précisons donc maintenant les différents paramètres utilisés dans nos simulations. Ces données resteront les mêmes dans le cas de l'étude des autres alcalins que nous verrons par la suite.

Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble statistique NVE , également appelé micro-canonique, qui consiste à garder constant le nombre de particules, N , le volume, V , et l'énergie totale, E . Dans nos calculs, nous avons choisi d'utiliser un nombre de 2 048 particules placées dans une boîte cubique de côté L et initialisée par une structure FCC, c'est-à-dire une répétition de $8 \times 8 \times 8$ de quatre atomes dans une cellule primitive de réseau FCC. Ce nombre de particules apparaît assez important pour limiter les fluctuations de température [Nevins07] ainsi que l'effet de taille finie sur la viscosité, comme il a été vu dans le premier chapitre. L'algorithme de Verlet sous sa forme dite "des vitesses" a été utilisé pour calculer les positions et vitesses de chaque particule, en appliquant les conditions aux limites périodiques et la convention d'image minimum dans les trois directions [Allen89]. Le rayon de coupure de l'interaction a été choisi au nœud de la force directement inférieur à $L/2$ afin de limiter les erreurs de troncature.

Le pas de temps a été choisi de façon à éviter les dérives significatives ; typiquement, il est de l'ordre de $\Delta t = 0,37$ fs. Pendant l'étape de thermalisation qui dure au moins 50 000 pas, les vitesses ont été renormalisées tous les 50 pas de temps jusqu'à la température recherchée. Ceci permet de relaxer le système et d'atteindre l'état (T, ρ) désiré. Ensuite, durant l'étape de production, les vitesses ont été laissées libres d'évoluer et les configurations sauvegardées tous les 10 pas de temps. Dans le but d'atteindre la précision exigée dans le calcul de viscosité, cette étape compte environ 3 000 000 de pas, ce qui équivaut à environ 1 ns. Pour certains états thermodynamiques, il a été nécessaire de diminuer la valeur du pas de temps afin de s'assurer que la température reste stable tout au long de la simulation.

Quand cela fut nécessaire, le nombre de pas de temps a été ajusté pour garder le temps de simulation égal à 1 ns. Dans tous les cas, la dérive de température ne dépasse pas 4,0% (et la plupart du temps, elle est inférieure à 2,0%), et est plus petite que les fluctuations de température dans l'ensemble NVE .

Après avoir énuméré les différents paramètres indispensables au calcul de viscosité, nous allons maintenant examiner la précision de nos calculs en comparant nos résultats de simulation avec ceux obtenus expérimentalement.

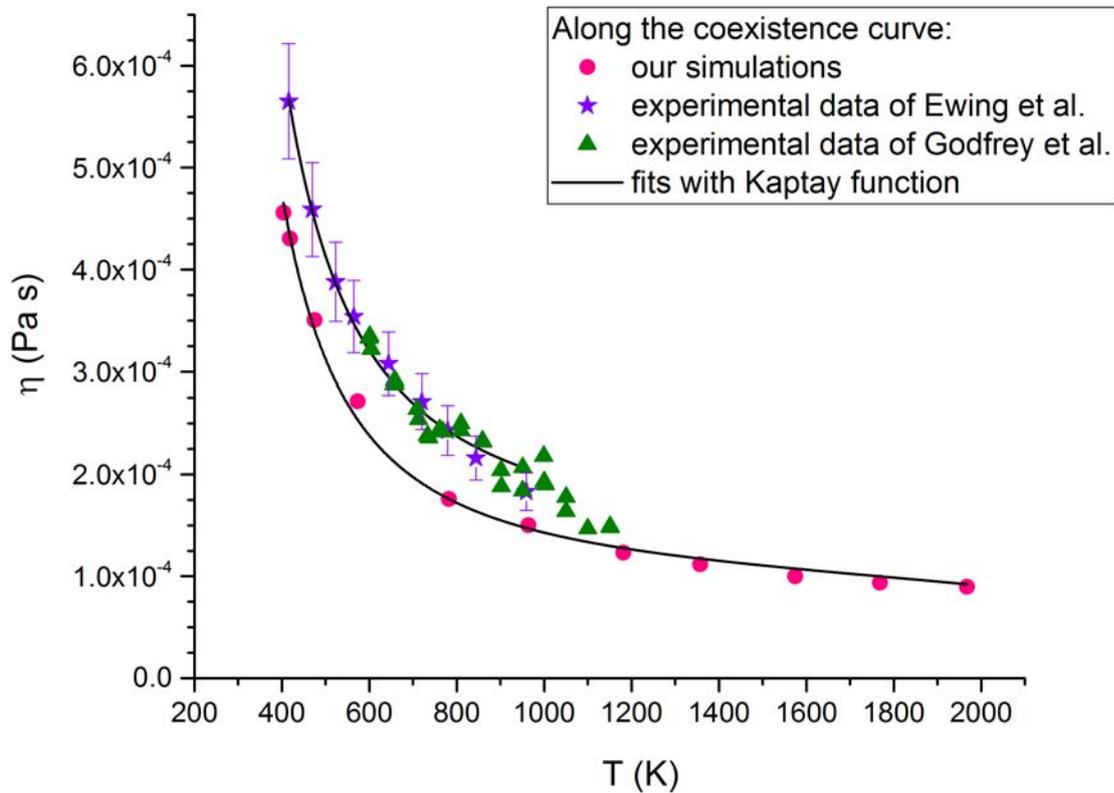


FIGURE 3.3 – Viscosité en fonction de la température le long de la coexistence liquide-gaz. Comparaison entre les données expérimentales (étoiles [Ewing54], triangles [Godfrey56]) et nos simulations. Les lignes en trait plein ont été obtenues en utilisant l’expression de Kaptay.

• Comparaison avec les résultats expérimentaux

Avant d’analyser l’influence de la température et de la densité sur la viscosité et, surtout, afin de valider définitivement les données issues de nos simulations, nous comparons dans cette partie ces dernières avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Sur la Fig. 3.3 sont représentés les résultats de viscosité obtenus le long de la courbe de coexistence liquide-gaz. Nos simulations correspondent aux points rouges tandis que l’expérience correspond aux autres symboles (étoiles et triangles). Les données issues de la littérature ont été obtenues sous une pression proche de l’atmosphère. A pression ambiante entre les points de fusion et d’ébullition, l’isobare est très proche de la ligne de la coexistence liquide-gaz. Les résultats de simulation ont été obtenus le long de la courbe de coexistence jusqu’à des températures de 2 000 K. Les résultats donnés par Ewing *et al.* [Ewing54] (étoiles) ont certainement été lissés par ces auteurs, à la différence des résultats de Godfrey *et al.* [Godfrey56] (triangles). Les fluctuations dans les données de Godfrey *et al.* sont dues à la faible viscosité du sodium qui rend les mesures difficiles. Néanmoins, les deux études expérimentales montrent des résultats similaires.

En comparant la viscosité de cisaillement expérimentale avec celle issue de nos simulations, il apparaît clairement un décalage entre les deux ensembles de courbes. La différence relative pourrait sembler plutôt élevée, mais il faut considérer que la viscosité du sodium est très basse et que la différence n'est en fait que d'environ 4.10^{-5} Pa.s. Cette différence pourrait être due aux imprécisions dans la description des interactions qui pourrait notamment entraîner un léger décalage du point de fusion du fluide modèle par rapport au fluide réel. Néanmoins, rappelons qu'en raison de la forte réactivité chimique du sodium, la viscosité est mesurée indirectement à partir de l'amortissement des oscillations du récipient rempli du fluide. Ces mesures sont très délicates et, étonnamment, elles remontent à notre connaissance aux années 1960 pour les plus récentes. De plus, d'après Kasama *et al.* [Kasama75], la viscosité des métaux liquides est très sensible aux impuretés. Par exemple, la viscosité de Hg augmente de 8% par l'ajout de 1 % at. de Ag. De la même manière, en ajoutant 1 % at. de P ou S, on divise la viscosité du Fe par 2. Par conséquent, même si le potentiel de paire est certainement la plus grande source d'erreurs, une mise à jour des données expérimentales de la viscosité du sodium est clairement nécessaire. D'autre part, en dépit de la présence d'un décalage entre les courbes, nos données reproduisent bien la variation de la viscosité le long de la courbe de coexistence. Ceci nous permet de penser que la discussion sur la dépendance en température et en densité de cette quantité physique est tout à fait légitime.

Étant donnée la difficulté de réaliser des mesures expérimentales, des modèles empiriques ont été proposés. Par exemple, Kaptay [Kaptay05] a proposé une équation qui est capable de modéliser la viscosité de métaux liquides purs à leur point de fusion, mais aussi sa variation en fonction de la température à pression ambiante. Deux aspects distincts précédemment introduits pour décrire la dépendance en température de la viscosité, à savoir l'énergie d'activation et le volume libre, ont été unifiés et combinés grâce à l'équation d'Andrade [Andrade34] afin d'élaborer la relation suivante :

$$\eta = A \cdot \frac{\rho^{2/3} \cdot T^{1/2}}{M^{1/6}} \cdot e^{B \cdot T_m/T} \quad (3.3)$$

où η , M , et T_m sont respectivement la viscosité, la masse molaire, et la température de fusion d'un métal donné, ρ et T étant la masse volumique et la température de l'état considéré. Les paramètres semi-empiriques A et B apparaissent être presque identiques pour tous les métaux considérés.

Sur la Fig. 3.3, nous avons également dessiné les courbes qui ajustent les données expérimentales de Ewing *et al.* [Ewing54] et nos simulations en utilisant l'Eq. 3.3. Cette relation reproduit bien le comportement de la viscosité de cisaillement le long de la courbe de coexistence et ce, même jusqu'à des températures de 2 000 K. Les paramètres A et B sont bien sûr différents pour chaque ensemble de données : on obtient $A = 1,50 \times 10^{-8} (\text{J}^{\frac{1}{2}} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-\frac{1}{6}})$ et $B = 2,63$ pour les données d'Ewing, et $A = 1,01 \times 10^{-8} (\text{J}^{\frac{1}{2}} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-\frac{1}{6}})$ et $B = 2,78$ pour nos données de simulations. La légère différence entre les valeurs des paramètres de chaque courbe est principalement due à l'existence d'un décalage entre ces deux courbes, mais aussi à l'intervalle de température sur lequel la régression a été réalisée. En effet, les données expérimentales d'Ewing sont connues sur un intervalle beaucoup plus restreint [416 - 959 K] que celui sur lequel nous avons fait nos simulations [370 - 2 000 K]. Si nous limitons le fit des données de simulations au même intervalle de température, alors nous obtenons $A = 1,125 \times 10^{-8}$ et $B = 2,66$. Par conséquent, la relation de Kaptay semble modéliser correctement le comportement de la viscosité le long de la courbe de coexistence liquide-gaz.

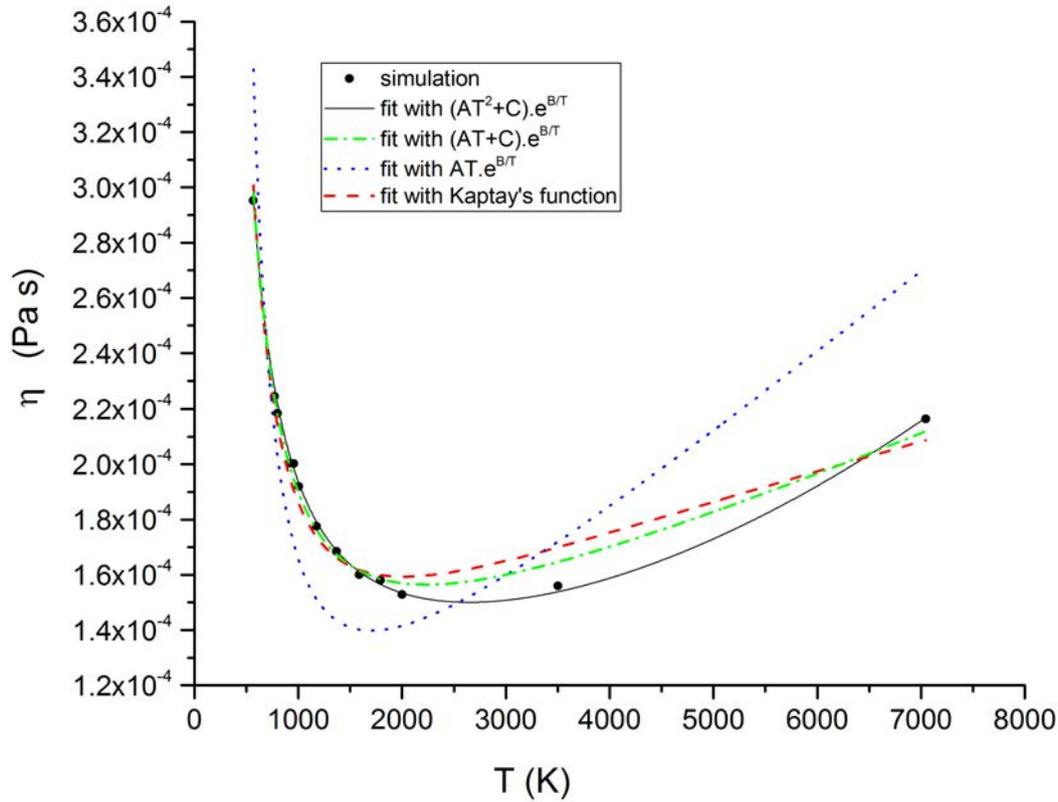


FIGURE 3.4 – Viscosité en fonction de la température le long d'une isochore $\rho=900 \text{ kg.m}^{-3}$. Les symboles correspondent aux résultats de simulation. La ligne rouge en pointillés correspond à l'ajustement avec la fonction de Kaptay (Eq. 3.3), alors que la ligne noire en trait plein est ajustée avec la nouvelle relation proposée (Eq. 3.4).

Cependant, il existe une dépendance implicite entre la température et la densité le long de la courbe de coexistence liquide-gaz et il apparaît que cette expression n'est pas capable de prendre en compte séparément la dépendance en température de celle en densité. Sur la Fig. 3.4, nous avons représenté nos résultats le long d'une isochore et nous avons essayé de les ajuster en utilisant l'Eq. 3.3. Il apparaît que cette relation ne reproduit pas correctement l'évolution de la viscosité sur l'intégralité de l'intervalle de température. En fait, la validité de cette expression est limitée à un intervalle de température spécifique du diagramme de phases, à savoir proche du point de fusion et sous des pressions relativement faibles. Selon Kaptay, la validité de la relation est limitée à des pressions inférieures à 100 bars, c'est-à-dire proche de la coexistence liquide-gaz. Dans notre étude, les pressions sont beaucoup plus élevées que cette limite (à une densité de $2\,000 \text{ kg.m}^{-3}$, la pression est d'environ 0,2 Mbar). De plus, l'Eq. 3.3 ne reproduit pas correctement le comportement à très basse densité. Le long d'une isotherme, si la densité tend vers zéro, cette fonction tend vers zéro. Cependant, selon la solution de Chapman-Enskog à l'équation de Boltzmann [Andrade34], la viscosité tend vers une constante finie. Par conséquent, la relation de Kaptay ne peut être appliquée que sur une région très limitée du diagramme de phases.

En résumé, nous avons pu constater que nos résultats de simulations sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature, malgré un léger décalage. De grosses lacunes sont apparues concernant les modèles existants capables de prédire la viscosité. En conséquence, dans ce qui suit, une nouvelle relation sera proposée permettant l'étude de la viscosité en séparant l'influence de la température de celle de la densité.

• Dépendance en température de la viscosité

Comme il a été énoncé dans la problématique, certaines applications technologiques imposent de connaître le comportement de la viscosité à la température à laquelle est soumis le sodium. C'est dans ce paragraphe que nous en ferons l'étude.

La viscosité du sodium est présentée sur la Fig. 3.5 en fonction de la température. Neuf isochores sont représentées, correspondant aux états représentés sur la Fig. 3.1. Pour $\rho \geq 900 \text{ kg.m}^{-3}$, les courbes ont le même comportement typique : quand la température augmente, la viscosité diminue rapidement à basse température, atteint un minimum et augmente lentement dans la région des hautes températures.

Ce comportement qualitatif est prévu dans le comportement asymptotique de la relation de Kaptay et a été confirmé par des mesures expérimentales sur l'argon [Vogelsang88]. Comme il a été expliqué par Meier *et al.* [Meier04], ce comportement résulte d'une compétition entre trois contributions à la viscosité (cinétique-cinétique η_{kk} , cinétique-potential η_{kp} , et potentiel-potential η_{pp}). Ces auteurs ont montré que η_{pp} (qui diminue rapidement avec T) domine vers les hautes densités, contrairement à la région gazeuse où η_{kk} (qui diminue lentement avec T) est la principale contribution de la viscosité.

À très basse densité, là où les interactions deviennent négligeables, la partie cinétique qui augmente avec la température, prédomine. Même si, dans nos simulations, on ne peut atteindre les très basses densités à cause de la transition M-NM, on voit bien que la courbe à la densité la plus basse à laquelle les simulations ont été faites ($\rho = 637 \text{ kg.m}^{-3}$) est parallèle à la courbe de viscosité pour une densité nulle, η_0 . Ces valeurs limites de la viscosité ont été déterminées à partir d'une fonction linéaire développée sur la base de données obtenues à basse densité [Stefanov66, Timrot77, Sidorov76] et proposée par Verfahtik *et al.* (Ref. [Ohse85], Chapitre 7.3, page 822). La même pente a été trouvée entre les deux ensembles de courbes, indiquant comment, à basses densités, la viscosité dépend de la température. De plus, comparé à η_0 , le décalage montre l'influence de la densité.

À plus haute densité, la contribution cinétique prédomine toujours, à condition que la température soit assez élevée. D'autre part, à basses températures, la contribution potentielle prévaut à cause de l'importance des interactions atomiques. Quand cette contribution diminue avec T , une augmentation de la température amène à une rapide diminution de la viscosité. Ce comportement est plutôt intuitif dans la mesure où l'on considère que l'augmentation de température amène à une élévation de l'excitation thermique qui atténue la cohésion du matériau.

En conclusion, excepté pour les plus basses densités, on trouve un minimum dans le comportement de la viscosité pour chaque isochores. Sur la Fig. 3.5, ces derniers sont indiqués par des étoiles et sont localisés sur la courbe rouge en pointillés.

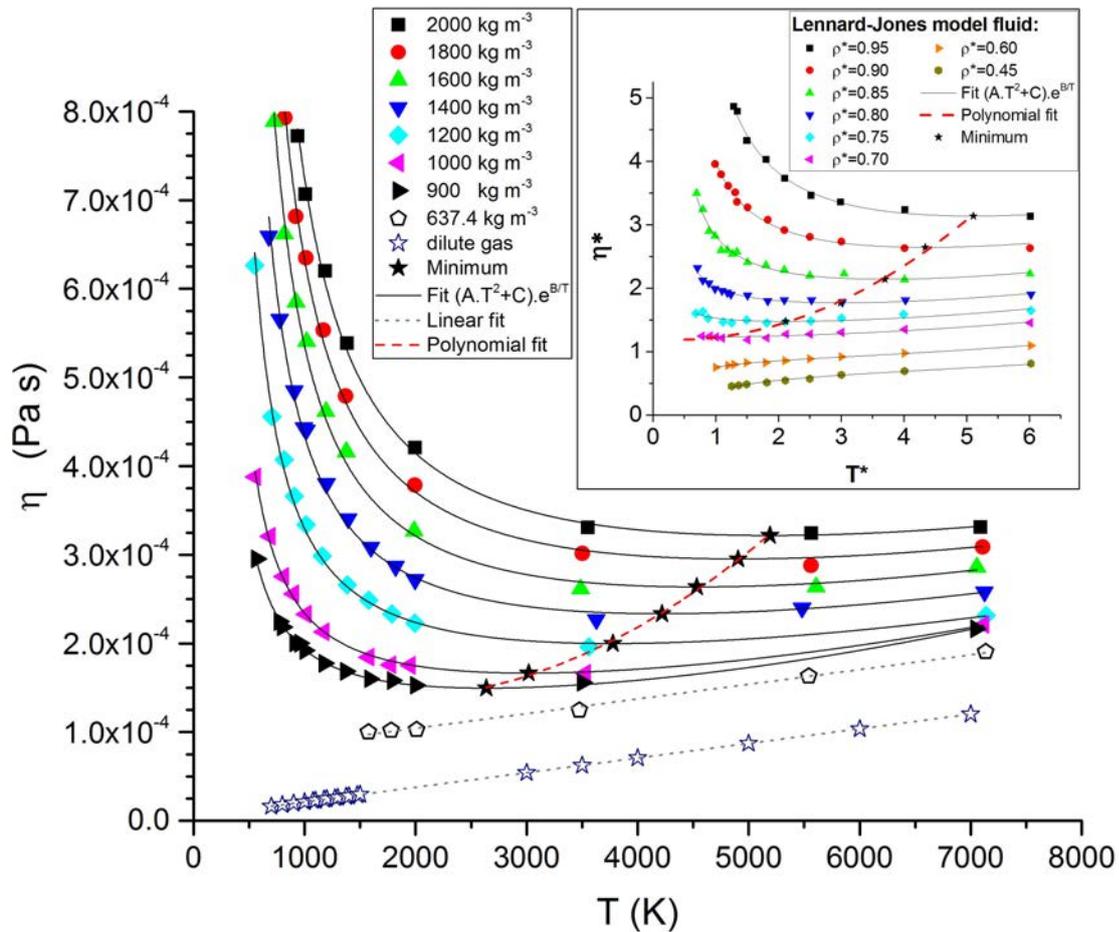


FIGURE 3.5 – Viscosité du sodium, η , en fonction de la température pour différentes isochores. Les lignes noires en trait plein correspondent aux courbes de modélisation, ajustées par la nouvelle relation proposée (Eq. 3.4). Le minimum de chaque régression est repéré par des étoiles localisées sur la ligne en pointillés rouges. Encart : la même étude pour un fluide modèle de Lennard-Jones a été réalisée par Meier *et al.* [Meier04], que nous avons complétée. Le même code de couleurs et symboles a été utilisé.

	A (Pa.s.K ⁻²)	B (K)	C (Pa.s)
α	$8,12.10^{-7}$	$-6,03.10^8$	$6,56.10^{-6}$
β	$8,54.10^{-13}$	$1,289.10^3$	$1,11.10^{-7}$

TABLE 3.1 – Valeurs de paramètres de Eqs. 3.5, 3.6, et 3.7.

Dans le travail de Meier *et al.* [Meier04] qui porte sur l'étude de la viscosité d'un fluide de Lennard-Jones, le même comportement a été observé le long d'isochores. Cependant, les données de Meier suggèrent que le minimum disparaît pour les isochores à très hautes densités. Comme leurs points sont restreints plutôt à des températures basses, nous avons réalisé des simulations à $\rho^* = 0,95$ pour des températures allant jusqu'à $T^* = 10$. Les valeurs de viscosité que nous obtenons sont identiques dans l'intervalle de température qu'ils ont étudié (confirmant par la même occasion que notre méthode de calcul de la viscosité par Green-Kubo est correcte). De plus, nous observons dans nos résultats la présence d'un minimum pour cette isochore à très haute densité et pour laquelle aucun minimum n'avait été trouvé dans l'étude de Meier *et al.* Par conséquent, l'existence d'un minimum dans la dépendance en température de la viscosité à une densité donnée semble être une caractéristique présente à la fois pour les liquides denses de gaz rares et de métaux.

Comme il a été mentionné ci-dessus, la relation de Kaptay reproduit qualitativement la dépendance en température de la viscosité, mais n'est pas satisfaisante d'un point de vue quantitatif (voir Fig. 3.4). Ce point a également été montré dans le cas des fluides de Lennard-Jones. Le désaccord concerne principalement la partie haute température des courbes. Par conséquent, nous avons testé plusieurs expressions et nous avons pu constater que le meilleur accord a été obtenu avec la relation suivante :

$$\eta(T) = (AT^2 + C).e^{B/T} \quad (3.4)$$

où A , B , et C sont des paramètres dépendant de la densité. Comme il a été vu sur la Fig. 3.5, cette fonction reproduit de manière quantitative et qualitative la dépendance en température de la viscosité du sodium, mais aussi celle d'un fluide de Lennard-Jones (voir l'encart).

Chaque isochore a été ajustée par cette nouvelle fonction et les paramètres A , B , et C ont été dessinés en fonction de la densité sur la Fig. 3.6. Le comportement des paramètres de la régression est lisse et nous amène à croire que l'accord entre les données de simulation et la fonction qui s'ajuste dessus, n'est pas fortuit. C a un comportement de type linéaire.

$$C = \alpha_C + \beta_C \cdot \rho \quad (3.5)$$

alors que A et B sont modélisés par :

$$A = \frac{\alpha_A}{\rho^2} + \beta_A \quad (3.6)$$

et

$$B = \frac{\alpha_B}{\rho^2} + \beta_B. \quad (3.7)$$

Les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tableau 3.1.

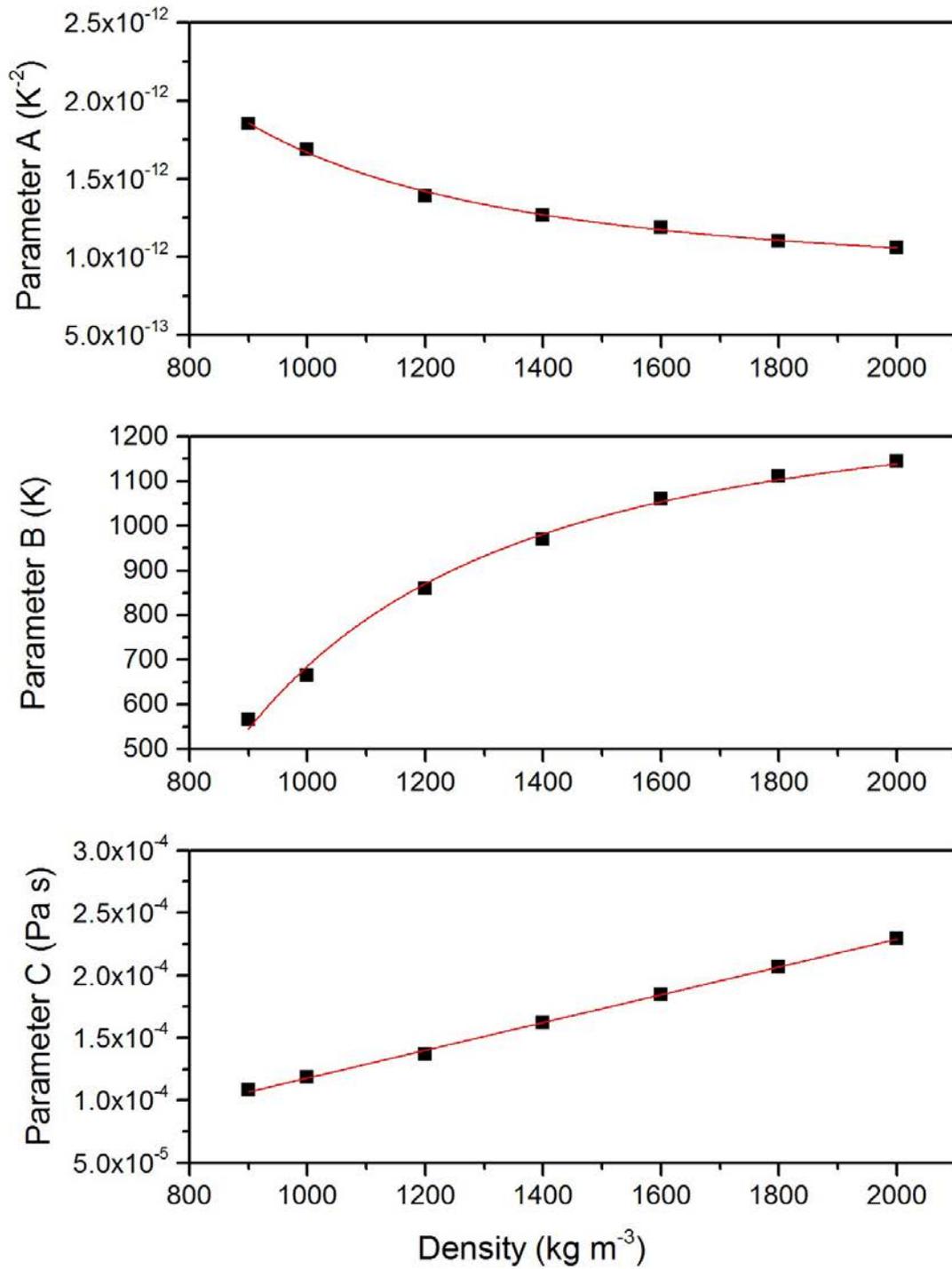


FIGURE 3.6 – Paramètres A , B , C en fonction de la densité ρ . Les lignes rouges en trait plein modélisent les données comme décrit dans le texte.

Pour résumer, il est apparu que la dépendance en température de la viscosité a un comportement typique : intuitif à basse température puisque la viscosité diminue quand la température augmente, et plus remarquable ensuite puisqu'après avoir atteint un minimum, la viscosité augmente de nouveau dans la région des hautes températures. Une nouvelle relation a été proposée et s'ajuste avec succès sur ce comportement et sur tout l'intervalle de température étudié, là où les autres modèles échouent. Après avoir étudié la dépendance en température dans le comportement de la viscosité, nous nous intéressons maintenant à celle de la densité dans la section suivante.

• Dépendance en densité

De la même manière que dans la partie qui précède, nous analyserons ici l'influence de la densité sur le comportement de la viscosité. C'est notamment grâce à cette dernière étude que nous pourrions formuler une nouvelle relation capable de modéliser la dépendance en densité de la viscosité. Cette relation est particulièrement utile puisqu'elle permet de modéliser la viscosité dans une partie du diagramme de phases inaccessible aux mesures.

Ainsi, en remplaçant les paramètres A , B , et C par leurs expressions dans Eq. 3.4 et en les réarrangeant, on obtient une relation qui dépend simultanément de la température et de la densité :

$$\eta(\rho, T) = \left[\left(\frac{\alpha_A}{\rho^2} + \beta_A \right) \cdot T^2 + (\alpha_C + \beta_C \cdot \rho) \right] \cdot e^{\left(\frac{\alpha_B}{\rho^2} + \beta_B \right) / T}. \quad (3.8)$$

Sur la Fig. 3.7, la viscosité de cisaillement est tracée en fonction de la densité le long de dix isothermes. Nous constatons que la viscosité augmente avec la densité. C'est plutôt intuitif puisqu'en augmentant la densité, les particules sont de plus en plus proches, ce qui amène à une augmentation du nombre de collisions et, donc, de la viscosité. Un comportement linéaire dans l'intervalle haute densité de chaque isotherme est également observé.

Puisque les valeurs de viscosité à basse densité ne sont pas accessibles en dessous de la transition M-NM ($\rho < 2,5\rho_c$), il est difficile d'avoir une image claire de la dépendance en densité en-dessous de cette limite. Cependant, le comportement de la viscosité en dessous de $1\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ semblent s'éloigner d'un comportement linéaire. Ceci est cohérent avec le fait que la viscosité doit tendre vers une valeur non nulle pour une densité nulle selon la théorie de Chapman-Enskog.

Dans le but de clarifier cette tendance, nous considérons l'étude de Meier *et al.* [Meier04] sur le modèle de Lennard-Jones. Dans ce système, il y apparaît une transition entre le régime des hautes et des basses densités. A basse densité, la viscosité tend vers une constante alors qu'à haute densité, elle augmente très nettement et pourrait être de type linéaire (ce point est difficile à confirmer à partir de la figure originale). Pour des densités intermédiaires (environ $2\text{-}2,5\rho_c$), les courbes des isothermes se croisent. Cet aspect se retrouve également dans nos résultats pour le sodium, mais dans notre cas, il est difficile de le souligner car l'intervalle de densité dans les simulations est limité par la transition M-NM et aussi par la coexistence liquide-gaz. En-dessous de ce point d'intersection, la viscosité augmente avec la température alors qu'elle diminue à des densités plus importantes au-dessus de ce point, en totale cohérence avec nos résultats présentés dans la section précédente.

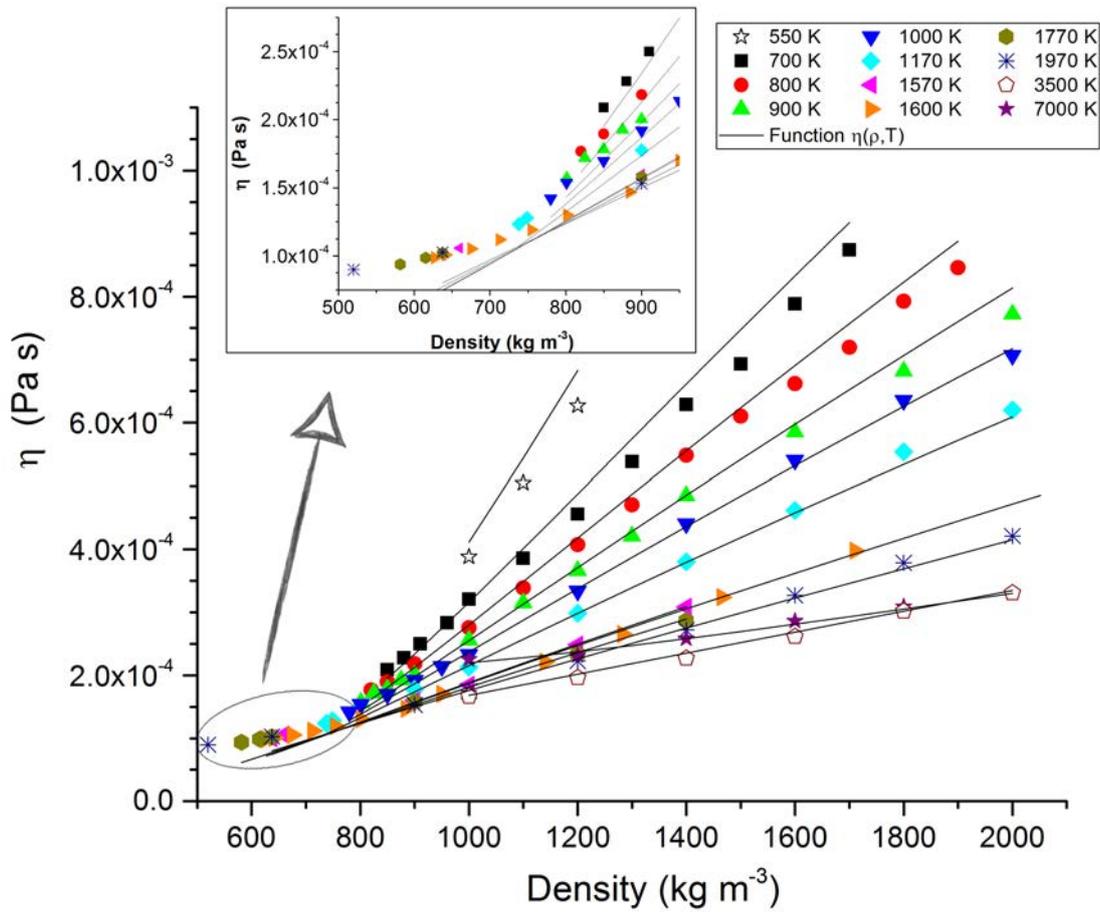


FIGURE 3.7 – Viscosité, η , du sodium en fonction de la densité, ρ , le long de différentes isothermes. Symboles : résultats de simulation ; lignes noires : prédictions de l'Eq. 3.8 avec les paramètres du Tableau 3.1. Encart : même légende mais à des densités plus basses que 900 kg.m^{-3} .

Sur la Fig. 3.7, les courbes obtenues à partir de l'Eq. 3.8 ont été représentées en utilisant les valeurs de paramètres déduits des régressions des isochores qui sont résumées dans la Tableau 3.1. Nous observons d'abord que les valeurs de viscosité prédits par l'équation le long des isothermes sont en bon accord avec les données des simulations, excepté pour les faibles densités. Les erreurs sont dues à la limite asymptotique de cette fonction qui n'est pas correcte et qui devrait tendre vers une valeur non nulle quand la densité tend vers zéro, comme il a été mentionné plus haut. En effet, si T est maintenue constante, l'Eq. 3.8 peut être réécrite comme :

$$\eta(\rho) = \left(\frac{a}{\rho^2} + b + c.\rho \right) .e^{d/\rho^2}. \quad (3.9)$$

Cette équation est numériquement cohérente avec le comportement linéaire des isothermes à hautes densités, mais ne tend pas vers une valeur finie pour la densité tendant vers zéro (ici, $d < 0$).

Une fois encore, ce point est attribué au fait que nous ne pouvons pas prospecter la partie basse densité du diagramme de phases. En conséquence, nos expressions de la dépendance en densité des paramètres A , B , et C ne devraient pas être extrapolées jusqu'à cette limite. Cependant, avec les valeurs de paramètres du Tableau 3.1, l'Eq. 3.8, reproduit qualitativement et quantitativement bien le comportement de la viscosité du sodium pour n'importe quelle température comprise entre 700 et 7 000 K (correspondant à $[0, 28T_c; 2, 8T_c]$) et à n'importe quelle densité comprise entre 900 et 2 000 kg.m^{-3} (correspondant à $[3, 9\rho_c; 8, 7\rho_c]$).

• Relation de Stokes-Einstein

Comme on l'a vu dans la section 1.4.3, la fameuse relation de Stokes-Einstein [Balucani94] relie deux propriétés dynamiques, le coefficient de diffusion (D) d'une particule et la viscosité (η) du liquide. Pour une particule colloïdale dans un solvant, il est établi que :

$$D = \frac{k_B T}{C\pi\eta R}, \quad (3.10)$$

où $C = 6$ vaut pour des conditions glissantes, $C = 4$ pour des conditions collantes [Hansen86] et R est le rayon de la particule. Dans un fluide dense, cette équation est considérée comme valide quand une définition adéquate de R est prise (rayon hydrodynamique effectif [Hansen86]) et où C est une constante dépendant du liquide considéré [Balucani94]. Une approximation théorique [Balucani94] suggère que R correspond au rayon de Wigner-Seitz :

$$R_{WS} = (3/(4\pi\rho_{at}))^{1/3}. \quad (3.11)$$

L'Eq. 3.10 devient

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta R_{WS}}. \quad (3.12)$$

Une proposition théorique suggère également R_{WS} pour le rayon mais donne une valeur $C = 3$ pour un liquide dense [Eyring61, Zwanzig83]. Les test réalisés pour des liquides de LJ donne $C = 3, 1$, donc très proche de 3 [Balucani94, Ohtori15]. D'autre part, pour un fluide de sphères dures, les prédictions basées sur la théorie cinétique d'Enskog indiquent que C dépend légèrement de la fraction volumique dans l'intervalle $3, 2 < C < 4, 8$ [Ohtori15]. Ici, nous vérifions cette

relation pour le sodium liquide dans le large intervalle du diagramme de phases exploré. Outre R_{WS} , nous avons également exploré deux autres définitions de R , à savoir $R_1 = r_{min}/2$, ou $R_2 = r_{max}/2$, avec r_{min} la distance à laquelle $g(r)$ n'est plus nul et r_{max} la position de son pic principal.

Le coefficient de diffusion (D) est obtenu à partir du déplacement quadratique moyen. Contrairement à la viscosité, D dépend de la taille du système [Yeh04], l'expression correcte pour D étant

$$D = D_{PBC} + 2,837k_B T \rho_{1/3} / \left(6\pi\eta N^{1/3}\right), \quad (3.13)$$

où D est le coefficient de diffusion corrigé des effets de taille finie et D_{PBC} est le coefficient de diffusion obtenu en simulation en utilisant les conditions aux limites périodiques pour un système de N particules. Nous réécrivons l'Eq. 3.10 comme

$$C = \frac{k_B T}{\pi\eta R_{WS} D}, \quad (3.14)$$

et nous examinons les valeurs de C obtenues à partir des différentes définitions de R , en utilisant D_{PBC} et D corrigé.

Nos résultats sont rassemblés sur la Fig. 3.8. Le panneau (a) montre les valeurs de C en fonction de T le long de la ligne de coexistence liquide-gaz. On peut voir qu'en prenant $R = R_{WS}$ et la valeur de D corrigée, nous obtenons des valeurs de C qui sont relativement constantes et sont incluses dans l'intervalle $4 < C < 5$. Il y a une légère tendance pour C à augmenter avec T mais cette augmentation n'est pas forte (elle n'excède pas l'unité). L'autre définition de R , d'autre part, semble prédire des valeurs de C qui sont plus larges comparées aux valeurs connues des liquides denses de LJ. Par ailleurs, les critères basés sur $g(r)$ sont moins commodes que celles basées sur ρ , pour un système donné. Le panneau (b) présente C en fonction de T le long d'une ligne isochore ($\rho = 900 \text{ kg/m}^3$). Cette fois encore, en prenant $R = R_{WS}$ et D corrigé, nous obtenons des valeurs de C relativement constantes mais qui sont comprises entre $3 < C < 4$.

Dans le panneau (c) est représenté C en fonction de ρ pour une isotherme ($T = 700 \text{ K}$). Excepté les premiers quelques points, C est remarquablement stable autour de 3,3 sur un intervalle de densité relativement large ($1\,000 < \rho < 1\,800 \text{ kg/m}^3$).

En conclusion, notre étude sur la relation de SE indique que, bien qu'elle ne soit pas rigoureusement valide pour le sodium liquide dense, elle donne cependant une prédiction semi-quantitative. Plus précisément, si le rayon de Wigner-Seitz est choisi comme rayon hydrodynamique effectif et en prenant une valeur de $C = 3,5$, nous pouvons estimer le coefficient de diffusion D avec une erreur de 10 – 15% en sachant η et en utilisant la relation SE (Eq. 3.10).

En conséquence, cette relation peut être utile pour les expérimentateurs étudiant ces liquides sachant que la viscosité est plus facile à mesurer que le coefficient de diffusion alors qu'à l'inverse, dans les simulations, le coefficient de diffusion est plus facilement calculable.

• Conclusion partielle

Dans cette étude, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre pour étudier la viscosité du sodium liquide sur une grande partie du diagramme de phases.

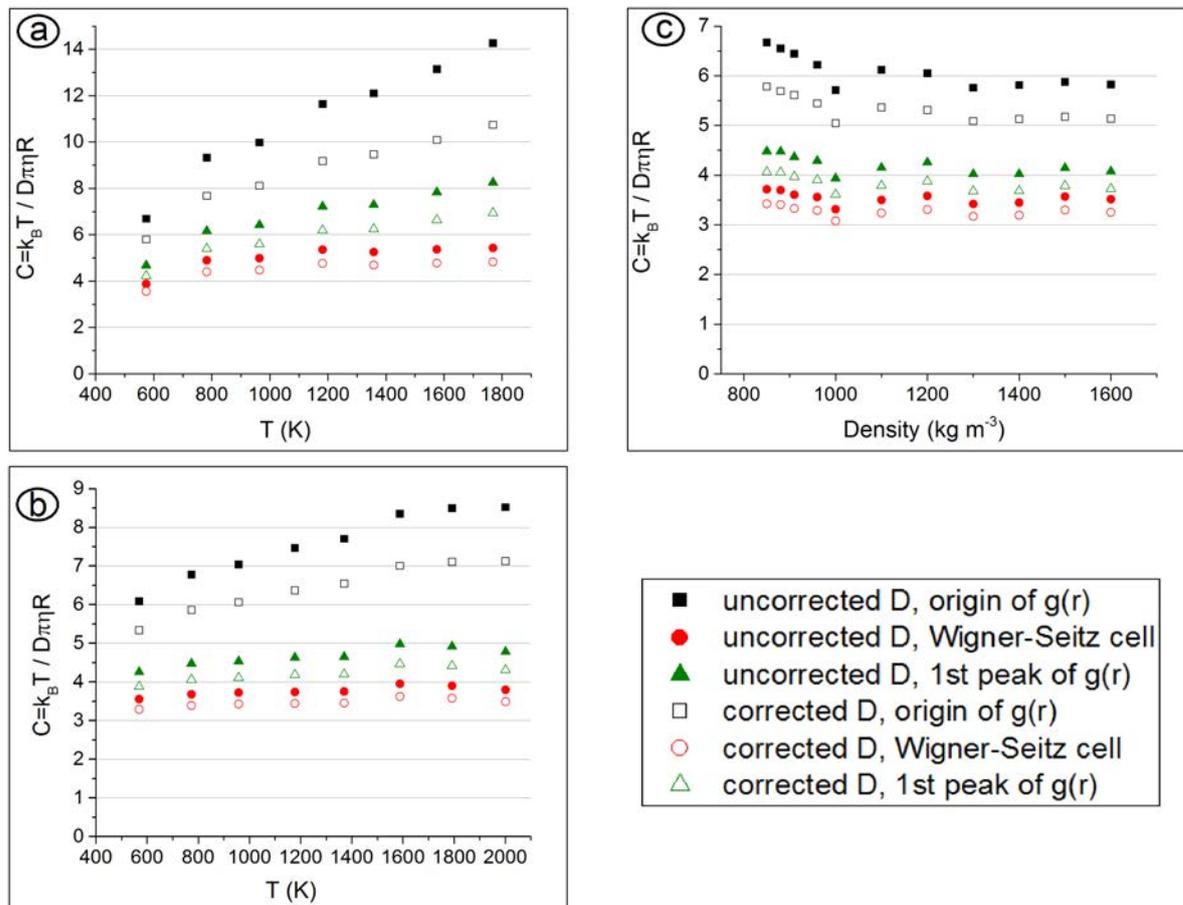


FIGURE 3.8 – Paramètre C en fonction de T le long de la ligne de coexistence (panneau a) ; en fonction de T le long de la ligne isochore $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ (panneau b) ; en fonction de ρ le long d'une isotherme $T = 700 \text{ K}$ (panneau c).

Nous estimons que la précision statistique de nos résultats est d'environ 5 %, en bon accord avec les résultats expérimentaux. La précision de la description des interactions est certainement la principale cause de différence. Néanmoins, une mise à jour des données expérimentales est clairement souhaitable.

Le long d'isochores, la viscosité présente un minimum quand la température augmente, excepté aux basses densités. D'autre part, elle augmente de façon monotone le long des isothermes. Alors que la relation de Kaptay décrit de façon satisfaisante l'évolution de la viscosité le long de la courbe de coexistence liquide-gaz, elle ne permet pas de démêler l'influence de la température de celle de la densité. Dans ce contexte, nous avons proposé une relation qui, dans l'intervalle recherché, décrit qualitativement et quantitativement bien la viscosité du sodium.

L'étude de la relation de Stokes-Einstein montre que celle-ci est valide pour les états étudiés à condition de définir le rayon de la particule comme celui de Wigner-Seitz. Dans ces conditions, la constante C vaut environ 3,5.

Étonnamment, le même comportement qualitatif a été reporté pour un fluide de Lennard-Jones et la relation proposée dans cette étude semble décrire également la viscosité des fluides de gaz rares. Des comportements universels de plusieurs propriétés chez les métaux alcalins ont déjà été reportés. Nous nous sommes donc intéressés à ce point qui fera l'objet de la partie suivante où cette étude a été étendue à tous les autres alcalins afin de discuter de l'universalité de leur viscosité.

3.1.3 Universalité de la viscosité des alcalins

Dans la section précédente, nous avons étudié la viscosité du sodium liquide sur une très large partie du diagramme de phases. De la même manière, une étude sur K et Cs [Meyer17] a révélé une certaine analogie qualitative entre la viscosité de ces deux éléments, à savoir, le long d'isochores, la présence d'un minimum quand la température augmente, excepté aux plus basses densités et, le long d'isothermes, une augmentation monotone. Force est de constater que la viscosité montre une grande similarité, au moins qualitative, entre tous les éléments alcalins. Par ailleurs, d'autres études ont démontré l'existence de comportements universels de certaines propriétés dans cette famille de métaux comme les structures statique [Matsuda91] et dynamique [Balucani92, Balucani93] ou le coefficient de diffusion [Wax01, Wax02] le long de la courbe de coexistence liquide-gaz. Il serait donc intéressant de vérifier si la viscosité fait partie de ce groupe de propriétés à caractère universel. Si cet aspect est vérifié, cela permettrait d'estimer quantitativement la viscosité de n'importe quel alcalin à partir de la connaissance de données de l'un d'entre eux. Cette problématique avait notamment été soulignée par Kaptay [Kaptay05], mais pour tous les métaux et à pression ambiante.

Dans cette étude, la viscosité sera donc calculée pour les cinq métaux alcalins. Une première partie sera dévolue à la description du diagramme de phases de chaque métal alcalin à partir des données de la littérature. Nous remarquerons les analogies et les différences qui existent. Les résultats portant sur la viscosité de Li, Na, K, Rb et Cs seront alors analysés dans la partie suivante, où une comparaison avec les données de la littérature sera d'abord faite. De la même manière que dans l'étude du sodium, la dépendance en température et en densité sera discutée qualitativement. A partir de ces observations, nous pourrons examiner l'existence d'une possible

		T (K)	ρ (kg.m ⁻³)
Li	Point critique	3500	118
	Point de fusion	453	519
Na	Point critique	2508	230
	Point de fusion	371	925
K	Point critique	2239	192
	Point de fusion	337	829
Rb	Point critique	2017	290
	Point de fusion	350	1459
Cs	Point critique	1924	380
	Point de fusion	301	1835

TABLE 3.2 – Valeurs expérimentales des points critiques [Ohse85] et de fusion [Chapman86] des alcalins.

universalité de la viscosité parmi les alcalins qui débouchera sur la formulation d’expressions universelles. Un crochet par le cas de la diffusion sera également fait. Pour finir, nous donnerons nos conclusions et les perspectives de ce travail.

• Universalité du diagramme de phases

Observer un comportement universel de la viscosité entre plusieurs systèmes présuppose que des états thermodynamiques de ces différents systèmes puissent être considérés comme équivalents. Par conséquent, nous comparerons d’abord les diagrammes de phase des cinq éléments alcalins dans le but de souligner leurs similarités, mais aussi leurs différences.

Degtyareva [Degtyareva14] a résumé les transformations structurales en fonction de l’augmentation de la pression pour les cinq alcalins. A partir de ces observations, on peut trouver des analogies que l’on résume dans un diagramme de phases (T, ρ) universel de la Fig. 3.9. Les phases solide, liquide et gazeuse sont séparées par les lignes noires. A basse densité, le point critique de la coexistence liquide-gaz correspond à des températures supérieures à 1 900 K. Les points critiques et de fusion des cinq éléments sont résumés dans le Tableau 3.2. Pour tous les métaux alcalins, une transition M-NM est observée à environ $2 \rho_c$ [Winter94]. Afin de rester dans la région métallique, les densités inférieures à $2,5 \rho_c$ ne seront pas prospectées dans cette étude.

Sous conditions ambiantes, les métaux alcalins sont considérés comme simples car ils n’ont qu’un seul électron de valence et cristallisent dans la structure de type BCC. Sous pression, ces derniers se transforment d’abord en cristal de type FCC. En appliquant des pressions encore plus importantes, une grande variété de phases plus ou moins complexes a été observée et examinée ces dernières années.

Si on considère la courbe de fusion de chaque élément, en partant du point de fusion, un gradient positif de la température de fusion est d’abord observé. Cela indique que la phase solide est plus dense que le liquide correspondant. Deux maxima sont ensuite trouvés (excepté peut-être pour Na pour lequel le second est sujet à débat) qui séparent les transitions structurales BCC et FCC. Ces maxima correspondent à des températures plus basses que T_c . Ensuite, la courbe a un

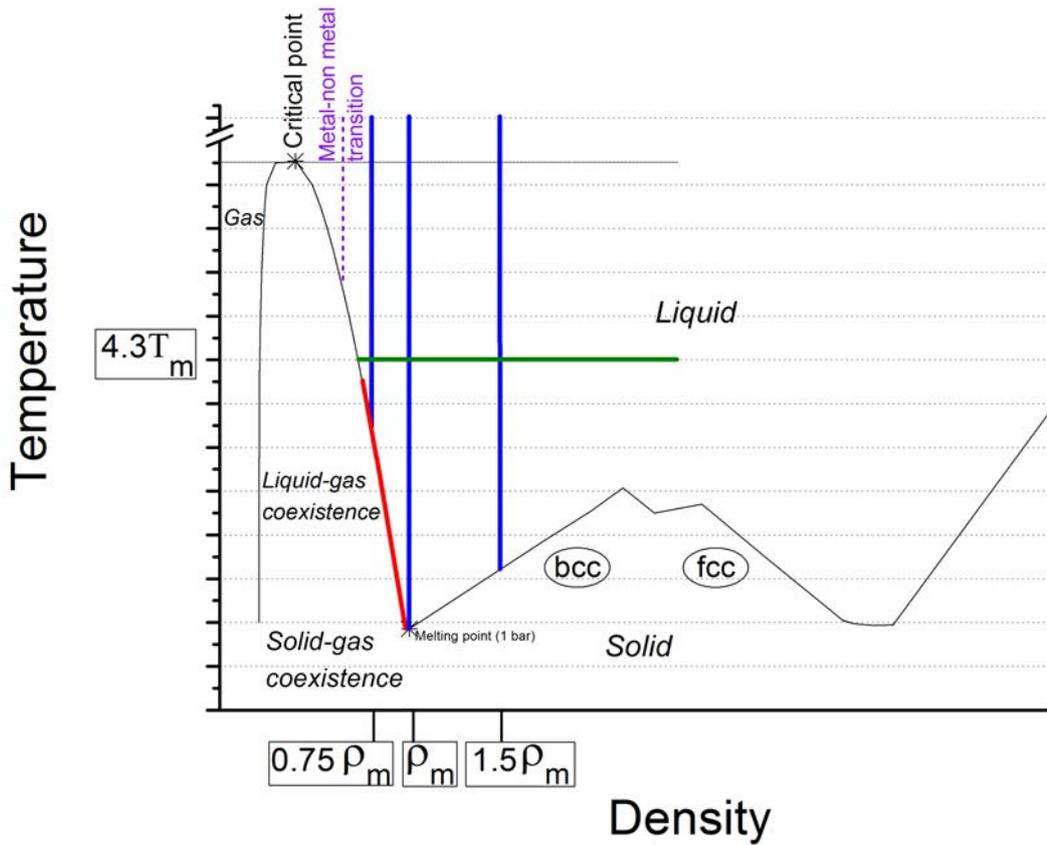


FIGURE 3.9 – diagramme de phases schématisé universel des métaux alcalins. Les lignes solides épaisses correspondent aux états étudiés. La ligne rouge correspond à la courbe de coexistence liquide-gaz, alors que la verte et les bleues correspondent respectivement à l'isotherme $4,3 T_m$ et à 3 isochores ($0,75 \rho_m$, ρ_m , $1,5 \rho_m$). Les lignes noires en trait plein séparent les transitions entre deux phases différentes.

gradient de température négatif signifiant que la phase liquide est plus dense que celle solide, de type FCC. A plus hautes densités, la structure FCC se transforme en structures plus exotiques. La présence d'un minimum correspond à cette transition.

Regardons maintenant plus en détails chaque élément. Le lithium est le plus léger et le plus simple de tous les éléments alcalins (avec seulement 3 électrons et aucun électron-p dans le cœur). A haute pression, une éventuelle analogie avec l'hydrogène métallique [Naumov15] peut être faite, ce qui explique en partie le grand intérêt pour cet élément. Récemment, la courbe de fusion de Li obtenue sous pression a été déterminée par diffraction de rayons-X [Guillaume11] et par mesures de résistivité électrique [Schaeffer12]. A partir du point de fusion, une pente positive de la température de fusion est observée jusqu'à (10 GPa ; 535 K). A cette valeur de pression, un saut dans la température de fusion est noté [Schaeffer12] et pourrait indiquer la transition de phase structurale BCC-FCC. A partir de 11 GPa, la température de fusion diminue abruptement quand le solide sous-jacent est dans sa phase FCC, jusqu'à un minimum situé à (190 K ; 40 GPa) ou à 310 K selon les sources (Refs. [Guillaume11] et [Schaeffer12]). Ces deux études ont montré que ce minimum s'étend sur un large intervalle de pressions entre 40 et 64 GPa. Par conséquent, la tendance générale de la température de fusion est la même et la différence dans le minimum de température pourrait provenir de la vitesse de refroidissement des échantillons qui serait différente et pourrait conduire à des états vitreux [Feng15].

Concernant le sodium, sa courbe de fusion est tracée dans la thèse de Mc Bride [McBride13] à partir des études de Gregoryanz *et al.* [Gregoryanz05] et Marques *et al.* [Marques11]. Quand la pression augmente, le sodium solide subit une série de transitions structurales. A partir d'une structure de type BCC, il devient FCC. En augmentant davantage la pression, cela induit une chute dans la température de fusion à partir de 1 000 K à approximativement 30 GPa, jusqu'à température ambiante à plus de 100 GPa. Ceci a notamment été prédit par simulation [Neaton01] et confirmé expérimentalement [Hanfland02]. A plus haute pression, la température de transition solide-liquide est censée augmenter encore et le sodium solide subira de nouvelles transitions plus exotiques.

Le diagramme de phases du potassium est reporté jusqu'à 22 GPa par Narygina *et al.* [Narygina11]. A partir du point de fusion, le gradient positif de la température de fusion plafonne à (5,8 GPa ; 550 K). Le courbe de fusion diminue jusqu'au point triple liquide-BCC-FCC, trouvé à (13,6 GPa ; 466 K). Pour des pressions plus élevées que ce point, la température de fusion reste constante jusqu'à 15,6 GPa. Appliquer une pression plus importante induit une pente négative jusqu'à un minimum marqué (19 GPa ; 390 K).

Parmi le groupe des alcalins, le diagramme de phases du rubidium est le moins bien connu de tous. La dernière étude sur ce sujet date de 1986 [Boehler86]. Deux maxima dans la phase BCC ont été trouvés à (7 GPa ; 550 K) et (11 GPa ; 520 K). Entre ces points, le point triple liquide-BCC-FCC est localisé à (9,5 GPa ; 500 K). Après le second maximum, une diminution de la température de fusion a été observée jusqu'à un minimum qui serait à environ (13 GPa ; 500 K). Après cela, la température de fusion recommencerait à croître.

Dans le travail de Falconi *et al.* [Falconi05], le diagramme de phases du césium est présenté dans le plan (T,P) . Ce diagramme montre des modifications drastiques dans la pente en fonction de la pression. Une pente positive suivie par 2 maxima à (2,25 GPa ; 470 K) et (3,05 GPa ; 471 K) a été trouvée. Une augmentation supplémentaire de la pression induit une forte pente négative

de la courbe de fusion jusqu'à (4,2 GPa ; 361 K) avant de redevenir fortement positive. Cette étude a atteint la plus haute pression obtenue par des mesures expérimentales pour ce système, équivalente à 9,8 GPa.

Dans cette partie, nous avons pu constater que de grandes similitudes existent entre ces différents systèmes. Étudier ceux-ci, et plus spécifiquement leurs viscosités, par simulation numérique impose d'avoir une description réaliste du matériau et plus particulièrement des interactions. Pour vérifier ce point, il est nécessaire de comparer nos simulations à des données expérimentales déjà présentes dans la littérature. C'est ce que nous verrons dans la partie suivante.

• Validation du potentiel de Fiolhais

Nous avons fait appel à deux critères pour montrer la fiabilité du potentiel de Fiolhais dans l'étude du sodium sous pression : à une densité donnée, nous avons évalué sa température de fusion puis comparé la fonction de distribution de paires prédite avec Fiolhais à celle prédite par DMAI. Ces mêmes critères prévalent dans l'étude systématique de tous les éléments alcalins et nous y ajouterons la valeur de la pression.

Pour Li, Na et Rb, des résultats de $g(r)$ obtenus par DMAI à haute pression ont été trouvés dans la littérature [Bryk14, Yamane08, Bryk13] où la densité était indiquée, nous permettant de réaliser des simulations de DM classique à la même densité. Concernant K et Cs, aucune étude expérimentale ou ab-initio donnant $g(r)$ n'a été faite à haute pression ou, si celles-ci existent, la densité correspondante n'est pas précisée. Dans ce contexte, nous avons réalisé des simulations de DMAI en utilisant le code VASP [Kresse93] avec 300 atomes à une température de 600 K pour K et Cs dans l'ensemble canonique NVT . Après l'étape de thermalisation, celle de production compte environ 10 000 pas de temps (de 3 fs chacun), dans le but de calculer le $g(r)$ et de vérifier si le système est liquide. Les pseudopotentiels [Kresse99] PAW (projector-augmented-wave) ont été utilisés pour traiter les états de valence. L'échange et la corrélation ont été décrits par l'approximation du gradient généralisé (generalized gradient approximation (GGA)), en utilisant la fonctionnelle PBE [Perdew08].

La fonction de distribution de paires $g(r)$ est tracée sur la Fig. 3.10 et le DQM sur la Fig. 3.11 le long des isochores correspondant à une densité de 768 kg.m⁻³, 1 800 kg.m⁻³, 1 800 kg.m⁻³, 3 079 kg.m⁻³ et 3 600 kg.m⁻³ pour Li, Na, K, Rb, et Cs, respectivement. On peut remarquer que $g(r)$ obtenue avec le potentiel effectif de paire concorde bien avec celui de DMAI aux températures auxquelles le métal est liquide. Excepté un léger décalage de la position des pics dans le cas de Li, l'accord est excellent entre les prédictions des deux types de simulations. Nous avons également tracé le DQM obtenu par nos simulations ab-initio de K et Cs (Fig. 3.11). L'accord est seulement quantitatif. On rappelle que le coefficient de diffusion est relié à la pente du DQM qui est très sensible à la température et donc au point fusion du modèle d'interaction. La majorité des différences peuvent certainement être attribuées à la description des interactions mais le fait que ces simulations aient été faites selon deux manières différentes devrait également être considéré (ensemble statistique, taille, pas de temps, ...). A ces densités, on observe une température de fusion entre [750 K - 800 K], [750 K - 760 K], [570 K - 585 K], [545 K - 550 K], [500 K - 505 K] pour Li, Na, K, Rb, et Cs, respectivement. A notre connaissance, les seules données disponibles de densité à la température de fusion en fonction de la pression sont celles données par les simulations ab-initio. Na est bien documenté (voir Ref. [Meyer16]), mais ce n'est pas

le cas des autres métaux pour lesquels la performance de notre potentiel ne peut être évalué qu'indirectement. En regardant par exemple de plus près le cas de Cs, la courbe de fusion expérimentale plafonne à 470 K entre 2,25 et 3,05 GPa. A $3\ 600\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et 600 K, les simulations ab-initio prédisent que le césium est liquide à une pression de 3 GPa. Par conséquent, il est raisonnable de penser que la densité à laquelle nous nous trouvons fait partie de ce plateau. A cette densité, le potentiel de Fiolhais estime que la température de fusion se situe entre 500 K et 505 K. En considérant l'existence du phénomène de surchauffe, on peut affirmer que l'accord avec les données expérimentales est potentiellement bon. Cet argument est valable pour K, Rb et Cs, mais pas pour Li. Quant au sodium, cela a déjà été discuté favorablement dans la Ref. [Meyer16].

La pression estimée par les simulations de DMAI (voir le Tableau. 3.3) est en accord avec les diagrammes de phases reportés dans la littérature et rappelés ci-dessus. Avec des potentiels dépendant de la densité tels que les nôtres, l'évaluation de la pression doit être faite avec précaution. En effet, des termes supplémentaires apparaissent dans l'expression de la pression dus à l'existence du gaz d'électrons. Pour mémoire (voir le paragraphe sur le calcul de la pression dans le chap. 2), l'énergie s'exprime par :

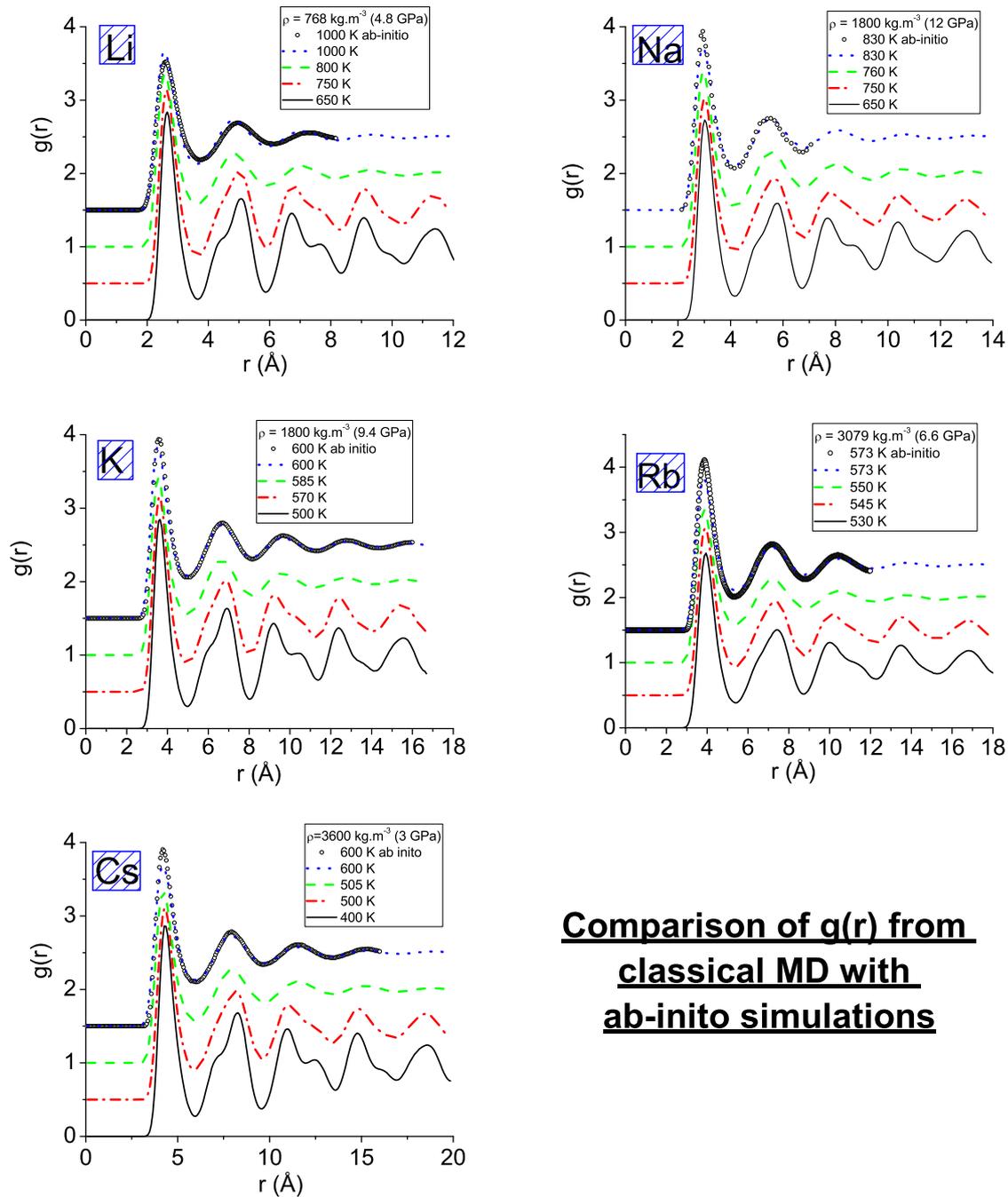
$$E = E_k + U(V) + U(\mathbf{R}, V) = \frac{3}{2}Nk_B T + Nu_0(n_e) + 2\pi\rho_{at} \int_0^\infty r^2 u(r, n_e) g(r) dr \quad (3.15)$$

où ρ_{at} et n_e sont respectivement les densités atomiques et électroniques. Dans cette expression, le terme $U(V)$ est dû au gaz d'électrons, qui est à l'origine de la dépendance en densité du potentiel effectif de paire (dépendance qui est généralement omise). Par conséquent, la pression a l'expression suivante :

$$P = \rho_N k_B T + \rho_N n \frac{du_0}{dn} - \frac{2\pi\rho_N^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{\partial u(r, n)}{\partial r} g(r) dr + 2\pi\rho_N^2 \int_0^\infty nr^2 \frac{\partial u(r, n)}{\partial n} g(r) dr. \quad (3.16)$$

Dans le membre de droite de cette équation, le premier terme est celui de la pression idéale, P_{id} , le second est celui dépendant du volume et noté P_0 , alors que les deux derniers correspondent à la partie dépendant de la structure dont la somme est notée P_{i-i} . Afin d'être cohérent, ces derniers termes sont évalués en prenant en compte le rayon de coupure utilisé dans les simulations de DM. Comme on peut le voir dans le Tableau 3.3, excepté pour le lithium, la pression obtenue par notre description des interactions est proche de celle obtenue par DMAI.

En résumé, nous pensons que, mis à part pour le lithium, la température de fusion est prédite de manière satisfaisante par notre potentiel. Notre précédente étude sur le sodium a déjà montré la validité du potentiel de Fiolhais, même dans la région haute densité et nous pouvons tirer la même conclusion quant aux autres éléments alcalins. Nous considérons que notre description des interactions est fiable pour les plus hautes densités étudiées ici. Au-delà, une localisation des électrons apparaît et n'est plus compatible avec l'écrantage auto-cohérent. Ceci correspond à la limite de notre modèle. Par conséquent, les états thermodynamiques étudiés seront tous situés en-dessous des pressions où la structure électronique et les propriétés physique des métaux liquides changent, à savoir 60 GPa [Raty07] pour Na, 19 GPa [Narygina11] pour K, 12,5 GPa [Bryk13] pour Rb et 3,9 GPa [Falconi05, Voronov02] pour Cs. Ils sont représentés schématiquement sur la Fig. 3.9. La ligne rouge correspond à la coexistence liquide-gaz. Trois isochores (lignes bleues) ont été étudiées à la densité du point de fusion, ρ_m , à plus basse densité correspondant à $0,75\ \rho_m$ et à plus haute densité correspondant à environ $1,5\ \rho_m$. L'intervalle des températures s'étend à partir de la courbe de coexistence à $0,75\ \rho_m$ ou à partir de la courbe de fusion pour les autres, jusqu'à



Comparison of $g(r)$ from classical MD with ab-initio simulations

FIGURE 3.10 – Validité du potentiel de Fiolhais à hautes densités. Fonction de distribution de paires, $g(r)$, à différentes températures. Résultats de $g(r)$ de DM classique comparés avec ceux de DMAI afin de vérifier la fiabilité de la description des interactions. Les lignes correspondent aux données obtenues des simulations par DM classique alors que les cercles sont des résultats issus de la DMAI. Des simulations ab-initio ont été réalisées dans le cadre de cette étude pour K et Cs, alors que les données pour Li, Na, et Rb sont celles des références [Bryk13, Yamane08, Bryk14]. Les courbes rouges, vertes et bleues de $g(r)$ sont décalées respectivement vers le haut de 0,5, 1, et 1,5 par rapport à celles en noire.

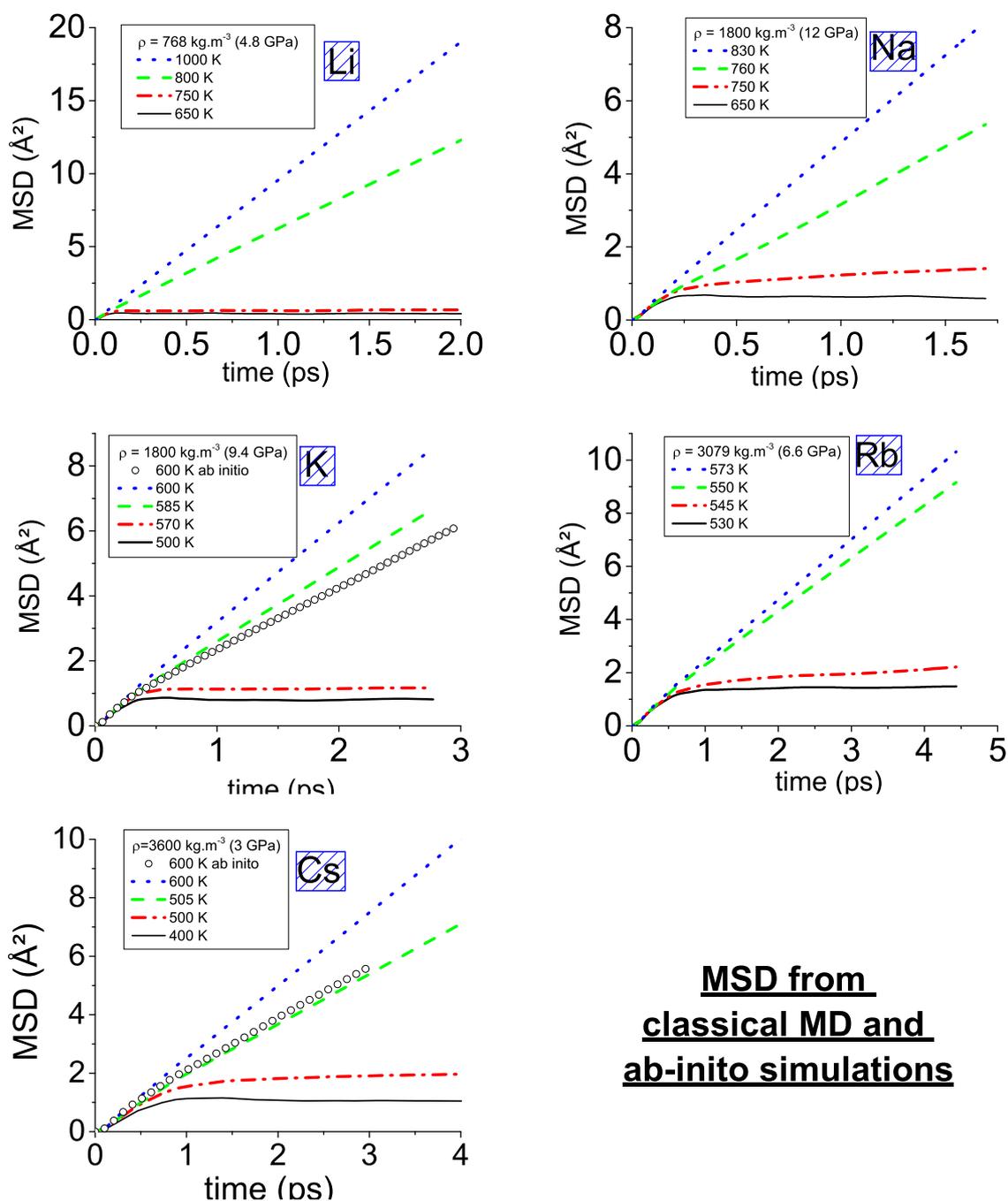


FIGURE 3.11 – Validité du potentiel de Fiolhais à haute densité. Pour chaque élément, le déplacement quadratique moyen est représenté à différentes températures afin d'évaluer la température de fusion. La légende est la même que pour la figure précédente (voir Fig. 3.10).

	T (K)	ρ (kg.m ⁻³)	P_{id} (GPa)	P_0 (GPa)	P_{i-i} (GPa)	P_{Fiol} (GPa)
Li	1000	768	0,92	-7,60	19,88	13,20
Na	830	1800	0,54	-4,17	16,49	12,86
K	600	1800	0,23	-2,72	10,85	8,36
Rb	573	3079	0,17	-1,93	7,58	5,82
Cs	600	3600	0,13	-1,39	4,91	3,63
	T (K)	ρ (kg.m ⁻³)	P_{AIMD} (GPa)	P_{Fiol} (GPa)	P_{xyz} (GPa)	$P_{xyz} + P_0$ (GPa)
Li	1000	768	4,8	13,20	19,98	12,38
Na	830	1800	12	12,86	17,08	12,91
K	600	1800	9,4	8,36	10,86	8,13
Rb	573	3079	6,6	5,82	7,30	5,37
Cs	600	3600	3	3,63	4,87	3,48

TABLE 3.3 – Pressions correspondant aux états thermodynamiques auxquelles les simulations de DMAI ont été faites. La partie supérieure du tableau correspond aux simulations de DM classique avec le pseudopotentiel de Fiolhais : P_{id} , P_0 , et P_{i-i} sont les contributions à la pression totale, P_{Fiol} . La partie inférieure compare les valeurs obtenues par la DMAI (P_{AIMD}) et par la DM classique à partir de l’Eq. 3.16 (P_{Fiol}) et à partir du tenseur des contraintes (P_{xyz}).

7 000 K. Pour la dépendance en densité, nous avons étudié des points le long d’une isotherme (ligne verte) avec des densités variant de la limite de la coexistence liquide-gaz jusqu’à $2 \rho_m$.

Pour résumer, le potentiel de Fiolhais décrit précisément le comportement au-dessus de la transition M-NM et jusqu’à des pressions d’au moins 4,8 GPa, 12 GPa, 9,4 GPa, 6,6 GPa, et 3 GPa pour Li, Na, K, Rb, et Cs, respectivement.

• Comparaison avec les données expérimentales

Nous avons vu précédemment que les diagrammes de phases sont très semblables entre métaux alcalins et cela nous amène à une discussion légitime sur l’universalité dans ce groupe d’éléments. Néanmoins, avant de discuter de l’universalité de la viscosité de cisaillement entre les métaux alcalins, nous allons comparer, pour chaque métal, nos résultats de simulation avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. Cette comparaison est présentée sur la Fig. 3.12. Les points rouges correspondent, dans chaque cas, aux simulations alors que les autres symboles de couleurs sont les mesures. Ces données expérimentales ont été obtenues à pression atmosphérique, c’est-à-dire proche de la ligne de coexistence liquide-gaz. Nos simulations ont été réalisés le long de cette ligne.

Dans chaque cas, on voit très clairement un décalage entre les données expérimentales et simulées, de l’ordre de 40% pour Li (comparé aux données de Novkov [Novikov57], 18% pour Na (Ewing [Ewing54]), 25,8% pour K (Lemmon [Lemmon64]), 9% pour Rb (Genrikh [Genrikh70]), et 21,5% pour Cs (Tsai [Tsai74]). A cause de la très basse valeur de la viscosité des alcalins, ces différences relatives semblent être plutôt élevées mais, en fait, la différence n’est seulement que

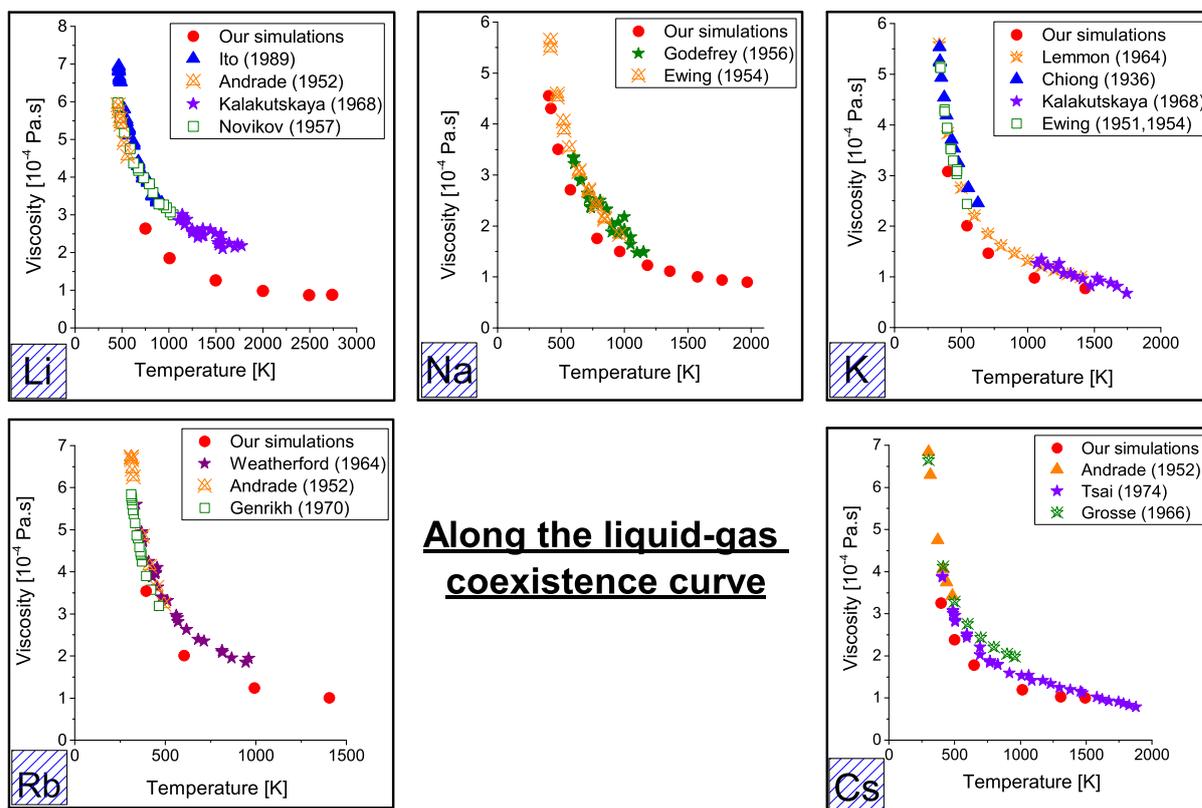


FIGURE 3.12 – Viscosité en fonction de la température le long de la coexistence liquide-gaz pour Li, Na, K, Rb, et Cs. Comparaison entre les résultats de simulations (cercles rouges) et les données expérimentales. Pour Li, les données de Novikov [Novikov57], Kalakutskaya [Kalakutskaya64], Andrade [Andrade52] et Ito [Ito89] sont représentées respectivement par des carrés, des étoiles, des triangles avec une croix et des triangles. Pour Na, les triangles avec une croix et les étoiles correspondent aux données de Ewing [Ewing54] et de Godfrey [Godfrey56]. Pour K, les données de Lemmon [Lemmon64], Chiong [Chiong36], Kalakutskaya [Kalakutskaya64] et Ewing [Ewing54] sont symbolisées respectivement par des étoiles avec une croix, des triangles, des étoiles et des carrés. Pour Rb, les données de Weatherford [Weatherford64], Andrade [Andrade52] et Genrikh [Genrikh70] correspondent aux étoiles, aux triangles avec des croix et aux carrés. Enfin, les mesures de Cs ont été réalisées par Andrade [Andrade52] (triangles), Tsai [Tsai74] (étoiles) et Grosse [Grosse66] (étoiles avec des croix).

de $4, 10^{-5}$ Pa.s pour Na, K, Cs and Rb.

Des imprécisions dans la description des interactions peuvent être une des raisons de ces différences et cela pourrait également expliquer pourquoi la température de fusion trouvée pour Li est en moins bon accord avec la valeur expérimentale que pour les autres alcalins. Néanmoins, rappelons que, du fait de la réactivité chimique de ces éléments, la viscosité est mesurée indirectement. De plus, certaines études ont montré que la viscosité des métaux liquides était très sensible aux impuretés métalliques [Kasama75] ou à la présence d'air introduit dans l'enceinte du métal (impuretés gazeuses) [Genrikh70]. Par exemple, une concentration en oxygène de 0,15 % en masse dans Rb amène une augmentation de 20% de la viscosité. Mis à part Genrikh *et al.* [Genrikh70], aucun des auteurs n'a pris de mesures spécifiques pour purifier le métal de ses impuretés gazeuses. La présence de ces impuretés, plus particulièrement de l'oxygène, pourrait être la cause de cette différence entre nos données et celles de la littérature. Cela pourrait alors expliquer pourquoi, en prenant en compte les valeurs de viscosité de Genrikh, la différence relative est beaucoup plus petite pour Rb que pour les autres métaux. Par conséquent, même si le potentiel de paire est certainement la source la plus importante d'erreurs, une mise à jour des mesures expérimentales de la viscosité de ces métaux est clairement nécessaire. Cependant, le lithium diffère des autres et présente un décalage plus important. Comme il a été mentionné précédemment, cette différence pourrait être reliée à sa structure électronique unique (pas d'électron-p dans le cœur).

Les mêmes observations que dans le cas du sodium apparaissent et nous amène à une conclusion plus générale. En dépit de la présence d'un décalage, nos données reproduisent bien la tendance de la viscosité le long de cette ligne pour tous les alcalins. Avec ce résultat, il apparaît tout à fait approprié de discuter de la dépendance en température et en densité de la viscosité dans la suite. Comme il a été mentionné précédemment, une bonne description des interactions est nécessaire pour reproduire les propriétés du matériau telle que la viscosité, ce qui semble être notre cas. Dans la mesure où aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la région haute densité du diagramme de phases, aucune comparaison ne peut être faite et la simulation numérique joue alors tout son rôle.

• Analyse qualitative

L'existence de comportements qualitativement similaires de la viscosité est une condition nécessaire pour commencer à parler d'universalité. Dans cette partie, nous nous focaliserons donc sur l'aspect qualitatif de cette propriété physique.

Dans le panneau (a) de la Fig. 3.13, la dépendance en température de la viscosité de cisaillement de tous les alcalins ont été étudiée le long de trois isochores : $0,75 \rho_m$, ρ_m , $1,5 \rho_m$. Pour des densités égales ou supérieures à ρ_m , le même comportement qualitatif de la viscosité est trouvé pour tous les éléments. Quand la température augmente, la viscosité diminue rapidement dans la région des basses températures, atteint un minimum et augmente lentement dans la région à haute température. Dans la partie à basse température, proche de la solidification, la viscosité est déterminée principalement par les effets d'interaction. Quand la température augmente, ces effets diminuent et η est déterminée par la cinétique des collisions de paires. Le minimum est localisé dans la région intermédiaire. Ce comportement a été discuté en détails dans notre étude sur Na [Meyer16] et a déjà été confirmé pour K et Cs [Meyer17]. Nous avons alors montré que la présence d'un minimum, qui est d'abord contre-intuitif, n'est pas typique des métaux alcalins

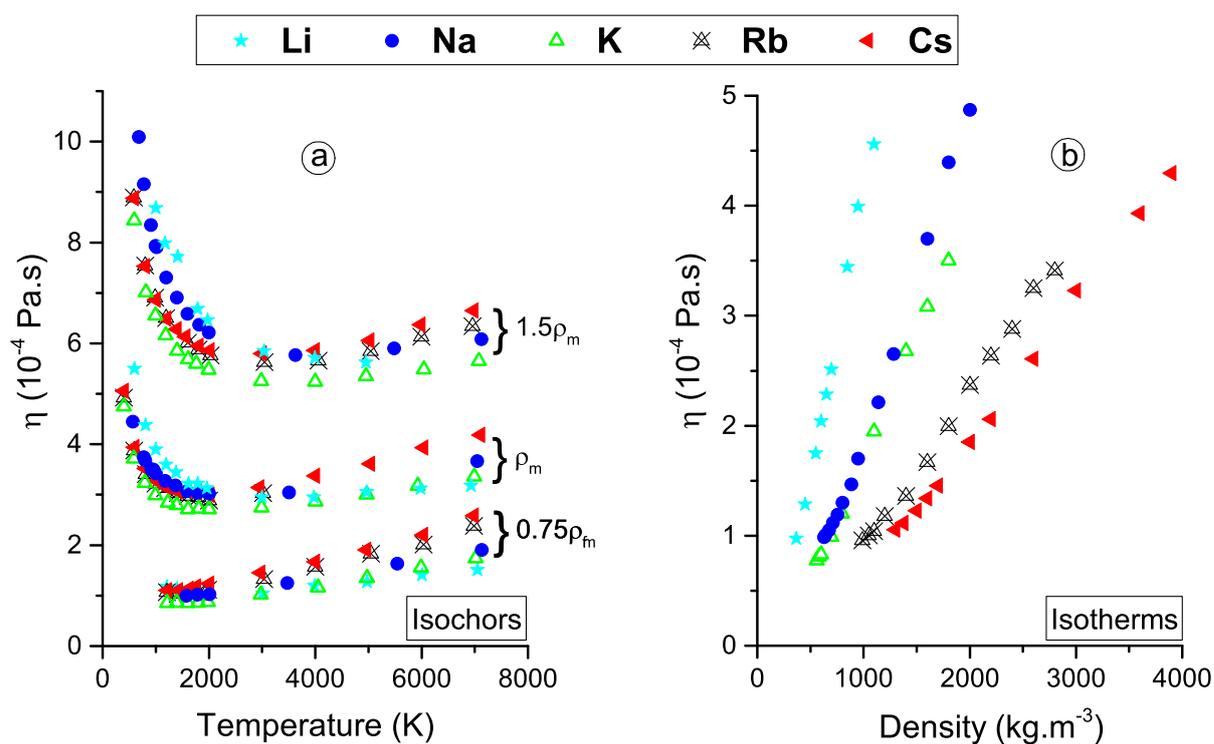


FIGURE 3.13 – Viscosité de Li (étoiles), Na (cercles), K (triangles), Rb (triangles avec croix), Cs (triangles dirigés à gauche) en fonction de la température le long de 3 isochores $0,75 \rho_m$, ρ_m et $1,5 \rho_m$ (panneau a) et en fonction de la densité le long d’une isotherme $4,3 T_m$ (panneau b). Dans le panneau (a), les courbes à ρ_m et $1,5 \rho_m$ ont été décalées vers le haut en ajoutant respectivement $1,5 \times 10^{-4}$ et $3,5 \times 10^{-4}$ Pa.s. aux valeurs de viscosité.

	η_m (10^{-4} Pa.s)	η_c (10^{-4} Pa.s)
Li	6,96	0,62
Na	7,2	0,58
K	5,6	0,49
Rb	6,44	0,62
Cs	6,8	0,64

TABLE 3.4 – Valeurs expérimentales de la viscosité de cisaillement au point de fusion ([Ohse85] pour tous les métaux alcalins) et au point critique (pour Li [Ito89], Na [Chiong36], K [Lemmon64], Rb (comme cité dans la Ref. [Cummings87]), et Cs [Andrade52]).

puisque la viscosité se comporte de la même manière dans d'autres systèmes comme les gaz rares à des densités correspondant au liquide [Meier04]. Des études expérimentales et des simulations réalisées sur l'argon ont montré cette caractéristique. De plus, Rosenfeld [Rosenfeld99] a prédit un minimum de la viscosité en fonction de la température sur la base de loi d'échelle d'entropie. Enfin, à basses densités ($0,75 \rho_m$), on peut habituellement modéliser ces groupes d'isochores par une simple fonction linéaire. En effet, la ligne de coexistence liquide-gaz nous empêche d'avoir une vue d'ensemble claire du comportement de la viscosité à plus basses températures.

Dans le panneau (b) de la Fig. 3.13, la dépendance en densité de la viscosité de cisaillement des alcalins est représentée le long d'isothermes correspondant à $4,3 T_m$. Pour tous les éléments, la viscosité augmente avec la densité à cause de l'augmentation de l'effet des interactions atomiques. Dans la région des hautes densités, le comportement de la viscosité est linéaire alors que les valeurs de viscosité ne sont pas accessibles aux basses densités à cause de la ligne de coexistence.

Pour les deux dépendances, le même comportement est retrouvé pour chaque alcalin. Ceci fait naître la question de l'existence d'une universalité de la dépendance en température et en densité, mais d'un point de vue quantitatif maintenant.

• Universalité de la viscosité

Afin d'établir l'universalité de la viscosité des métaux alcalins, nous avons besoin de définir des quantités réduites, mais aussi de vérifier si elles obéissent quantitativement à la même loi. Deux choix possibles peuvent être utilisés pour réduire les données : le point de fusion (T_m, ρ_m) ou le point critique (T_c, ρ_c). Les valeurs expérimentales de la viscosité correspondant à ces deux points spécifiques sont résumées pour les cinq alcalins dans le Tableau 3.4.

Dans le panneau (a) de la Fig. 3.14, la viscosité de cisaillement obtenue dans nos simulations pour Li, Na, K, Rb et Cs le long de la courbe de coexistence liquide-gaz est présentée en fonction de la température. Réduite par le paramètre approprié, c'est-à-dire le point de fusion, on voit qu'il n'y a pas de doute quant à l'universalité de la viscosité des alcalins le long de la ligne de coexistence. Si la viscosité est réduite par le point critique, alors les courbes ne démarrent pas à la même valeur de T_c/T_m , ce rapport étant différent selon les métaux.

Dans le panneau (b) de la Fig. 3.14 sont tracées les isothermes correspondant à $4,3 T_m$ et réduites par le point de fusion pour Li, Na, K, Rb et Cs. Une fois encore, un comportement universel évident apparaît le long des isothermes réduites jusqu'à $1,6 \rho_m$. A partir de cette densité,

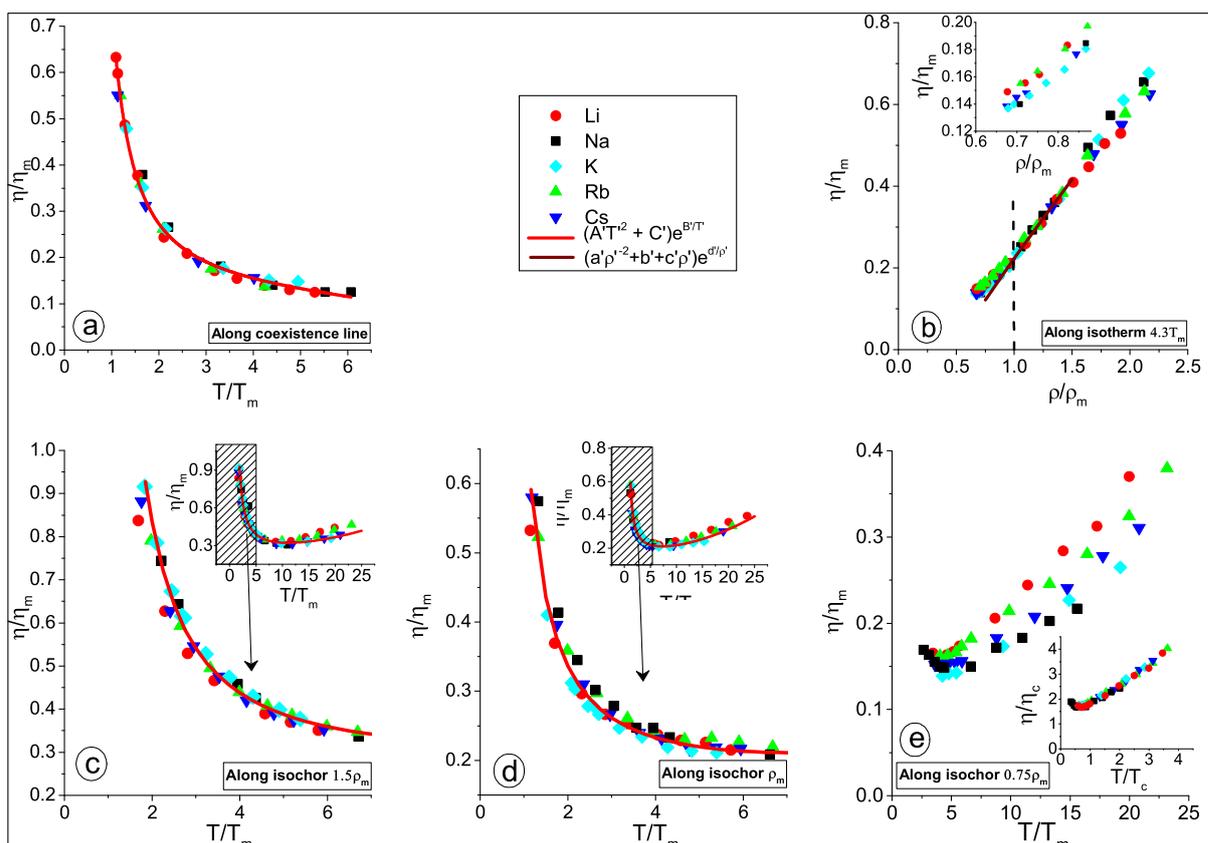


FIGURE 3.14 – Viscosité réduite de Li, Na, K, Rb, et Cs. Les panneaux (a), (b), (c), (d) et (e) représentent respectivement les valeurs de viscosité réduites par le point de fusion le long de la ligne de coexistence, d’une isotherme à $4,3 T_m$, d’une isochore à $1,5 \rho_m$, d’une isochore à ρ_m , et d’une isochore à $0,75 \rho_m$. Les valeurs de viscosité de Li, Na, K, Rb, et Cs sont représentées respectivement par des cercles rouges, carrés noirs, des losanges bleu ciel, des triangles verts et des triangles bleus dirigés vers le bas. Les encarts des panneaux (c) et (d) montrent les courbes dans l’intervalle complet de température alors que celui du panneau (b) correspond à un grossissement de l’intervalle à basse densité. Dans l’encart du panneau (e) sont montrées les valeurs des viscosités réduites par le point critique et obtenues le long d’une isochore à $0,75 \rho_m$.

les isothermes semblent se séparer en deux groupes. Les métaux les plus légers, lithium et sodium, tendent à se dissocier des plus lourds. Même si les diagrammes de phases sont qualitativement les mêmes, ils sont quantitativement très différents à haute densité. Par conséquent, ce n'est pas surprenant que la séparation se produise dans cet intervalle de densité. Pour des densités ordinaires, la structure de bande des métaux alcalins est de type gaz d'électrons libres, mais à des densités plus importantes, leurs structures électroniques s'écartent de ce comportement à cause des orbitales des électrons de cœur qui commencent à se recouvrir [Neaton99]; ceci implique des modifications dans la configuration électronique de valence. Les plus hautes densités auxquelles nous travaillons sont moins importantes que celles où les transitions électroniques se produisent. Néanmoins, le comportement de la viscosité sous pression pourrait être sensible à ces modifications. De plus, une transition électronique de type s-d se produit pour des métaux lourds tandis qu'une transition de type s-p apparaît pour Li et Na [Degtyareva14]. Les deux types de transitions pourraient être également à l'origine de la séparation entre les métaux légers et lourds.

En dessous de ρ_m , une séparation est également trouvée (voir l'encart du panneau b). Son origine pourrait s'expliquer par le fait que, près de la transition M-NM, il y a des modifications dans la distribution électronique et la viscosité reflète cela. Cependant, la séparation en deux groupes dans cette région de densité correspond seulement à une différence de l'ordre de 7%. La discussion concernant le caractère universel de la viscosité reste donc pertinente.

Dans les panneaux (c) et (d) de la Fig. 3.14, la viscosité simulée est représentée le long de deux isochores bien définies : à la densité du point de fusion, ρ_m , et à une densité plus élevée, $1,5 \rho_m$. Pour les deux densités, la viscosité est calculée pour Li, Na, K, Rb et Cs, jusqu'à 7 000 K. D'abord, il apparaît que le meilleur moyen de réduire ces données est de les tracer en fonction du point de fusion. Ensuite, tous les éléments alcalins montrent une nette universalité le long des deux isochores, mais aussi à l'intérieur de l'intervalle spécifique de température. En effet, jusqu'à $7 T_m$, le comportement de la viscosité est quantitativement le même, quel que soit le métal considéré.

Comme précisé au-dessus, c'est principalement l'effet des interactions qui domine dans cet intervalle. Dans l'étude de Wax *et al.* [Wax01], les interactions atomiques des métaux alcalins ont été calculées en utilisant le potentiel de Fiolhais. Un comportement universel de la propriété de diffusion a été trouvé près du point de fusion. Ici, les mêmes observations sont faites pour la viscosité à ρ_m , mais également à $1,5 \rho_m$. Dans l'intervalle des basses températures, la partie potentielle prévaut sur la partie cinétique. En regardant de plus près la forme du potentiel $u(r)$ des éléments alcalins (Fig. 3.15), il pourrait être objecté que l'universalité de la viscosité est le résultat de l'utilisation de la même expression du pseudo-potentiel, à savoir celui proposé par Fiolhais. Du fait du comportement universel des interactions des métaux alcalins, il ne serait alors pas surprenant de retrouver un comportement universel de la viscosité dans cet intervalle de densité. En d'autres mots, on pourrait penser que la viscosité est universelle car la forme du potentiel l'est aussi en raison de l'utilisation du même pseudo-potentiel pour tous les éléments. Cependant, dans le travail de Wax *et al.* [Wax00], le potentiel de Fiolhais a été utilisé pour calculer les interactions des métaux alcalino-terreux. Il a été montré que ce potentiel décrit précisément les interactions dans ces métaux, mais il est apparu qu'il n'existe pas de comportement universel des interactions. Par conséquent, le potentiel de Fiolhais n'est donc pas la cause de l'universalité de la viscosité qui est bien une caractéristique présente chez les métaux alcalins quand la partie potentielle est dominante. A contrario, à plus hautes températures, le rapport est inversé et l'effet

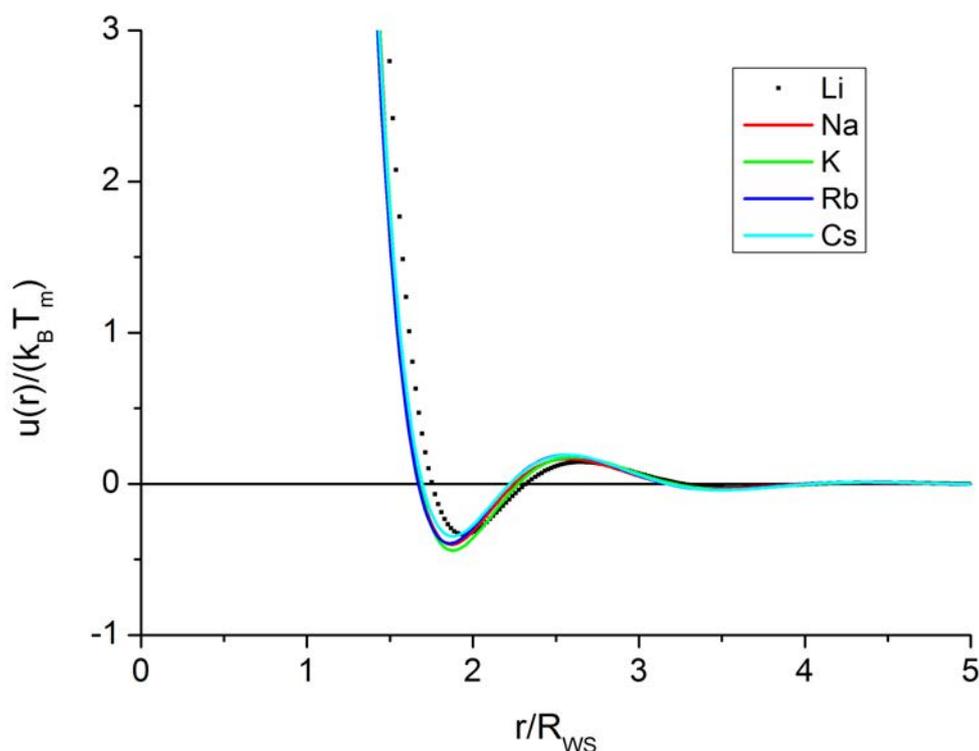


FIGURE 3.15 – Potentiel effectif de paire en unités réduites au point de fusion à pression ambiante ; T_m et R_{WS} sont la température de fusion et le rayon de Wigner-Seitz.

des interactions devient négligeable comparé à l'excitation thermique. Etant donné que la partie cinétique dépend de la masse des particules, cela explique la différence de comportements de viscosité à plus hautes températures entre les métaux.

Le long de l'isochore $0,75 \rho_m$ (panneau (e)), l'universalité est moins remarquable. En effet, les quantités réduites qui permettent que les courbes coïncident autant que possible ont été définies par rapport au point critique. La difficulté de trouver le paramètre réduit satisfaisant pourrait venir des rapports de densité et de température entre point critique et point de fusion qui sont différents entre les cinq éléments alcalins. Par exemple, dans la région des basses densités, les viscosités des éléments semble suivent qualitativement le même comportement mais ne coïncident pas, particulièrement pour Li. En effet, Li a le rapport entre point critique et point de fusion le plus élevé, ce qui amène à explorer l'intervalle de température sur une plus grande étendue que pour les autres alcalins. Par conséquent, nous avons plus d'information concernant le comportement en température de la viscosité pour Li que pour les autres alcalins sur l'échelle de température réduite. Cela explique pourquoi la courbe de sa viscosité démarre à une valeur de T/T_c plus basse.

De plus, le recouvrement imparfait des courbes réduites de viscosité pourrait être expliqué par le fait que les courbes de coexistence des métaux alcalins sont extrêmement asymétriques, comparées à celles des gaz rares, par exemple. Cela serait dû au principe des états correspondants

[Guggenheim45] qui n'est pas respecté dans le groupe des alcalins, puisque le type de liaison n'est pas similaire dans le liquide et dans l'état gazeux. Proche de la transition N-NM, la plupart des électrons sont attachés à leurs atomes parents, occupant ainsi spatialement les orbitales atomiques [Hensel90]. La nature des interactions électroniques entre atomes change donc avec la diminution de la densité et l'augmentation de la température (le long de la courbe de coexistence). De nouveau, le rapport entre les densités critique et de fusion est différent d'un métal à un autre, il n'est ainsi pas possible de trouver un état thermodynamique en commun dans la région des basses densités de la phase liquide et cela pourrait expliquer pourquoi le comportement de la viscosité n'est pas rigoureusement universel d'un point de vue quantitatif.

Pour finir, une autre hypothèse qui expliquerait le non recouvrement rigoureux des courbes est que les points critiques pourraient ne pas être précisément localisés, plus spécialement pour Li où T_c est la plus élevée des alcalins. Comme déjà mentionné au-dessus, la précision des mesures est sévèrement limitée par leur nature hautement réactive à haute température, mais également par le contrôle et la mesure de la température pour toute expérience à haute température. La mesure de la température devient particulièrement difficile près du point critique à cause de la présence d'effets parasites causés par les gradients de température [Hensel89].

Par conséquent, la viscosité a un comportement quantitativement universel sur un large intervalle de température (jusqu'à $7 T_m$), de densité (jusqu'à $1,6 \rho_m$). Cependant, cela ne semble pas être le cas à basses densités, principalement du fait des différents rapports entre point critique et point de fusion qui ne permettent pas de définir précisément des états correspondants entre les métaux alcalins.

Étant donné le caractère universel évident de la viscosité des alcalins, nous pouvons dans ce cas nous demander si il est possible de modéliser le comportement visqueux universel et ainsi relier la viscosité de chacun d'entre eux. La partie suivante discutera ce point.

• Expression universelle de la viscosité

Comme il a été mentionné avant, par universalité, nous entendons qu'il est possible de définir un ensemble de variables réduites (universelles) qui permettent d'obtenir quantitativement le comportement de la viscosité pour n'importe lequel des alcalins et quel que soit l'état thermodynamique. Étant donnée la difficulté de mesurer expérimentalement la viscosité, cette possibilité serait utile pour évaluer la viscosité d'un métal à partir des données d'un autre. Ceci pourrait, bien sûr, être possible également à partir de résultats de simulation.

Ainsi, pour des états où la viscosité a été obtenue en fonction de la température, c'est-à-dire le long de la ligne de coexistence liquide-gaz ou le long d'isochores, l'ensemble complet de données a été réduit par le point de fusion ($\eta' = \frac{\eta}{\eta_m}$, $T' = \frac{T}{T_m}$, $\rho' = \frac{\rho}{\rho_m}$). En considérant l'Eq. 3.8 qui prend en compte explicitement la température et la densité, et en introduisant les quantités réduites précédentes, on obtient :

$$\eta'(\rho', T') = \left[\left(\frac{\alpha'_A}{\rho'^2} + \beta'_A \right) \cdot T'^2 + (\alpha'_C + \beta'_C \cdot \rho') \right] \cdot e^{\left(\frac{\alpha'_B}{\rho'^2} + \beta'_B \right) / T'}. \quad (3.17)$$

Dans cette expression, $\alpha'_A = (\alpha_A T_m^2) / (\rho_m^2 \eta_m)$, $\beta'_A = (\beta_A T_m^2) / \eta_m$, $\alpha'_B = \alpha_B / (\rho_m^2 T_m)$, $\beta'_B = \beta_B / T_m$, $\alpha'_C = \alpha_C / \eta_m$, et $\beta'_C = (\beta_C \rho_m) / \eta_m$ sont des paramètres universels valides pour n'importe

	A	B	C
α'	$1,814 \times 10^{-4}$	$-1,900$	$9,111 \times 10^{-3}$
β'	$1,633 \times 10^{-4}$	$3,474$	$0,143$

TABLE 3.5 – Paramètres universels de l'Eq. 3.17.

quel métal alcalin et dont les valeurs ont été déduites de notre étude sur le sodium [Meyer16] et résumées dans le Tableau 3.5.

Pour des états où la viscosité a été obtenue en fonction de la température, c'est-à-dire le long d'une isochore, l'ensemble des données peut être ajusté par une version réduite de l'Eq. 3.4. Cette équation devient :

$$\eta'(T') = (A'T'^2 + C') . e^{B'/T'} \quad (3.18)$$

avec $A' = \frac{AT_m^2}{\eta_m}$, $B' = \frac{B}{T_m}$ et $C' = \frac{C}{\eta_m}$, des paramètres universels (c'est-à-dire indépendants du métal) bien que fonction de la densité réduite, ρ' . De plus, cette expression fonctionne remarquablement bien le long de la ligne de coexistence. Dans ce cas, A' , B' et C' sont indépendants de la densité.

Pour des états le long d'une isotherme, une version réduite de l'Eq. 3.9 peut être utilisée :

$$\eta'(\rho') = (a'\rho'^{-2} + b' + c'\rho') . e^{d'/\rho'^2} \quad (3.19)$$

où $a' = \frac{a}{\rho_m^2 \eta_m}$, $b' = \frac{b}{\eta_m}$, $c' = \frac{c\rho_m}{\eta_m}$ et $d' = \frac{d}{\rho_m^2}$ sont des paramètres universels dépendant seulement de la température.

Les valeurs des paramètres pour toutes les courbes ajustées par ces expressions (tracées sur la Fig. 3.14) sont spécifiées dans le Tableau 3.6. D'abord, le long de la courbe de coexistence liquide-gaz, il est possible de trouver la valeur de la viscosité réduite avec une incertitude de 10% quel que soit l'élément alcalin. Ceci est très satisfaisant étant donné que la précision avec laquelle cette propriété peut être mesurée est au moins du même ordre. Ensuite, en considérant les isochores ρ_m et $1,5 \rho_m$ dans les panneaux (c) et (d), on obtient une viscosité réduite avec une incertitude inférieure à 10% dans les deux cas, pour des températures allant jusqu'à $7 T_m$. Cela correspond à de très hautes températures (supérieures à 2 500 K), difficiles à atteindre dans le cas de mesures de viscosité pour des alcalins. De surcroît, entre 7 et $25T_m$, l'accord reste très satisfaisant. Enfin, étant donné que le comportement de la viscosité le long d'isothermes est universel entre ρ_m et $1,6 \rho_m$, il est possible d'y déterminer la viscosité réduite avec une incertitude de 5%. En ce qui concerne l'isochore à $0,75 \rho_m$, la grande dispersion des courbes correspondant aux cinq alcalins ne permet pas de les ajuster par une seule courbe.

En conséquence, avec les paramètres universels obtenus à partir des Eqs. 3.17, 3.18 ou 3.19, on dispose d'une viscosité réduite qui permet de retrouver la valeur de la viscosité de n'importe quel métal alcalin dans les états thermodynamiques modélisés. Inversement, si la viscosité de l'un des alcalins est connue dans un état thermodynamique donné, il est alors possible de calculer la viscosité réduite, et par conséquent, d'estimer la viscosité d'un autre métal alcalin dans l'état thermodynamique correspondant. Dans notre précédent travail [Meyer16], nous avons étudié la viscosité de Na plus en détails, en faisant une étude très fouillée en considérant un nombre d'états thermodynamiques beaucoup plus important que dans la présente étude, et à partir de laquelle nous avons obtenu les paramètres universels du Tableau 3.5.

	a'	b'	c'	d'
isotherm 4,3 T_m	$7,52 \times 10^{-3}$	0,0272	0,319	-0,441
	A'	B'	C'	-
coexistence	$-5,72 \times 10^{-4}$	1,98	0,104	-
isochore ρ_m	$3,45 \times 10^{-4}$	1,57	0,152	-
isochore 1,5 ρ_m	$2,43 \times 10^{-4}$	2,63	0,223	-

TABLE 3.6 – Valeurs des paramètres des régressions. A' , B' et C' sont des paramètres issus de l'Eq. 3.18 tandis que a' , b' , c' et d' proviennent de l'Eq. 3.19. Excepté le cas de la courbe de coexistence où les paramètres ont été obtenues en modélisant simultanément les données réduites des cinq alcalins, les valeurs sont obtenus à partir des α' et β' du Tableau 3.5.

Prenons un exemple afin d'appuyer l'intérêt de ce travail. Connaissant les valeurs respectives de η_m , ρ_m , et T_m du Rubidium, on peut estimer qu'à $(1,3 \rho_m; 5 T_m) = (1\,897 \text{ kg.m}^{-3}; 1\,750 \text{ K})$, sa viscosité est d'environ $2,08 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$, en accord avec la Fig. 3.13. Grâce à cette étude, la valeur de la viscosité de n'importe quel métal alcalin peut être prédite dans un intervalle de températures compris entre T_m et $20 T_m$, et pour une densité comprise entre ρ_m et $2\rho_m$.

Dans la section précédente sur l'étude du sodium liquide, les paramètres sont donnés et permettent de déduire les expressions de la viscosité pour le sodium correspondant aux Eqs. 1.34 ou 1.5 le long d'une isochore ou d'une isotherme à n'importe quelle température entre 700 et 7 000 K et à n'importe quelle densité entre 900 et 2 000 kg.m^{-3} . Par conséquent, à partir de la présente étude, la valeur de viscosité de n'importe quel métal peut donc être trouvé sur les intervalles de température et de densité correspondants. Par ailleurs, on relie souvent la viscosité à la diffusion. La suite logique de cette étude consistera donc à vérifier si cette propriété dynamique est elle aussi universelle et dans quelle mesure, elle l'est.

3.1.4 Universalité de la diffusion dans les alcalins

Dans notre précédente étude consacrée au sodium, nous avons également étudié la validité de la relation de Stokes-Einstein

$$D = \frac{k_B T}{C \pi \eta R} \quad (3.20)$$

où D est le coefficient d'auto-diffusion. Nous en avons conclu que cette relation est valide dans le cas du sodium sur tous les états étudiés, avec $C = 3,6$ et R identifié au rayon de Wigner-Seitz proportionnel à $\rho^{-1/3}$. L'universalité du coefficient d'auto-diffusion a déjà été le sujet d'une étude à pression ambiante [Wax01, Wax02, Kaptay08] et notre travail étend ce thème aux hautes pressions. Si on considère par exemple l'état thermodynamique réduit $(1,5\rho_m; 4.T_m)$, correspondant à $(778,5 \text{ kg.m}^{-3}; 1790 \text{ K})$ et $(2752,5 \text{ kg.m}^{-3}; 1200 \text{ K})$ pour Li et Cs, on peut estimer à partir de l'Eq. 3.17 la valeur des viscosités respectives de ces deux métaux : $3,05 \times 10^{-4}$ et $2,99 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$. En utilisant l'Eq. 3.20, on obtient les estimations du coefficient de diffusion pour cet état thermodynamique ($D_{SE}^{Li} = 4,69 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{SE}^{Cs} = 1,83 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), en très bon accord avec les valeurs obtenues directement à partir de nos simulations avec le DQM (à savoir, $D_{MD}^{Li} = 4,76 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{MD}^{Cs} = 1,76 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

La question de l'universalité et des lois d'échelle portant sur le coefficient de diffusion, D ,

reste une question ouverte depuis de nombreuses années [Rosenfeld77, Rosenfeld99, Dzugutov01]. Cette thématique a déjà fait l'objet d'études sur les métaux alcalins [Wax01, Wax02, Kaptay08] mais, la plupart du temps, ces études se cantonnent à la pression ambiante. L'universalité et les lois d'échelle sont des aspects intéressants car ils permettent d'estimer, voire de déterminer de manière précise une propriété physique à partir de la connaissance de cette propriété dans un système différent sous des conditions thermodynamiques qui peuvent être elles aussi différentes. Dans la sous-section précédente, nous avons traité de l'universalité de la viscosité, η , des alcalins sur une large partie du diagramme de phases. Nous avons conclu que cette propriété pouvait être universelle et être décrite par une simple relation (voir Eq. 3.17) pour des températures comprises entre T_m et $7 T_m$ et pour des densités variant de $0,85\rho_m$ à $1,5\rho_m$, où T_m et ρ_m correspondent à la température et densité du point de fusion à pression ambiante.

En supposant que la relation de Stokes-Einstein est valide sur un intervalle similaire du diagramme de phases de l'étude détaillée sur le sodium liquide [Meyer16], cela suggère donc que le coefficient de diffusion pourrait également être universel. En réduisant l'Eq. 3.20 par le point de fusion à pression ambiante, nous proposons la relation suivante :

$$D' = \frac{T' \rho'^{1/3}}{\eta'}. \quad (3.21)$$

Dans cette relation, le coefficient de diffusion, la viscosité, la température et la masse volumique réduits sont définis respectivement comme $D' = D/D_m$, $\eta' = \eta/\eta_m$, $T' = T/T_m$, et $\rho' = \rho/\rho_m$. Concernant la relation de Stokes-Einstein, R est le rayon hydrodynamique qui peut être identifié au rayon de Wigner-Seitz, proportionnel à $\rho^{-1/3}$. Le paramètre C est une constante déterminée par les conditions d'écoulement de la particule dans le fluide ; dans le cas du sodium liquide, nous avons suggéré que, jusqu'à des hautes densités, $C = 3,6$ quand les coefficients de diffusion sont corrigés des effets de tailles finies, sinon $C = 3,9$.

Dans cette sous-section, nous discutons de l'exactitude de l'Eq. 3.21 pour les cinq alcalins. Considérons les résultats de simulation effectuées avec le pseudo-potentiel de Fiolhais, pour la plupart, dans les mêmes conditions que les résultats montrés précédemment. Pour les autres, les données on été extraites des Ref. [Wax01, Wax02]. Les états étudiés peuvent être séparés en deux isochores ($\rho' = 1$ et $1,5$), pour des températures comprises entre celles de fusion jusqu'à $T' = 7$. La viscosité a été estimée à partir de l'Eq.3.17. Les valeurs du coefficient de diffusion ont été obtenues à partir du travail de Wax *et al.* [Wax01] pour $\rho' = 1$ (plus particulièrement les valeurs de D_m) et à partir de nos simulations, pour $\rho' = 1, 5$. L'utilisation de deux sources différentes de données donne un caractère plus général à cette étude. Les données correspondantes au point de fusion sont rassemblées dans le Tableau 3.7.

Afin de juger de la validité de l'Eq. 3.21, nous avons calculé les paramètre universel

$$u = \frac{D' \eta'}{T' \rho'^{1/3}} \quad (3.22)$$

dont l'écart par rapport à l'unité mesure le manque d'universalité. Pour les états considérés à ρ_m , les résultats sont tracés sur la Fig. 3.16. Comme il l'a été vu, on obtient clairement une constante, toutefois ce n'est pas celle à laquelle on s'attend. Une petite augmentation peut aussi être remarquée quand T' tend vers 1, c'est-à-dire quand les températures sont plus proches de celle de fusion.

	T_m (K)	ρ_m (kg.m ⁻³)	D_m (Å ² .ps ⁻¹)	η_m (10 ⁻⁴ Pa.s)
Li	453	519	0,625	6,96
Na	371	925	0,435	7,20
K	337	829	0,397	5,60
Rb	350	1459	0,309	6,44
Cs	301	1835	0,264	6,80

TABLE 3.7 – Données du point de fusion pour tous les alcalins. Les coefficients de diffusion sont obtenus à partir de la Ref. [Wax01], alors que les viscosités sont des valeurs expérimentales reportées plus haut.

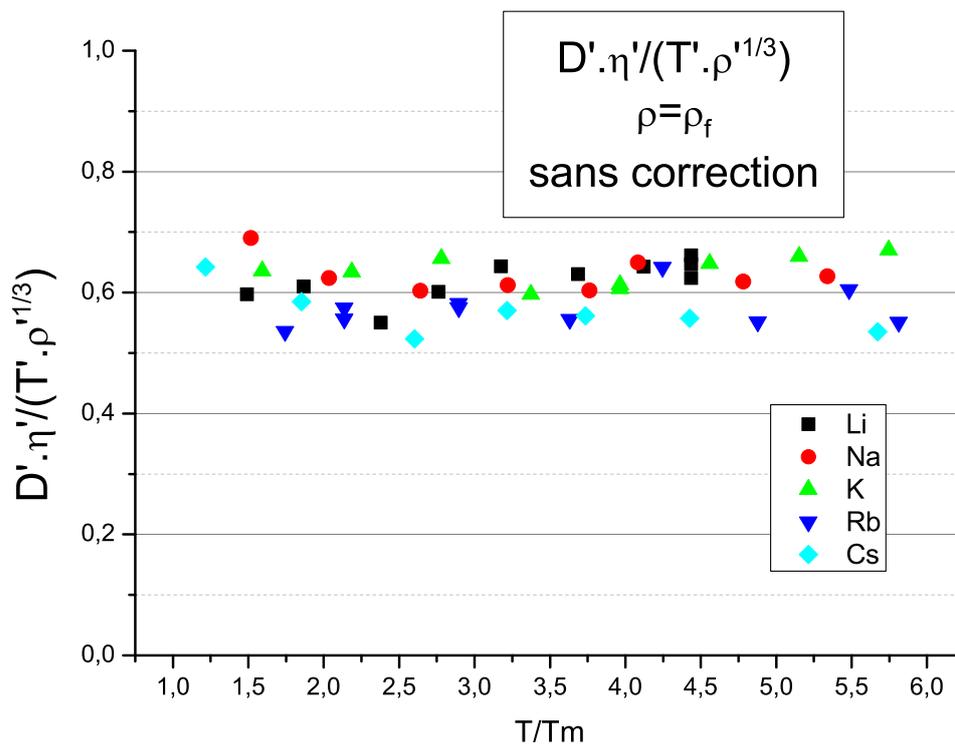


FIGURE 3.16 – Universalité des paramètres à la densité de fusion à partir des données brutes.

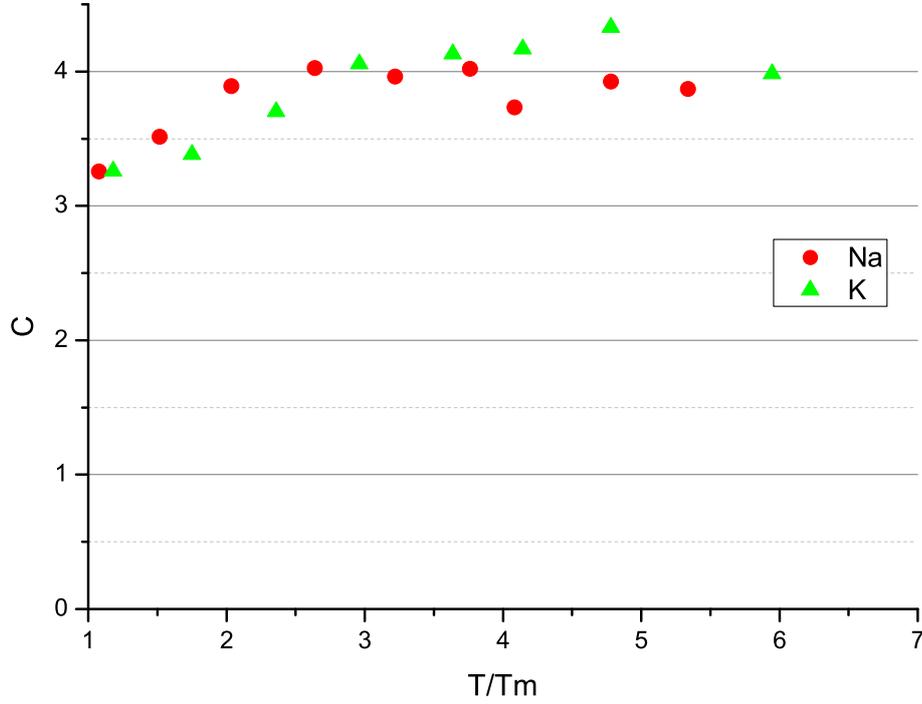


FIGURE 3.17 – Paramètre C en fonction de T' pour Na (cercles rouges) et K (triangles verts) à la densité ρ_m .

Afin d'expliquer ce désaccord, deux aspects doivent être considérés. Le premier est la valeur de la viscosité au point de fusion. Comme il l'a été mentionné précédemment, le potentiel de Fiolhais prédit des valeurs de viscosité plus faibles que l'expérience. En effet, en introduisant $T' = 1$ et $\rho' = 1$ dans l'Eq. 3.17, on obtient $\eta' = 0,756$ au lieu de 1. Par conséquent, pour être cohérents, nous devrions réduire nos données de viscosité par l'estimation de simulation de η_m , ou corriger les valeurs de η de simulations pour prendre en compte ce désaccord. Le second point est plus subtile car il concerne la validité de la relation de Stokes-Einstein. Il est bien connu que la relation échoue à décrire les liquides surfondus, où des modifications dans le régime dynamique apparaissent à des températures inférieures à T_m (hétérogénéités dynamiques par exemple). Il n'est pas évident que la transition démarre uniquement en-dessous de T_m . Afin d'examiner ce point, nous avons calculé le paramètre C en fonction de T' pour Na et K à la densité de fusion ρ_m . Les valeurs correspondantes sont représentées sur la Fig. 3.17. On peut voir clairement qu'en dessous de $T' = 2$, le comportement du fluide commence à changer.

C passe de la valeur attendue de $C = 3,9$ à environ $C_m = 3,25$ au point de fusion. Ceci est également observé à une densité de $1,5\rho_m$ quand on se rapproche de la température de fusion correspondante. Par conséquent, pour des états pas très éloignés de la fusion, l'Eq. 3.21 doit être corrigée pour prendre en compte cette transition. En prenant en compte ces deux aspects, on peut considérer un paramètre corrigé universel $u^* = u \times (\eta_m^{exp}/\eta_m^{DM}) \times (C/C_m)$. Les résultats sont montrés sur la Fig. 3.18 pour les deux densités. Comme il a été vu, pour $T' > 2$, l'accord

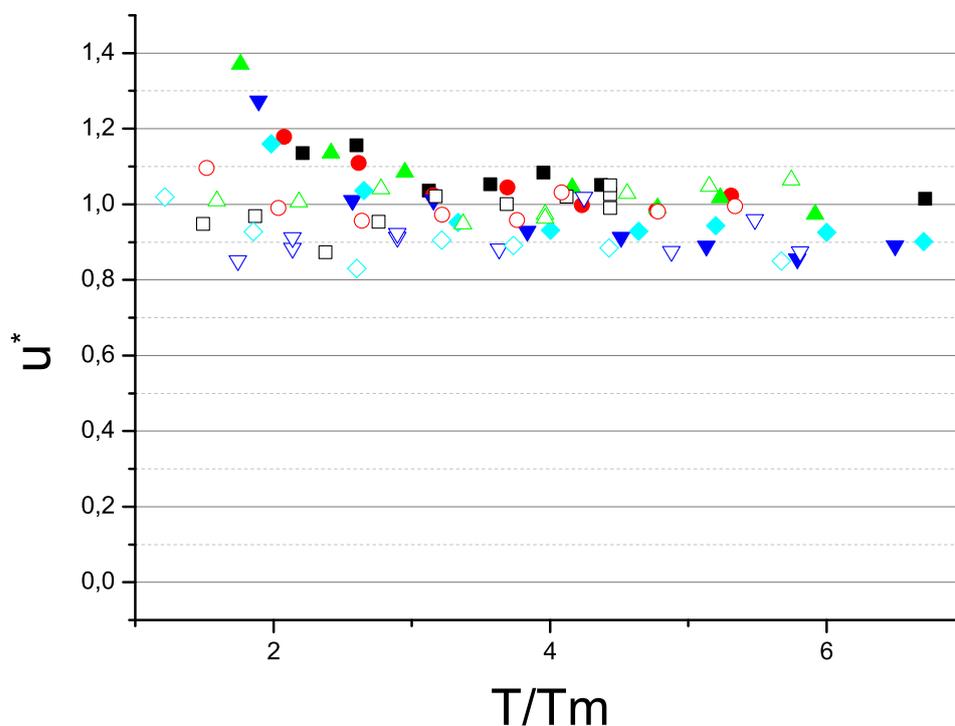


FIGURE 3.18 – Paramètre universel corrigé u^* en fonction de T' pour Li (carrés noirs), Na (cercles rouges), K (triangles verts vers le haut), Rb (triangles bleus vers le bas), et Cs (losanges bleus ciel), à la densité ρ_m (symboles ouverts) et $1,5\rho_m$ (symboles pleins).

est excellent à la densité du point de fusion, là où les valeurs de u^* sont proches de l'unité et avec une incertitude de 10%. A $1,5\rho_m$, cet intervalle est atteint pour des valeurs de T' un peu plus élevées. On peut expliquer ceci en considérant qu'à cette densité, la température du point de fusion est plus élevée que T_m , indiquant que la fusion se produit à des valeurs de T' plus importantes que 1.

3.1.5 Conclusion générale

Nous avons étudié la viscosité de cisaillement des alcalins par dynamique moléculaire à l'équilibre sur un large intervalle de densités, incluant la région à très haute densité. Pour prospecter cette partie du diagramme de phases, la vérification de la fiabilité des interactions est un passage obligé. Le potentiel de Fiolhais a ainsi montré qu'il était valide jusqu'à, respectivement, 4,8 GPa, 12 GPa, 9,4 GPa, 6,6 GPa et 3 GPa pour Li, Na, K, Rb et Cs. Une comparaison entre viscosités expérimentale et simulée a été faite et l'accord est apparu être satisfaisant. Même si la source de l'écart existant pourrait venir en grande partie du potentiel interatomique, une mise à jour des données expérimentales est nécessaire. En effet, l'étude de Genrikh [Genrikh70], qui est la plus récente sur la viscosité, a montré que la différence serait principalement due aux impuretés gazeuses contenues dans l'échantillon lors des mesures.

D'autre part, le même comportement qualitatif de la viscosité a été observé pour tous les alcalins. Le long d'isochores, la viscosité présente un minimum quand la température augmente, excepté aux plus basses densités prospectées. Le long d'isothermes, elle augmente de façon monotone. Un comportement universel a été trouvé le long de la courbe de coexistence liquide-gaz, mais également le long des isochores correspondant à ρ_m et $1,5 \rho_m$ jusqu'à des températures de $7 T_m$. Concernant les isochores dans la région des basses densités du diagramme de phases, il semble difficile de relier le comportement de la viscosité des différents éléments alcalins. Les différents rapports de température et de densité entre points critique et de fusion sont responsables de cet échec.

Grâce à l'Eq. 3.18, une viscosité réduite est obtenue, ce qui permet de déduire la viscosité de n'importe quel élément alcalin quelle que soit la température le long de ces états thermodynamiques. Le long d'une isotherme, la viscosité apparaît être une propriété universelle jusqu'à une densité correspondant à $1,6 \rho_m$, densité à laquelle la structure électronique des métaux alcalins commence à changer considérablement. Parmi les cinq métaux alcalins, le lithium se distingue car il ne suit pas précisément le comportement universel. Ceci doit certainement être relié à sa structure électronique unique, mais les différences restent néanmoins faibles.

Comme beaucoup d'autres propriétés, la viscosité a un comportement universel sur une large plage du diagramme de phases. Ceci est particulièrement utile puisque, comme il a été expliqué, la connaissance d'une valeur donnée d'une propriété de l'un des alcalins permet d'estimer la même propriété dans des états thermodynamiques correspondant pour tous les autres. Cette possibilité pourrait également être appliquée aux données expérimentales. Étant donné l'impossibilité de mesurer la viscosité des alcalins à haute pression et haute température de nos jours, ce travail est donc d'un grand intérêt car il permet la prédiction de résultats avec une incertitude raisonnable.

Pour finir, nous avons étudié la justesse de l'Eq. 3.21 pour les cinq alcalins dans l'intervalle de densité compris entre ρ_m et $1,5\rho_m$, et dans un intervalle de température compris entre celle du fusion jusqu'à $7 T_m$. En prenant en compte les incertitudes entre les prédictions de simulation et les données expérimentales au point de fusion, mais également les changements dans le régime dynamique à proximité du point de fusion, nous avons montré que cette relation est valide à 10% près. En considérant que, sous conditions de hautes pressions/hautes températures, les déterminations expérimentales de la viscosité et du coefficient de diffusion sont difficiles, une telle relation est donc intéressante. En effet, elle permet la détermination de la viscosité à partir des données de diffusion et vice-versa. De plus, elle permet d'estimer les données pour n'importe quel alcalin quand on connaît la propriété correspondante d'un seul de ces éléments, avec une précision raisonnable.

3.2 Viscosité des mélanges

Dans cette section, nous présentons nos résultats pour la viscosité des mélanges binaires dont la problématique est développée dans une première partie. La deuxième partie correspond à une étude systématique sur les mélanges binaires de Lennard-Jones. Outre l'influence des asymétries des interactions et de leur éventuelle non-additivité, un modèle de fluide effectif à un composant sera testé dans le cas des mélanges additifs. La validité de la relation de Stokes-Einstein sera également discutée. Dans une dernière partie, les conclusions de cette étude systématique seront

confrontées à deux alliages réels, K-Cs qui est un mélange aléatoire, et Li-Bi qui est hétérocoordonné.

3.2.1 Problématique

L'intérêt technologique des liquides métalliques a été reconnu très tôt, par exemple afin de refroidir les soupapes de moteurs thermiques qui sont évidées et partiellement remplies de sodium liquide [Heron28, Koch35] afin de garantir une meilleure évacuation de la chaleur. Cela demeure un sujet de recherche technologique actuel, notamment en remplaçant le sodium par des alliages métalliques [Ohtsubo98].

Les raisons plaçant pour leur emploi dans ces dispositifs sont multiples car ils possèdent une très faible viscosité (inférieure à l'eau), un point d'ébullition élevé et une bonne conduction thermique.

Toutefois, ils peuvent présenter quelques inconvénients. S'agissant des alcalins, on sait que la réactivité chimique est très forte. Par ailleurs, dans le domaine mécanique, leurs points de fusion peuvent être trop élevés, au-dessus de la température de démarrage du moteur. À ce niveau, les alliages peuvent permettre de baisser la température de solidification sous les points de fusion des corps purs qui les constituent, notamment pour ceux qui présenteraient un eutectique. Il est alors utile de connaître l'évolution de certaines propriétés, et notamment de la viscosité, en fonction de la composition de l'alliage.

Néanmoins, parlant d'alliages, un autre élément peut devenir important, l'ordre chimique, et il est primordial de considérer son influence sur la viscosité car il n'est pas a priori évident que la viscosité (ou d'autres propriétés, d'ailleurs) de l'alliage s'obtienne par simple interpolation entre les corps purs.

Si l'évolution de la viscosité des corps purs est assez bien comprise aujourd'hui, qu'il s'agisse de fluides modèles comme Lennard-Jones [Meier04] ou de fluides réels comme les métaux à pression ambiante sur la base d'expériences [Kaptay05] ou sur une large plage du diagramme de phases sur la base de simulations numériques [Meyer16, Meyer17, Meyer17b], il n'en est pas de même pour les mélanges. Aussi, pour lever une partie du voile sur ce sujet, nous nous intéresserons d'abord à des mélanges binaires modèles de Lennard-Jones où l'influence de l'additivité du potentiel sur le comportement de la viscosité sera testée en jouant sur les différents paramètres tels que le rapport de taille, de masse et d'énergie pour des systèmes équimolaires et dépendants de la concentration. Ces derniers résultats seront comparés à des fluides rendus non-additifs. La relation de SE sera discutée sur la bases des résultats de fluides additifs. Enfin, étant donné le volume de données qu'induit la variation de concentration, on discutera d'une possible simplification en ramenant le mélange à un fluide effectif à un composant. Cette étude systématique permettra d'expliquer, dans la seconde section, le comportement de la viscosité de deux mélanges réels, K-Cs et Li-Bi, qui sont opposés du point de vue de l'ordre chimique : l'un est aléatoire, l'autre est hétérocoordonné.

3.2.2 Influence des paramètres d'interaction sur la viscosité d'un mélange modèle

Le présent travail a été réalisé pour répondre aux questions suivantes. D'abord, quel est l'effet d'asymétrie du rapport de masse, de taille et du paramètre d'énergie sur la viscosité du mélange ? Pour une asymétrie donnée, comment évolue t-elle en fonction de la concentration ? Le comportement de la viscosité d'un mélange peut-il être ramené au comportement d'un fluide à un composant ? Qu'en est-il des résultats de la diffusion et de la validité de la relation de Stokes-Einstein ? Enfin, quel effet produit la non-additivité des interactions sur la viscosité ?

• Détails des simulations

Les calculs ont été réalisés avec $N=2048$ particules dans un volume V , à une température T donnée. La concentration est donnée par la fraction molaire de l'espèce 1, notée $x_1 = N_1/N$. Les unités de longueur, de masse, d'énergie, de température, de pression, de viscosité et de diffusion sont notées respectivement σ_1 , m_1 , ε_1 , ε_1/k_B , $\frac{\varepsilon}{\sigma^3}$, $\frac{\sqrt{m\varepsilon}}{\sigma^2}$ et $\frac{\sqrt{m\sigma^2}}{\varepsilon}$. Dans ces unités, on prend $T^* = 1,15$ et $P^* = 4,18$ pour toutes les simulations. Nous avons décidé de fixer la pression P étant donné que les mesures expérimentales se font habituellement dans ces conditions.

Dans un premier temps, nous nous focaliserons principalement sur les mélanges additifs en utilisant les règles de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2 \quad (3.23)$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1\varepsilon_2)^{1/2}, \quad (3.24)$$

où, par définition, $\sigma_{ii} \equiv \sigma_i$ et $\varepsilon_{ii} \equiv \varepsilon_i$, pour $i = 1, 2$. Nous nous intéresserons aux effets de non-additivité à la fin de ce travail.

Trois types de simulations ont été réalisés : avec une asymétrie de masse ($m_1 \neq m_2$), de paramètre d'énergie ($\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$) et de taille ($\sigma_1 \neq \sigma_2$). Pour chaque expérience, nous ne considérerons qu'une seule asymétrie à la fois, c'est-à-dire que les deux autres quantités seront égales entre les deux espèces. Le potentiel de paire est coupé à $r_c = 4,5\sigma_1$. L'algorithme de Verlet sous forme des vitesses est utilisé pour intégrer les équations du mouvement de Newton, avec un pas de temps $\Delta t = 0,01 \sigma_1 \sqrt{\frac{m_1}{\varepsilon_1}}$. Pour chaque système, la thermalisation se déroule sur 50 000 pas de temps. Huit trajectoires indépendantes sont générées en utilisant l'ensemble NVE , chaque simulation comprenant 6 millions de pas de temps. A partir de chaque simulation, six fonctions d'autocorrélation des contraintes sont calculées. Par conséquent, chaque valeur de η correspond à une moyenne sur 48 calculs. Pour plus de détails, se référer à la section 1.4.1.

• Mélange à volume constant

Dans cette section, les calculs ont été réalisés à volume constant, contrairement aux sections suivantes qui correspondent à des mélanges simulés à une pression fixe ($P^* = 4,18$). Quant à la température et à la densité, nous avons gardé $T^*=1,15$ et $\rho^* = 0,893$. Ici, seules les asymétries d'énergies et de tailles ont été considérées dans le but d'illustrer la difficulté de travailler à volume

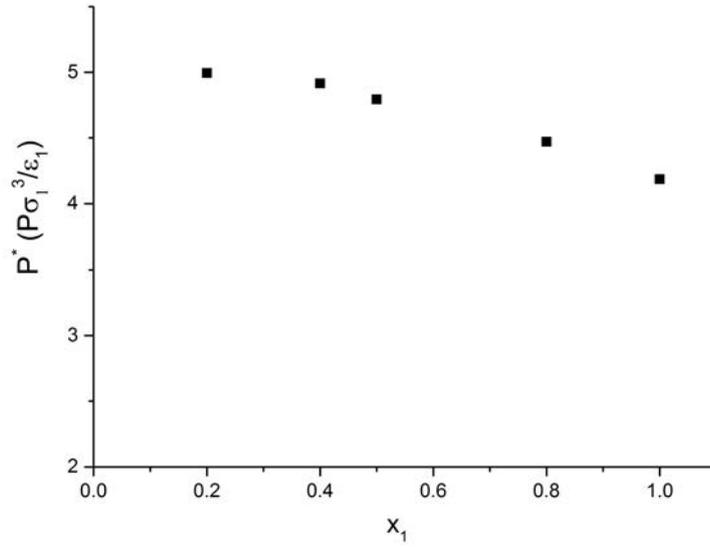


FIGURE 3.19 – Pression en fonction de la concentration x_1 , pour un mélange à volume constant quelle que soit la concentration. Le rapport des paramètres d'énergie vaut $\epsilon_1/\epsilon_2 = 2$.

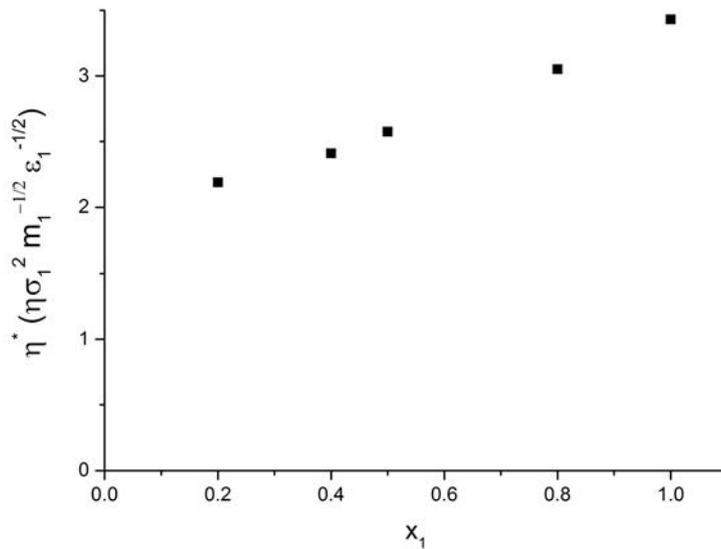


FIGURE 3.20 – Viscosité en fonction de x_1 , pour un mélange à volume constant quelle que soit la concentration. Le rapport des paramètres d'énergie vaut $\epsilon_1/\epsilon_2 = 2$.

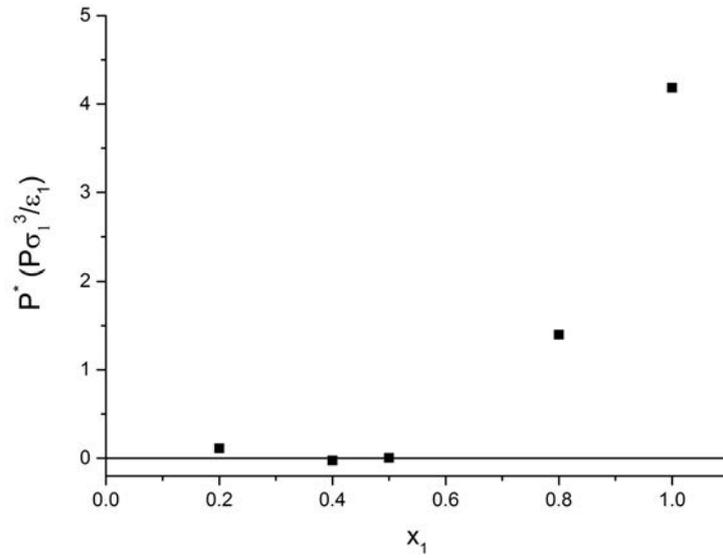


FIGURE 3.21 – Pression en fonction de la concentration x_1 , pour un mélange à volume constant quelle que soit la concentration. Le rapport des tailles vaut $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$.

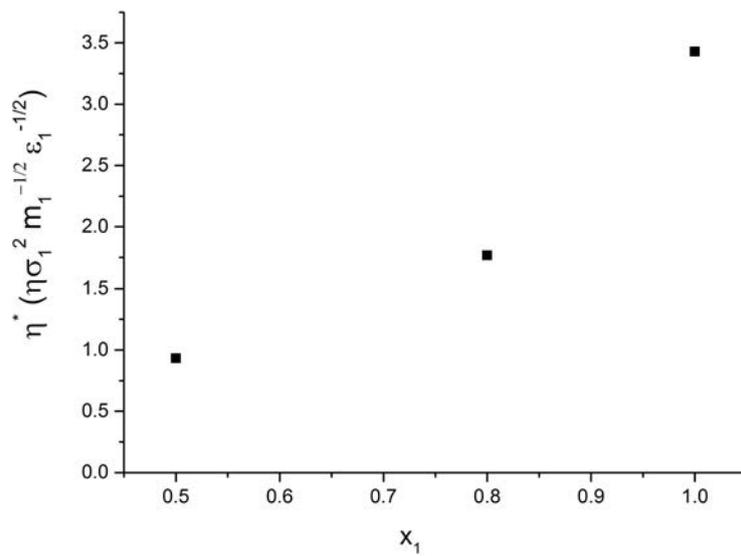


FIGURE 3.22 – Viscosité en fonction de x_1 , pour un mélange à volume constant quelle que soit la concentration. Le rapport des tailles vaut $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$.

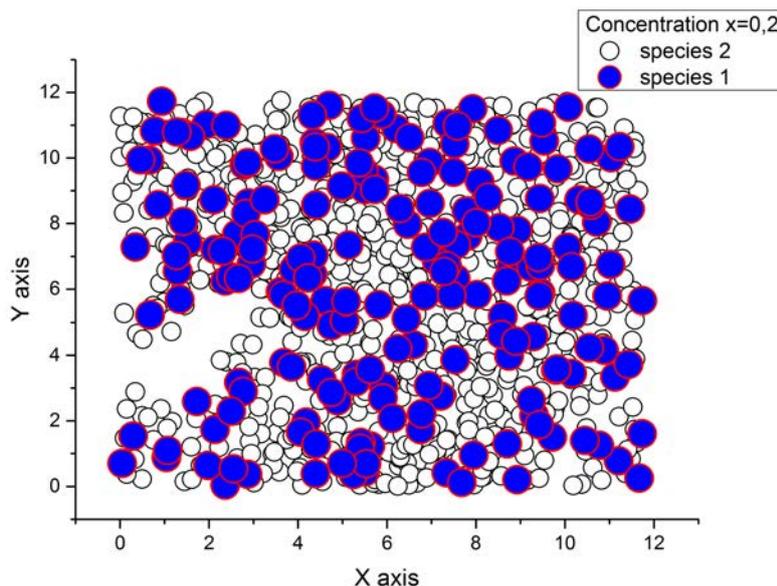


FIGURE 3.23 – Image instantanée de la boîte de simulation lors de la séparation de phases à $x=0,2$ quand $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$.

constant lorsqu'on ne connaît pas le diagramme de phases. A notre connaissance, peu de données sont en effet disponibles [Lamm01, Lamm01b, Lamm02].

Les résultats pour le rapport d'énergie $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$ sont montrés sur les Figs. 3.19 et 3.20. La première figure représente l'évolution de la pression avec x_1 et on peut voir que celle-ci augmente quand la concentration x_1 diminue. Cela s'explique par le fait qu'on rajoute de plus en plus de particules moins attractives dans le système. Sur la Fig. 3.20 est tracée l'évolution de η en fonction de x_1 . On constate qu'elle diminue quand x_1 diminue ce qui est cohérent avec une baisse de l'attraction entre particules.

Les résultats obtenus pour le rapport de taille $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$ correspondent aux graphiques des Figs. 3.21 et 3.22. Ici, le fait d'avoir de plus en plus de petites particules quand x_1 décroît provoque une importante chute de la pression, de telle manière qu'elle devient proche de zéro quand la concentration descend en-dessous de 0,5. Si x_1 diminue encore davantage, alors on assiste à une séparation de phases du système correspondant à la transition liquide-gaz (Fig. 3.23). En conséquence, il n'est pas possible d'étudier le système en-dessous de la valeur limite de concentration $x_1 = 0,5$. La Fig. 3.22 montre comment évolue la viscosité η avec x_1 pour $0,5 \leq x_1 \leq 1$. Sans surprise, elle diminue quand x_1 diminue. On verra que cette quantité reste presque constante dans le système simulé à pression fixe.

En conséquence, il apparaît que les mélanges à pressions constantes sont plus stables à étudier car on évitera plus facilement les séparations ou transitions de phases. Par ailleurs, ils sont plus proches des conditions expérimentales. Pour ces raisons, nous avons choisi de mener la suite de l'étude à pression constante même si cela nous a imposé d'ajuster la valeur de la taille de boîte de simulation (par dichotomie) pour chaque état thermodynamique étudié.

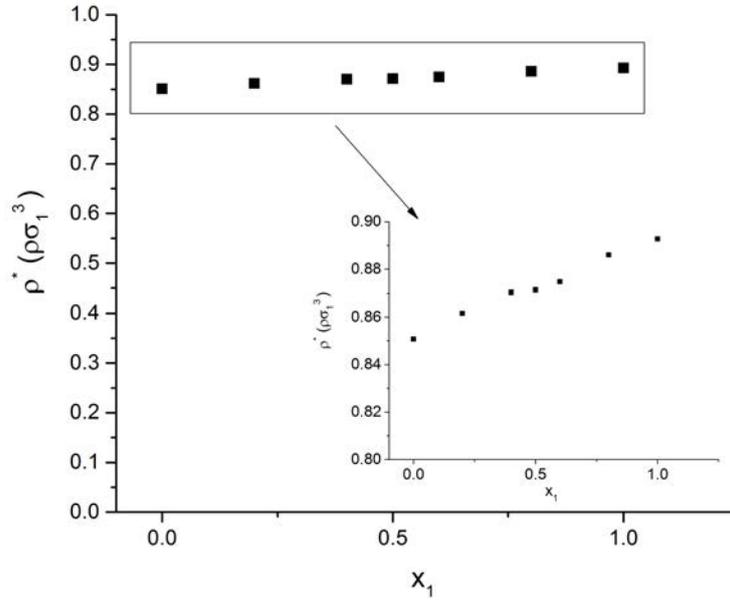


FIGURE 3.24 – Densité réduite $\rho\sigma_1^3$ en fonction de la fraction molaire x_1 et avec $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$. La température est fixée à $T^* = 1,15$ (en unité ε_1/k_B). La pression est fixée à $P^* = 4,18$ (en unité ε_1/σ_1^3).

• Thermodynamique des mélanges

Dans la suite de notre étude, la pression et la température sont fixées. Par conséquent, si asymétrie de taille ou d'attraction il y a, nous adapterons la densité du mélange afin de maintenir constante la pression. Par contre, cet ajustement n'est pas nécessaire dans le cas de l'asymétrie de masse puisque le potentiel d'interaction ne dépend pas explicitement de la masse des particules.

Pour comprendre l'impact de ces différentes asymétries, nous rappelons que :

$$P^* = P_{id}^* + P_{ex}^* \quad (3.25)$$

où la pression idéale est $P_{id}^* = \rho_{at}k_B T$ et la pression d'excès est donnée par le viriel, qui dépend de ε et de σ des espèces [Callen85]. On peut alors séparer P_{ex}^* en :

$$P_{ex}^* = P_{ex,r}^* + P_{ex,a}^* \quad (3.26)$$

où $P_{ex,r}^*$ est positif et provient de la répulsion (donc lié à σ), et $P_{ex,a}^*$ est négatif et vient de l'attraction (donc lié à ε).

Notre état de référence correspond à $x_1 = 1$, pour lequel nous avons $T^* = T_0^* = 1,15$, $P = P_0^* = 4,18$ et $\rho^* = \rho_0^* = 0,8927$. Sur la Fig. 3.24 est montrée l'évolution de la densité en fonction de la concentration x_1 quand $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$. On constate que la densité diminue quand la concentration du mélange est enrichie en espèce 2. On peut facilement le comprendre, étant donné que, comme l'espèce 2 est moins attractive, $P_{ex,a}^*$ dans l'Eq. 3.26 sera moins négatif. Afin

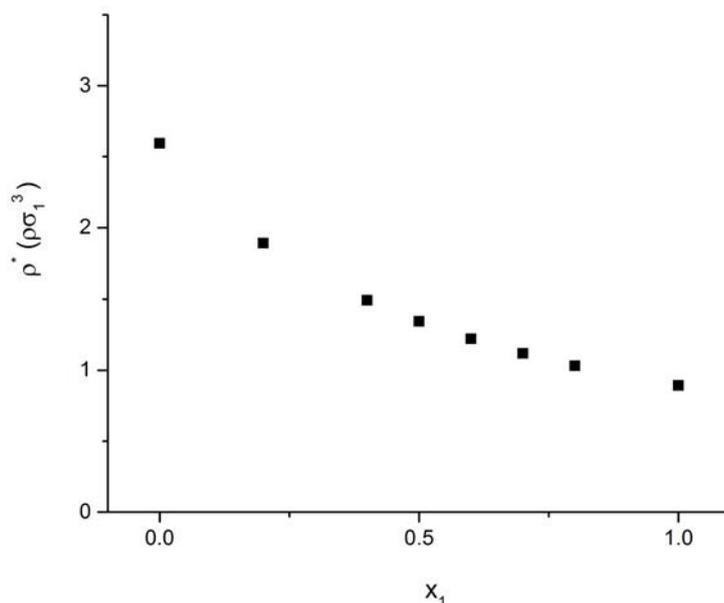


FIGURE 3.25 – Densité réduite $\rho\sigma_1^3$ en fonction de la fraction molaire x_1 et avec $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$. La température est fixée à $T^* = 1,15$ (en unité ε_1/k_B). La pression est fixée à $P^* = 4,18$ (en unité ε_1/σ_1^3).

de compenser cet effet, $P_{ex,r}^*$ doit diminuer, ce qui signifie que les particules s'éloigneront les unes des autres ce qui induit à une diminution de la densité du système. Bien-sûr, si ρ^* change, P_{id}^* est aussi modifié en conséquence pour garder P^* constant.

Sur la Fig. 3.25, nous montrons de la même manière l'évolution de la densité en fonction de x_1 pour $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$. On voit que lorsque x_1 diminue, ρ^* cette fois augmente fortement. Qualitativement, cette augmentation est causée par la taille plus petite de l'espèce 2. Dans ce cas, si ρ_{at} est fixé, $P_{ex,r}^*$ dans l'Eq. 3.26 diminuera fortement et ne pourra être compensé par une variation de $P_{ex,a}^*$. La seule manière de maintenir la pression est alors de comprimer le système, amenant à rapprocher les particules de plus en plus les unes des autres.

• Systèmes asymétriques additifs

Dans toute cette partie, les mélanges étudiés sont additifs, conformément aux règles de Lorentz-Berthelot (Eqs. 3.23 et 3.24). Nous verrons d'abord, sur des mélanges équimolaires, l'influence des différentes asymétries. Puis, pour une asymétrie donnée, nous examinerons l'évolution de η^* et D^* avec la concentration. Nous confronterons ensuite ces mélanges au concept de pseudo-corps pur. Pour finir, nous examinerons la validité de la relation de SE.

a) Influence des asymétries Dans cette section, nous considérons des mélanges équimolaires, c'est-à-dire avec une concentration fixe $x_1 = 0,5$, et nous étudions séparément l'impact de

l'asymétrie de masse, d'énergie et de taille sur la viscosité puis sur la diffusion.

Nous présentons les résultats de viscosité sur la Fig. 3.26. Le graphique du haut montre les effets de l'augmentation de l'asymétrie du rapport de masses $m_2/m_1 > 1$. Comme attendu, η^* augmente quand le rapport m_2/m_1 augmente car l'espèce 2 devient de plus en plus lourde. Le graphique du milieu représente les effets de l'augmentation de l'asymétrie du rapport d'énergie $\gamma = \varepsilon_1/\varepsilon_2 > 1$ sur la viscosité. Cette fois, η^* diminue quand le rapport augmente. L'interprétation est assez simple : quand l'espèce 2 devient de moins en moins attractive, la viscosité du système chute. L'effet est amplifié par la diminution de la densité du système afin d'avoir P^* constant, comme discuté précédemment dans la section 3.2.2. Cependant, quand le rapport est grand, η^* semble atteindre une valeur plateau. Enfin, le graphique du bas illustre les effets de l'augmentation d'asymétrie du rapport de tailles $\alpha = \sigma_1/\sigma_2 > 1$. De façon surprenante, η^* n'évolue pas beaucoup avec ce rapport, excepté la présence d'un faible minimum à $\alpha = 1,1$. On est, ici, en présence d'une compétition entre deux facteurs. D'abord, lorsque $\alpha > 1$, cela signifie que l'espèce 2 est plus petite et la viscosité a tendance alors à diminuer. D'autre part, puisque la densité du système augmente quand α augmente, cela aura pour conséquence d'engendrer une élévation de η^* . Voilà pourquoi, en combinant les deux facteurs, η^* reste relativement constant en fonction de α .

Sur la Fig. 3.27, nous présentons les résultats du coefficient de diffusion, D_1^* pour l'espèce 1, et D_2^* pour l'espèce 2. La valeur de référence est $D_0^* = 4,72 \cdot 10^{-2}$, quand ces deux espèces ont mêmes m , ε et σ . La figure du haut montre les effets de l'augmentation de l'asymétrie de masse quand $m_2/m_1 > 1$. La présence d'espèce plus lourde ralentit les deux, c'est-à-dire que D_1^* et D_2^* diminuent avec l'augmentation du rapport de masses. Toutefois, D_2^* reste plus faible car correspondant à la diffusion de l'espèce la plus lourde. La différence reste néanmoins peu importante. Le graphique du milieu représente les effets de l'augmentation d'asymétrie du rapport d'énergie $\gamma = \varepsilon_1/\varepsilon_2 > 1$. Ici, on voit que les deux coefficients D_1^* et D_2^* augmentent avec γ . Cela peut se comprendre comme l'addition de deux effets : les particules de l'espèce 2 sont moins attractives entre elles et avec celles de l'espèce 1, et le système est moins dense que celui de référence. On remarque également que l'effet est plus fort avec le coefficient D_2^* , augmentant plus rapidement que D_1^* par rapport à la valeur de référence. Bien évidemment, changer ε_2 affecte davantage l'espèce 2 que l'espèce 1. Le graphique du bas illustre les effets de l'augmentation d'asymétrie des tailles $\alpha = \sigma_1/\sigma_2 > 1$. De façon surprenante, D_1^* et D_2^* ne montrent pas la même tendance. On a D_2^* qui croît avec α , et D_1^* qui montre une tendance inverse après une légère augmentation à $\alpha = 1,1$. A la plus élevée des valeurs étudiées de α où $\alpha = 1,5$, on a $(D_2^* - D_0)/D_0 = 0,55$ et $(D_1^* - D_0)/D_0 = -0,03$. Ceci montre que la diffusion de l'espèce 1 n'est pas beaucoup affectée par α , contrairement à celle de l'espèce 2. Cela est dû à la combinaison de deux causes : une plus petite taille de l'espèce 2 et un système plus dense. Comme ils provoquent des effets inverses sur la diffusion, il est moins évident de pouvoir prédire la résultat final de chaque espèce.

b) Influence de la concentration En connaissant le comportement des deux espèces pures du mélange, on peut alors se demander comment le système réagit aux concentrations intermédiaires. Pour ce faire, nous présentons les simulations à diverses concentrations pour une asymétrie donnée de masse, du paramètre d'énergie, et de taille.

L'exploration de la dépendance en concentration est d'abord étudiée pour des rapports de masses $m_2/m_1 = 1,1, 1,5$ et 3. Les résultats sont montrés sur la Fig. 3.28. Sur le graphique du haut, la viscosité est représentée en fonction de x_1 et on peut voir que les résultats entre les deux

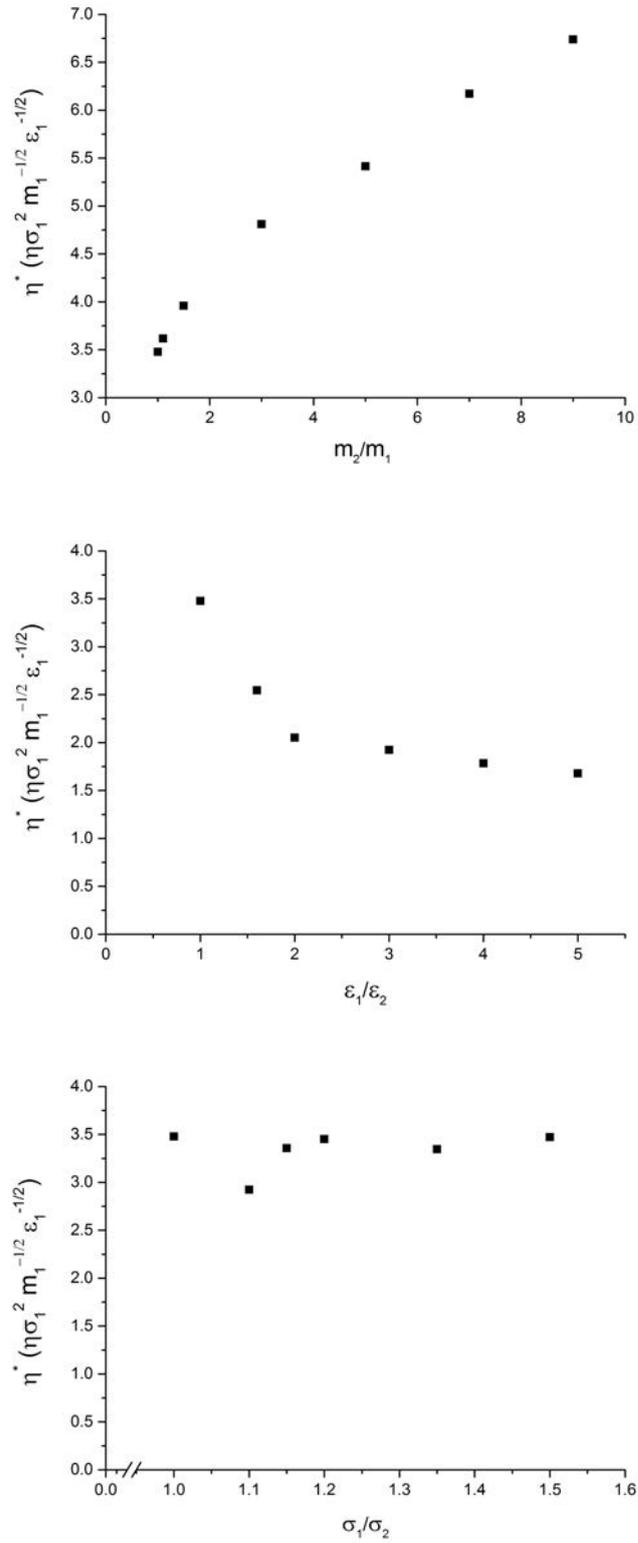


FIGURE 3.26 – Viscosité en fonction des rapports de masses m_2/m_1 , de paramètres d'énergie $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ et de tailles σ_1/σ_2 , pour des mélanges équimolaires (figures de haut en bas).

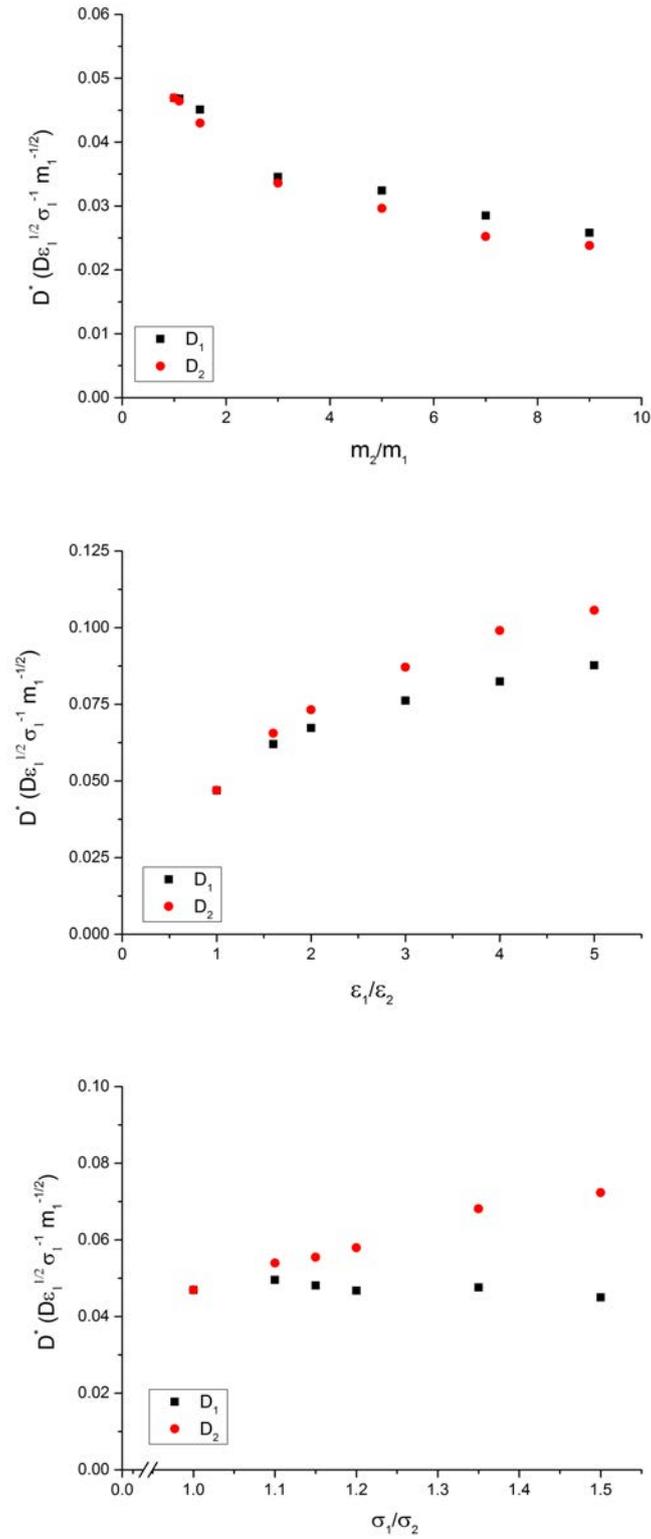


FIGURE 3.27 – Coefficients de diffusion en fonction des rapports de masses m_2/m_1 , des paramètres d'énergie $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ et de tailles σ_1/σ_2 , pour des mélanges équimolaires (figures de haut en bas).

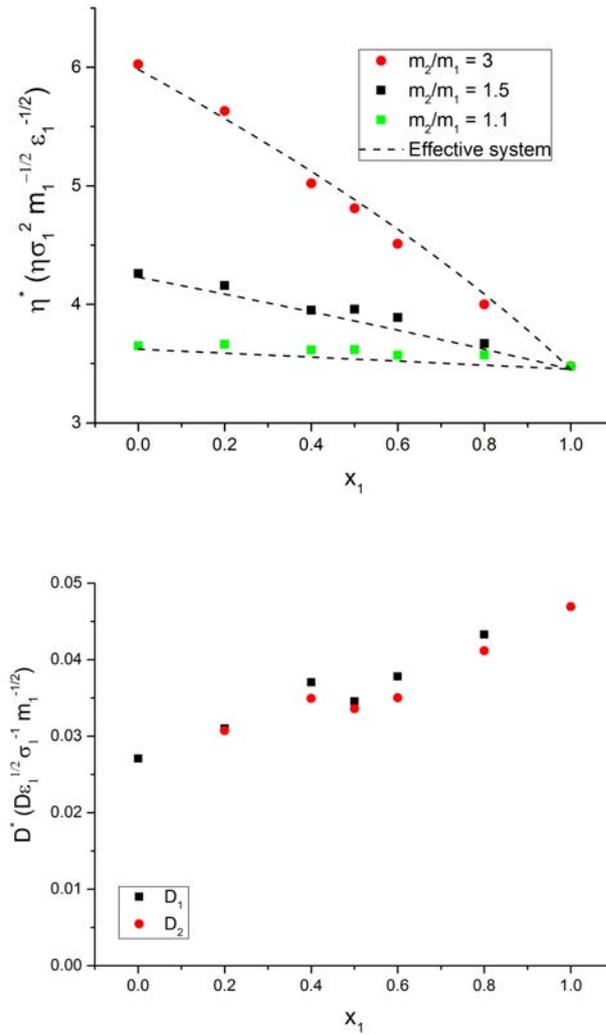


FIGURE 3.28 – Figure du haut : viscosité en fonction de la fraction molaire x_1 pour un rapport de masses $m_2/m_1 = 1, 1, 1, 5$ et 3 . Une estimation théorique (courbe en pointillés) est donnée dans chaque cas. Figure du bas : coefficient de diffusion pour un rapport de masses égal à 3 .

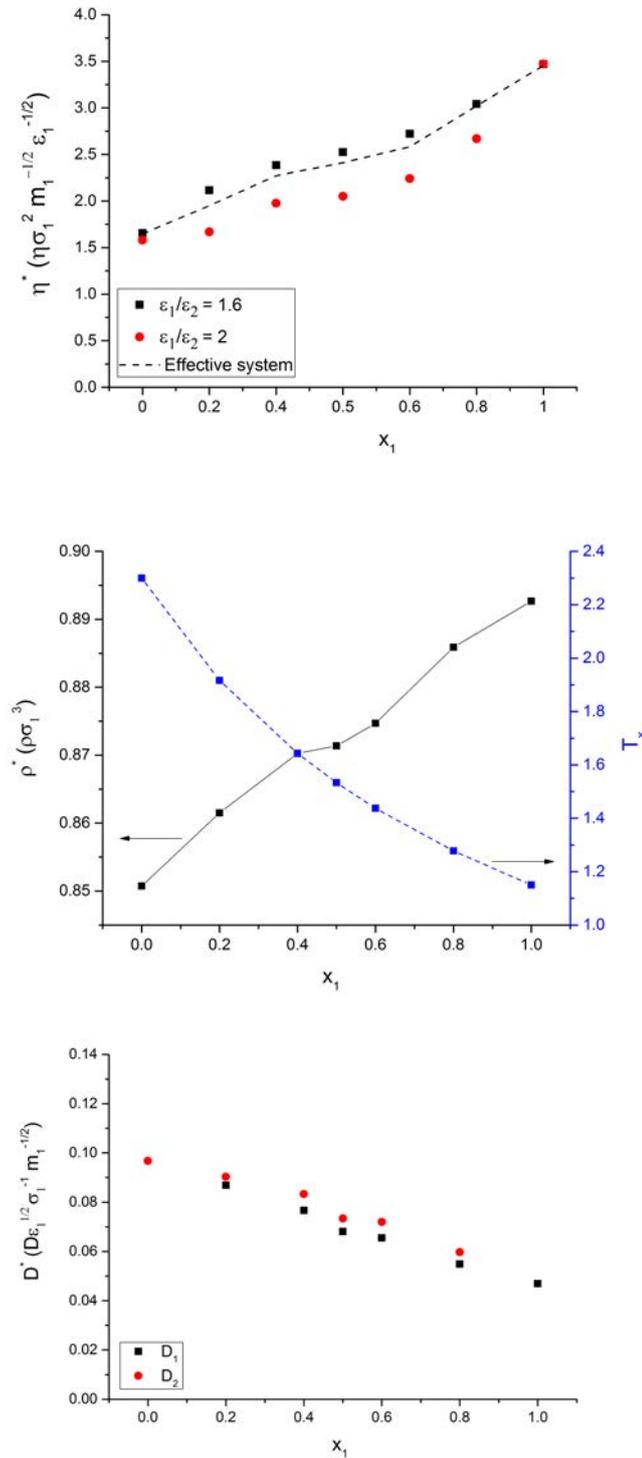


FIGURE 3.29 – Figure du haut : viscosité en fonction de la fraction molaire x_1 pour un rapport de paramètres d'énergie $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 1,6$ et 2. Une estimation théorique (courbe en pointillés) est donnée pour $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$. Figure du milieu : densité réduite du mélange (axe de gauche) et température d'un fluide pur effectif (axe de droite) en fonction de x_1 pour $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$. Figure du bas : coefficient de diffusion pour un mélange où $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$.

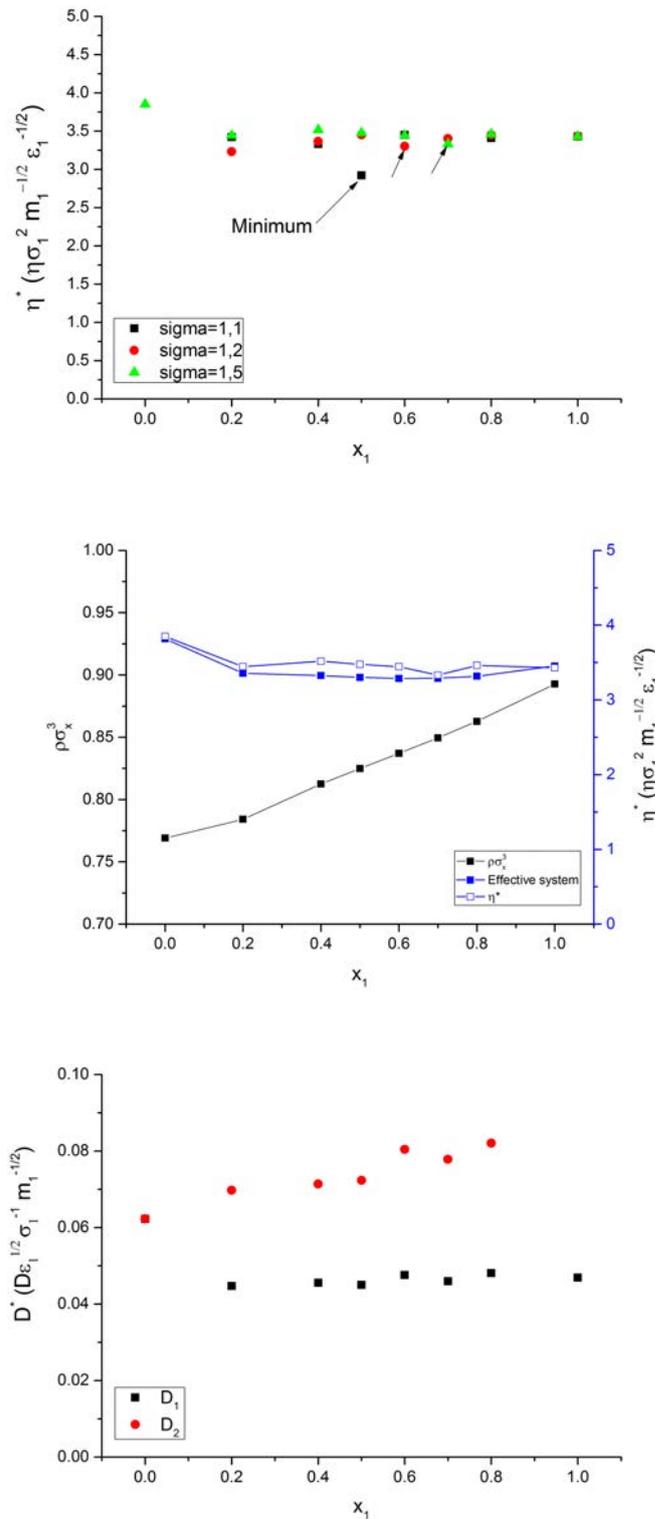


FIGURE 3.30 – Figure du haut : viscosité en fonction de la fraction molaire x_1 pour un rapport de tailles $\sigma_1/\sigma_2 = 1,1, 1,2$ et $1,5$. Figure du milieu : estimation théorique de la viscosité pour $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$ et densité réduite du système effectif à un composant. Figure du bas : coefficients de diffusion en fonction de x_1 pour $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$.

valeurs limites correspondant aux corps purs varient de façon monotone, quasiment linéaire. La pente augmente avec le rapport.

Les coefficients de diffusion pour un rapport de masses égal à 3 sont montrés sur le graphique du bas de la Fig. 3.28. On peut voir que D_1^* et D_2^* sont assez proches. Ils diminuent quand x_1 diminue, les particules étant ralenties par des particules plus lourdes. Par ailleurs, les résultats pourraient être raisonnablement approximés par une interpolation linéaire entre les deux extrema.

La dépendance en concentration pour les rapports d'énergie $\gamma = 1,6$ et 2 est représentée sur la Fig. 3.29. Sur le graphique du haut, nous montrons la viscosité η^* en fonction de x_1 pour ces deux rapports. On note que les résultats pour $\gamma = 2$ sont sensiblement inférieurs à ceux pour $\gamma = 1,6$. La différence semble s'amplifier pour $x = 0,5$. D'autre part, alors que les deux courbes décroissent quand x_1 diminue, celles-ci n'ont pas les mêmes valeurs limites pour $x_1 = 0$, tout simplement car elles n'ont pas la même valeur de ε_2 à cette limite.

Les coefficients de diffusion pour un rapport d'énergie de 2 sont illustrés dans le graphique du bas de la Fig. 3.29. Là encore, on voit que D_1^* et D_2^* sont assez proches. Cette fois-ci, les deux coefficients augmentent quand x_1 diminue. Ceci est dû à l'espèce 2 qui est moins attractive et à la densité du système qui diminue quand x_1 décroît (voir le graphique du milieu). Une fois de plus, les résultats peuvent être raisonnablement modélisés par une interpolation linéaire entre les deux corps purs.

Nos résultats pour différentes asymétries de tailles sont montrés sur la Fig. 3.30. Sur le graphique du haut, on a η^* en fonction de x_1 pour $\alpha = 1,1$; 1,2 et 1,5. Contrairement aux deux autres cas, η^* reste assez constant, excepté la présence d'un minimum notable pour $\alpha = 1,1$ et $x_1 = 0,5$. Le minimum semble se décaler vers la droite quand α augmente, mais n'est pas très significatif. On peut donc en conclure que, quand la pression est fixée, η^* ne dépend pas sensiblement de la concentration. La raison a déjà été discutée précédemment et provient de la combinaison de deux effets opposés.

Les coefficients de diffusion pour un rapport de tailles égal à 1,5 sont illustrés dans le graphique du bas de la Fig. 3.30. Ici, bien que D_1^* et D_2^* semblent être assez indépendants de x_1 , ils ne sont pas proches les uns des autres. La grande différence de taille des espèces pourrait expliquer ce comportement.

c) Pseudo-corps pur Nous venons de voir que, pour un système additif, la viscosité a un comportement assez régulier en fonction de la concentration entre les valeurs des deux corps purs. On peut alors se demander si un tel système ne peut pas se ramener à un pseudo-corps pur qu'on appellera système effectif à un composant.

Pour ce faire, il nous faut d'abord caractériser la viscosité d'un fluide de LJ pur en fonction de son état thermodynamique puis définir les paramètres effectifs m_x , σ_x et ε_x du fluide effectif grâce auxquels nous pourrions évaluer sa viscosité et la comparer au vrai mélange.

Pour un système de Lennard-Jones à un seul composant, l'équation d'état (EOS) est bien connue. Cela a été étudié par Kolafa *et al.* [Kolafa94]. La viscosité a également été calculée par un bon nombre d'auteurs [Meier04, Rowley97]. Néanmoins, contrairement à l'EOS, aucune loi simple n'existe pour la modéliser. Néanmoins, nous en avons proposé une dans le cadre de l'étude

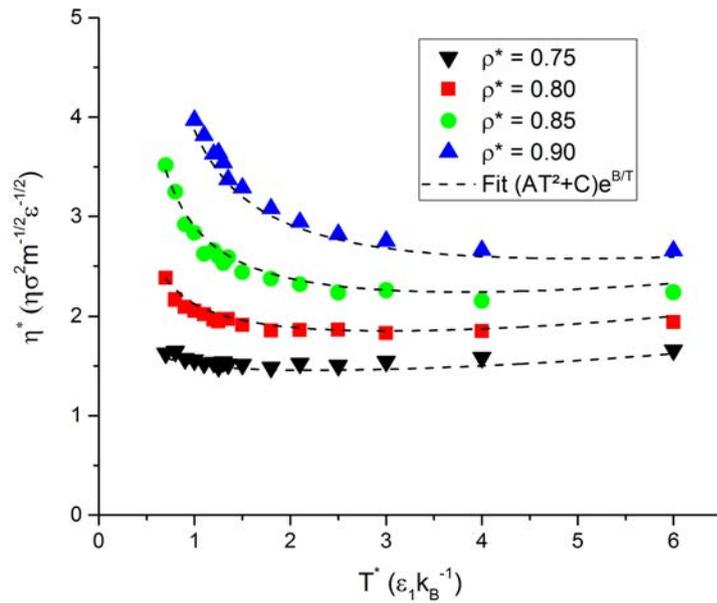


FIGURE 3.31 – Viscosité d'un fluide modèle monoatomique de LJ en fonction de T^* pour 4 densités différentes. Les courbes en pointillés ont été ajustées sur les données à partir de l'Eq. 3.27. Les symboles sont les résultats de simulations de [Meier04].

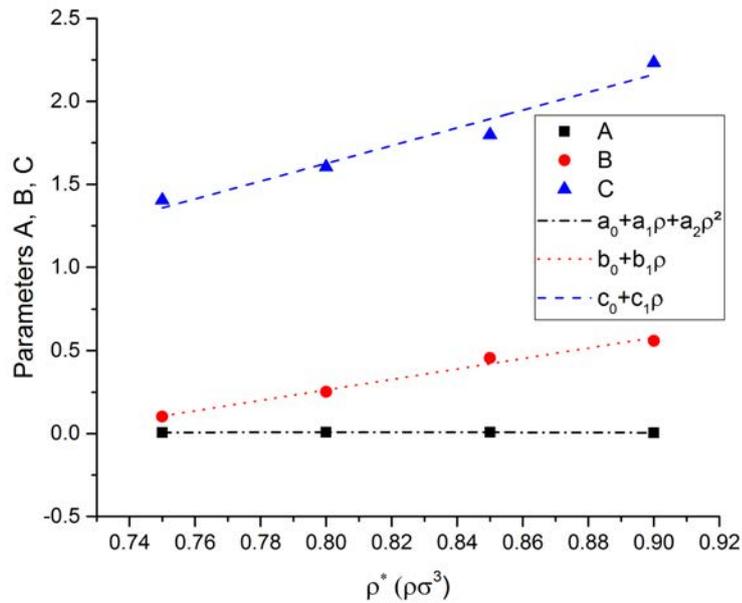


FIGURE 3.32 – Valeurs des paramètres A , B , C des courbes de la Fig. 3.31 ajustées sur les données de [Meier04].

Coefficients	a_i	b_i	c_i
i=0	-0,24635	-2,2621	-2,6643
i=1	0,6257	3,1567	5,3625
i=2	-0,38456	-	-

TABLE 3.8 – Valeurs des coefficients permettant d'en déduire la valeurs des paramètres A , B et C .

du sodium liquide, qui semblait également adaptée à un fluide modèle de LJ. En unités réduites, celle-ci s'écrit :

$$\eta^* = (AT^{*2} + C)\exp(B/T^*) \quad (3.27)$$

avec A , B et C , des paramètres dépendant de la densité. Quatre de ces courbes sont montrées sur la Fig. 3.31.

A peut être ajusté par une fonction quadratique, B et C par des fonctions linéaires de ρ^* , comme montré sur la Fig. 3.32. Plus précisément, on a :

$$A = a_0 + a_1\rho^* + a_2\rho^{*2} \quad (3.28)$$

$$B = b_0 + b_1\rho^* \quad (3.29)$$

$$C = c_0 + c_1\rho^* \quad (3.30)$$

où les coefficients sont donnés dans le Tableau 3.8. De cette manière, la viscosité $\eta^*(\rho^*, T^*)$ d'un fluide constitué d'un seul composant peut être estimée pour toutes les valeurs de T^* et ρ^* . Les expressions 3.28, 3.29 et 3.30 sont différentes de celles employées pour le sodium. Cela est dû au fait que, pour cet élément, les interactions dépendent de la densité à la différence de LJ.

Pour définir T^* et ρ^* dans le cas du fluide effectif, il faut maintenant introduire des quantités effectives m_x , σ_x et ε_x .

Dans le cas d'un mélange binaire, il est possible d'adopter, comme suggéré dans [Bugel08, Galliero06], les équations suivantes qui approximent un mélange par un système effectif à un seul composant :

$$m_x = \sum_i x_i m_i \quad (3.31)$$

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (3.32)$$

$$\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3. \quad (3.33)$$

Ces équations nous aideront à estimer quantitativement la viscosité de nos mélanges, en fonction de la concentration.

Pour une concentration donnée x_1 (noté x ici), on peut définir un fluide effectif donné par le système d'Eq. 3.31, 3.32 et 3.33. Pour le rapport de masses, avec $m_x = x \cdot m_1 + (1 - x)m_2$ et $\sigma_x = \sigma_1$ et $\varepsilon_x = \varepsilon_1$, on a, dans les unités SI :

$$\eta_{SI}(\rho, T, x) = \eta_1^* \sqrt{m_1 \varepsilon_1} / \sigma_1^2 \quad (3.34)$$

$$= \eta_x^* \sqrt{m_x \varepsilon_x} / \sigma_x^2. \quad (3.35)$$

Cela donne, dans les unités de l'espèce 1,

$$\eta_1^* = \eta_x \sqrt{m_x/m_1} = \eta_x^* \sqrt{x + (1-x)m_2/m_1}, \quad (3.36)$$

avec $\eta_1^* = \eta_1^*(\rho_0, T_0) = \eta_0^* = 3,453$. Cette estimation théorique est représentée sur la Fig. 3.28. Elle est en très bon accord avec les valeurs obtenues pour les mélanges par simulation.

Pour le rapport d'énergie, étant donné que $\varepsilon_x = \sum_i \sum_j x_i x_j \varepsilon_{ij}$, on a :

$$\eta_1^* = \eta_x^* \sqrt{\varepsilon_x/\varepsilon_1}, \quad (3.37)$$

avec

$$\eta_x^* = \eta_x^*(\rho(x)\sigma_x^3, T_x) \quad (3.38)$$

où $\rho(x)\sigma_x^3 = \rho(x)\sigma_1^3$ est donné sur la Fig. 3.29, et T_x est la température effective mesurée dans les unités du composant effectif : $T_x = T_1^* \cdot (\varepsilon_1/\varepsilon_x)$ où T_1^* est la température de référence dans les unités de l'espèce 1 ($T_1^* = 1,15$). η_x^* peut être évaluée par l'Eq. 3.27. On peut alors calculer η_x^* et comparer avec les résultats de simulation. Les valeurs calculées sont montrées sur le graphique du haut de la Fig. 3.29. L'accord est qualitatif.

Enfin, pour le rapport de tailles, puisque $\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3$, on a dans les unités de "1" :

$$\eta_1^* = \eta_x^* \cdot (\sigma_1/\sigma_x)^2 \quad (3.39)$$

avec

$$\eta_x^* = \eta_x^*(\rho(x)\sigma_x^3, T^*) \quad (3.40)$$

où $\rho(x)\sigma_x^3 = \rho(x)\sigma_1^3 \cdot (\sigma_x^3/\sigma_1^3)$, et $\rho(x)\sigma_1^3$ est donné sur la Fig. 3.30 du milieu, et T^* est la température effective égale à la température de référence $T^* = 1,15$. η_x^* peut être évalué par l'Eq. 3.27. On peut alors calculer η_x^* et comparer la valeur avec celle obtenue par simulation numérique. Les valeurs calculées sont représentées dans le graphique du milieu de la Fig. 3.30. On peut voir que les valeurs estimées montrent une légère dépendance en concentration.

Ainsi, le modèle du système effectif proposé représente avec une bonne précision la viscosité des mélanges étudiés en fonction de la concentration. Ce modèle pourrait être utilisé pour d'autres états thermodynamiques dans le cas des mélanges additifs.

• Système non additifs

Pour finir, nous nous sommes intéressés à ces mélanges en les rendant non additifs. En effet, la grande majorité des fluides réels contiennent une certaine non-additivité. Il est donc important d'étudier son influence sur la viscosité. Par exemple, l'alliage Li-Bi que nous présenterons dans la suite est totalement représentatif d'un mélange non additif.

On introduit la non-additivité en modifiant les règles de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{12} = (1+a)(\sigma_1 + \sigma_2)/2 \quad (3.41)$$

et

$$\varepsilon_{12} = \xi(\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}, \quad (3.42)$$

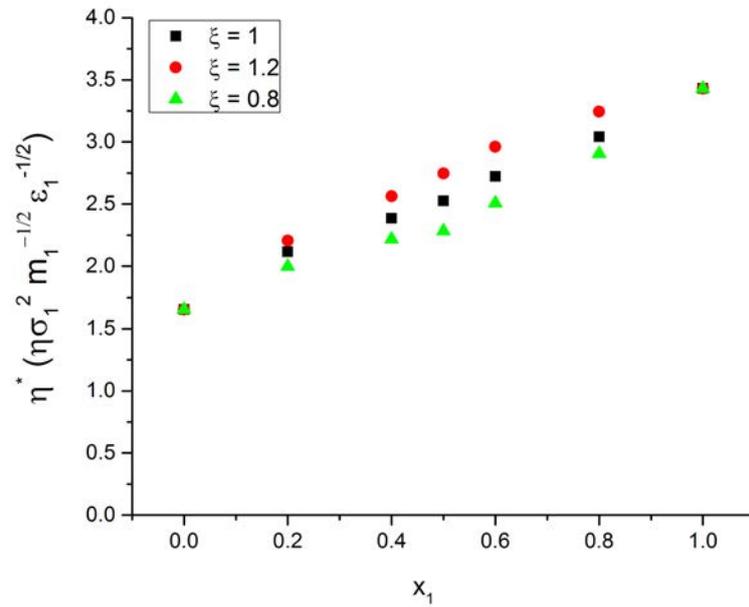


FIGURE 3.33 – Viscosité en fonction de la fraction molaire x_1 pour deux cas de non-additivité ($\xi = 0,8$ et $1,2$), comparée à celle d'un mélange additif ($\xi = 1$) et pour lequel le rapport de paramètres d'énergie vaut $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 1,6$. Les 3 systèmes ont la même densité correspondant à $P^* = 4,18$ du mélange additif.

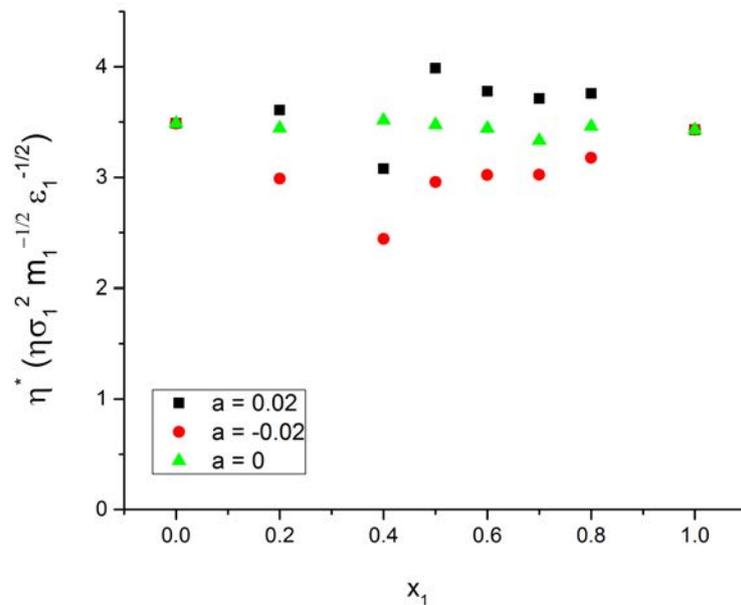


FIGURE 3.34 – Viscosité en fonction de x_1 pour deux cas de non-additivité ($a = -0,02$ et $0,02$), comparée à celle d'un mélange additif ($a = 0$) et pour lequel le rapport de tailles vaut $\sigma_1/\sigma_2 = 1,2$. Les 3 systèmes ont la même densité correspondant à $P^* = 4,18$ du mélange additif.

où a et ξ contrôlent respectivement la non-additivité de taille et d'énergie. Un mélange additif correspond au cas où $a = 0$ et $\xi = 1$. En conséquence, si $a \neq 0$ et/ou $\xi \neq 1$, alors le mélange sera non additif. Pour simplifier la situation, à chaque concentration x_1 , on fixe la densité du système à celle correspondant au fluide additif.

La Fig. 3.33 montre l'influence de la non-additivité du paramètre d'énergie. Une non additivité positive ($\xi > 1$), qui signifie que les paires de particules de type 1-2 sont plus attractives (hétérocoordination), entraîne une augmentation de η^* , tandis qu'une non-additivité négative ($\xi < 1$) (1-2 moins attractives, homocoordination) induit une décroissance de η^* . Toutefois, l'influence de ξ est assez faible car les courbes dévient peu de celle correspondant à un fluide additif.

La Fig. 3.34 représente l'influence de la non-additivité de taille. Contrairement au cas précédent, ce paramètre a un fort impact sur le comportement de η^* . Avec $a = +/- 0,02$, on voit que la viscosité est sensiblement différente de celle d'un mélange additif. Une valeur positive de a entraîne une augmentation de η^* , et inversement. Sachant que a contrôle σ_{12} , cela signifie que si l'effet de volume exclu entre 1-2 augmente, alors η^* augmente également. Quand il diminue, η^* suivra alors la même tendance. L'effet est d'autant plus fort à $x_1 = 0,5$. Enfin, la forte sensibilité de η^* , en jouant sur ce paramètre, reste un point surprenant.

• Relation de Stokes-Einstein

La célèbre relation de Stokes-Einstein relie la viscosité et le coefficient de diffusion dans un liquide. Dans un système composé d'une seule espèce, elle s'exprime comme :

$$D = k_B T / (C \pi \eta R) \quad (3.43)$$

où C est une constante, R est le rayon hydrodynamique de la particule dans un fluide. Si on a un mélange binaire, alors cette relation devient :

$$D_i = k_B T / (C \pi \eta R_i) \quad (3.44)$$

avec ($i=1, 2$). Il est possible dans ce cas d'avoir deux rayons hydrodynamiques. Par ailleurs, C reste une constante qui est indépendante de l'état du système et des espèces.

La relation 3.43 apparaît être valide dans beaucoup de liquides purs dans des conditions normales, mais pas à proximité d'une transition de phase ou de celle de vitrification [Dehaoui15]. Dans cet esprit, nous étendons l'étude aux mélanges binaires. Dans les liquides denses, la définition de R n'est pas claire et il n'existe pas qu'une seule façon de le définir. Une manière simple est d'identifier R avec le rayon de Wigner-Seitz R_{WS} défini par $(4\pi/3)\rho R_{WS}^3 = 1$ (voir section 3.1.2). Cette définition de R présente l'avantage d'être aisément utilisable. D'autres définitions de R ont été suggérées, basées sur la structure locale d'un liquide, correspondant soit à l'endroit où la fonction de distribution de paire $g(r)$ "décolle" de zéro soit à la distance indiquant la hauteur maximum du premier pic. Le choix de ces deux dernières définitions reste compliqué pour les expérimentateurs car moins accessibles que R_{WS} . Dans les liquides simples tels que LJ ou les métaux alcalins, nous avons trouvé que $R = R_{WS}$ donne des résultats tout à fait compatibles pour C en prenant $C \approx 3,6$ (voir section 3.1.2). Les deux autres définitions donnent une moins bonne estimation quand on s'éloigne des conditions thermodynamiques normales. Le but ici est d'étendre les définitions des rayons aux mélanges binaires.

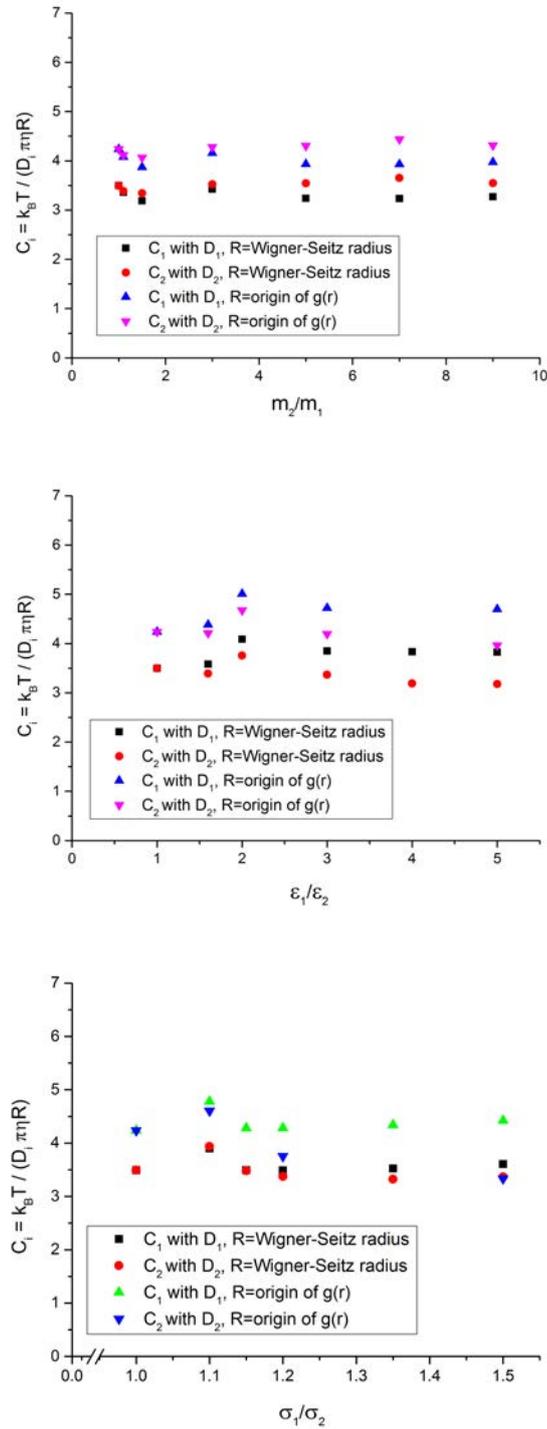


FIGURE 3.35 – Constante C de la relation de SE d'un mélange équimolaire en fonction des rapports de masses m_2/m_1 , de paramètres d'énergie ϵ_1/ϵ_2 et de taille σ_1/σ_2 (figures de haut en bas).

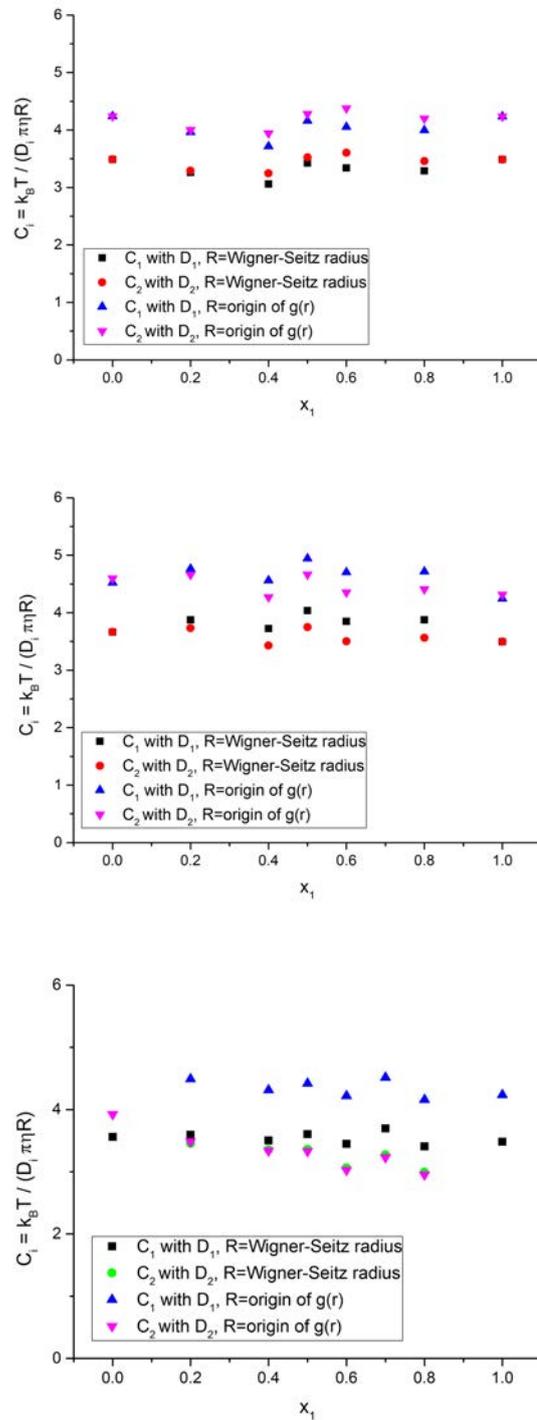


FIGURE 3.36 – Constante C de la relation de SE en fonction de la concentration pour un rapport de masses $m_2/m_1 = 3$, de paramètres d'énergie $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$ et de tailles $\sigma_1/\sigma_2 = 1,5$ (figures de haut en bas).

Si les deux espèces ont même taille, alors on choisira naturellement $R_1 = R_2 = R_{WS}$ où R_{WS} est défini comme pour un système à un composant. Au contraire, si les espèces sont de tailles différentes, on peut chercher deux valeurs différentes de R_{WS} . Pour ce faire, on définit d'abord dans le mélange, la fraction volumique :

$$\Phi = (\pi/6)(\rho_1\sigma_1^3 + \rho_2\sigma_2^3) = ((\pi/6)\rho_{at}(x_1\sigma_1^3 + x_2\sigma_2^3)). \quad (3.45)$$

Pour trouver R_{WS} associé à chaque espèce, on imagine un fluide effectif "1" avec une densité ρ'_1 telle que $(\pi/6)\rho'_1\sigma_1^3 = \Phi$, et avec la même fraction volumique que le mélange réel. Le R_{WS} associé est alors défini par $(4\pi/3)\rho'_1 R_{WS1}^3 = 1$. Ceci donne :

$$R_{WS1}^3 = \frac{3}{4\pi\rho_{at}} \frac{\sigma_1^3}{x_1\sigma_1^3 + x_2\sigma_2^3}. \quad (3.46)$$

De façon similaire, on obtient :

$$R_{WS2}^3 = \frac{3}{4\pi\rho_{at}} \frac{\sigma_2^3}{x_1\sigma_1^3 + x_2\sigma_2^3}. \quad (3.47)$$

Ces expressions sont utilisées dans nos relations de SE pour évaluer la valeur de C .

Nous avons donc testé ces relations pour deux types de systèmes : les premiers sont équimolaires alors que les seconds ont une concentration variable. Sur la Fig. 3.35 sont représentées les valeurs de C pour des mélanges équimolaires. En utilisant R_{WS} , dans chaque cas, on trouve que $C \approx 3,5$ pourrait être une valeur compatible. Si on prend en compte la correction de taille finie du système ($N = 2048$) dans la relation donnée dans la Ref. [Yeh04], alors on obtient :

$$C_\infty = \frac{C}{1 + 0,2934 \cdot C/N^{1/3}}, \quad (3.48)$$

amenant à une valeur de $C_\infty = 3,1$. C'est en bon accord avec les discussions de [Balucani94] qui concerne l'argon. Par ailleurs, on remarque qu'en prenant en compte le "départ" de la courbe de $g(r)$, les résultats sont moins satisfaisants.

Sur la Fig. 3.36, nous montrons les valeurs de C en fonction de la concentration x_1 pour trois cas séparés d'asymétries. Comme précédemment, en utilisant R_{WS} dans chaque cas, on trouve $C \approx 3,5$. Là encore, la prise en compte de la fonction de distribution de paires donne des résultats moins compatibles.

• Conclusion partielle

Afin de clarifier le rôle de chaque paramètre d'interaction dans le comportement de la viscosité et du coefficient de diffusion dans les mélanges binaires de LJ, des simulations de DM ont été réalisées pour ces systèmes en faisant varier séparément l'asymétrie de masse, d'énergie et de taille. La majorité de notre travail a porté sur des mélanges additifs sous des conditions de pression constante et à température fixe. Les résultats de viscosité pour les asymétries de masse et d'énergie sont qualitativement simples à interpréter tandis que l'effet d'asymétrie de taille apparaît assez surprenant. Nous expliquons ceci par la combinaison de deux effets opposés.

Un modèle effectif de fluide à un composant a été utilisé pour modéliser la viscosité des mélanges. Les résultats sont relativement satisfaisants comparés à ceux obtenus par simulation.

Les coefficients de diffusion ont également été calculés. Là encore, il apparaît que l'asymétrie de taille montre l'effet le plus significatif, amenant à des coefficients assez différents entre les deux espèces, bien que ces dernières soient immergées dans le même fluide.

Nous avons testé la relation de Stokes-Einstein dans les mélanges après avoir défini des rayons de Wigner-Seitz pour les deux espèces, dans le cas de l'asymétrie de taille. Nos tests montrent que la relation reste valide dans nos mélanges, avec une constante C qui est la même que celle dans les fluides purs (où $C_\infty = 3,1$). Ceci peut être utile dans la détermination de D^* lorsque η^* est connue, ou vice-versa.

Enfin, l'effet de non-additivité sur les mélanges est discuté. La viscosité apparaît très sensible à la non-additivité de taille.

3.2.3 Étude de mélanges réels à pression ambiante : K-Cs, Li-Bi

Dans la section précédente, nous avons étudié l'influence des différents paramètres d'interaction sur le comportement de la viscosité dans des mélanges binaires modèles de type LJ. L'intérêt de cette étude est qu'elle permet de déterminer quelles caractéristiques des interactions gouvernent l'allure de la viscosité dans le cas de fluides réels. Aussi, dans ce travail, nous nous proposons d'étudier deux systèmes réels aux caractéristiques différentes, K-Cs et Li-Bi.

Les raisons qui motivent ce choix sont de deux ordres. Le premier tient à leur ordre chimique. K-Cs est un mélange aléatoire en phase liquide [Wax07] et un alliage de substitution en phase solide si on considère son diagramme de phases [Potter85]. Li-Bi est fortement hétérocoordonné en phase liquide [Wax11, Wax11b] et il forme même plusieurs composés inter-métalliques en phase solide [Pavlyuk15], dont $\text{Li}_3\text{-Bi}$ qui fond aux alentours de 1150°C . La seconde raison qui motive ce choix tient à un aspect technique. Afin de calculer la viscosité de ces systèmes, nous recourons à la simulation par dynamique moléculaire et la relation de Green-Kubo. Afin d'obtenir des résultats précis, les simulations doivent être suffisamment longues, de toute manière plus longues que ce que permettent les méthodes ab-initio. Il nous faut donc recourir à la simulation classique, ce qui impose de disposer de potentiels fiables. C'est justement le cas pour ces deux systèmes et nous reviendrons sur ces aspects dans la suite.

Dans un premier temps, nous détaillerons les particularités des diagrammes de phases de K-Cs et Li-Bi. Nous nous intéresserons ensuite au cas de l'alliage K-Cs. Nous examinerons l'influence de la composition sur la viscosité de l'alliage, puis nous nous pencherons sur l'influence de la température. Cette même étude sera ensuite réalisée pour l'alliage Li-Bi.

• Détails des simulations

Les simulations de cette étude sont réalisées dans les mêmes conditions que celles de la section 3.1. Pour résumer les grandes lignes, elles ont été produites dans l'ensemble NVE avec 2 048 particules. Ces particules sont placées dans une boîte cubique soumise aux conditions aux limites

périodiques. Le pas de temps varie selon l'alliage. Pour K-Cs, $\Delta t = 0,2$ fs alors que pour Li-Bi, $\Delta t = 0,05$ fs. Les atomes de K et Cs ainsi que de Li et Bi forment des sous-systèmes. Pour ces alliages, la différence de masse entre les deux espèces impose de choisir un pas de temps qui permette de capter les amplitudes significativement différentes des vitesses de chaque espèce. Les potentiels d'interaction sont décrits à l'aide du modèle de Fiolhais [Fiolhais96] pour K-Cs et de Mihalkovic [Mihalkovic08] pour Li-Bi. Concernant la densité, dans le cas de K-Cs, nous avons ajusté le volume de la boîte sur les données expérimentales à pression constante [Ohse85]. Par contre, ne disposant pas de données expérimentales de densité pour Li-Bi, nous avons utilisé celles évaluées par [Wax11] pour une température donnée. Par conséquent, les simulations sont menées à densité constante en fonction de la température.

• Diagrammes de phases de K-Cs et Li-Bi

Les deux systèmes étudiés ont des comportements différents. Cela se manifeste notamment sur leurs diagrammes de phases (voir Fig. 3.37). K-Cs est un alliage de substitution en phase solide qui ne présente pas de particularité. Alors que les deux corps purs ont un point de fusion situé respectivement à 301 et 336 K pour Cs et K, le liquidus présente un minimum à 235 K pour 51 % at. de Potassium. Li-Bi est caractérisé par une très forte hétérocoordination qui subsiste en phase liquide. Dans la phase solide, plusieurs composés intermétalliques ont été observés (Li-Bi, Li₂-Bi et Li₃-Bi). Entre les points de fusion des corps purs situés respectivement à 181 et 271°C pour Li et Bi, le liquidus est principalement marqué par un maximum très élevé à 1150°C qui correspond au point de fusion du composé Li₃-Bi.

• K-Cs

Nous présenterons d'abord les résultats pour K-Cs, puis pour Li-Bi. Dans un troisième temps, nous les discuterons comparativement et en lien avec l'ordre chimique et les caractéristiques de leurs interactions respectives. Des données expérimentales de viscosité existent pour K-Cs [Potter85] et nous comparons nos résultats à ces mesures sur la Fig. 3.38. Un décalage apparaît clairement entre données simulées et expérimentales. Ce décalage existe aussi sur les corps purs [Meyer17b] et peut être imputé, comme dans leurs cas, à deux choses. La première est naturellement la description des interactions par le potentiel de Fiolhais qui peut manquer de réalisme. La seconde, qui ne doit pas être négligée, est liée aux erreurs expérimentales, notamment du fait de l'extrême sensibilité de la viscosité des alcalins aux impuretés. Une discussion détaillée de ce décalage peut être trouvée dans [Meyer16, Meyer17b] et peut être transposée au cas des alliages d'alcalins. Rappelons encore que nous sommes en présence de viscosités extrêmement faibles, inférieures à celle de l'eau. L'autre point important est que la tendance est très bien rendue et cela autorise la discussion de la variation de la viscosité en fonction de différents paramètres thermodynamiques.

Ainsi, nous avons ajusté les résultats des alliages à l'aide de la relation 3.4. Comme le montre la Fig. 3.38, cette expression rend parfaitement compte de l'évolution de la viscosité des alliages K-Cs avec la température. Afin de confirmer que cette relation modélise également bien les valeurs expérimentales, mais pour ne pas alourdir inutilement la figure, nous n'avons représenté qu'une seule de ces courbes pour ces données. Ainsi, quelle que soit sa composition, cet alliage

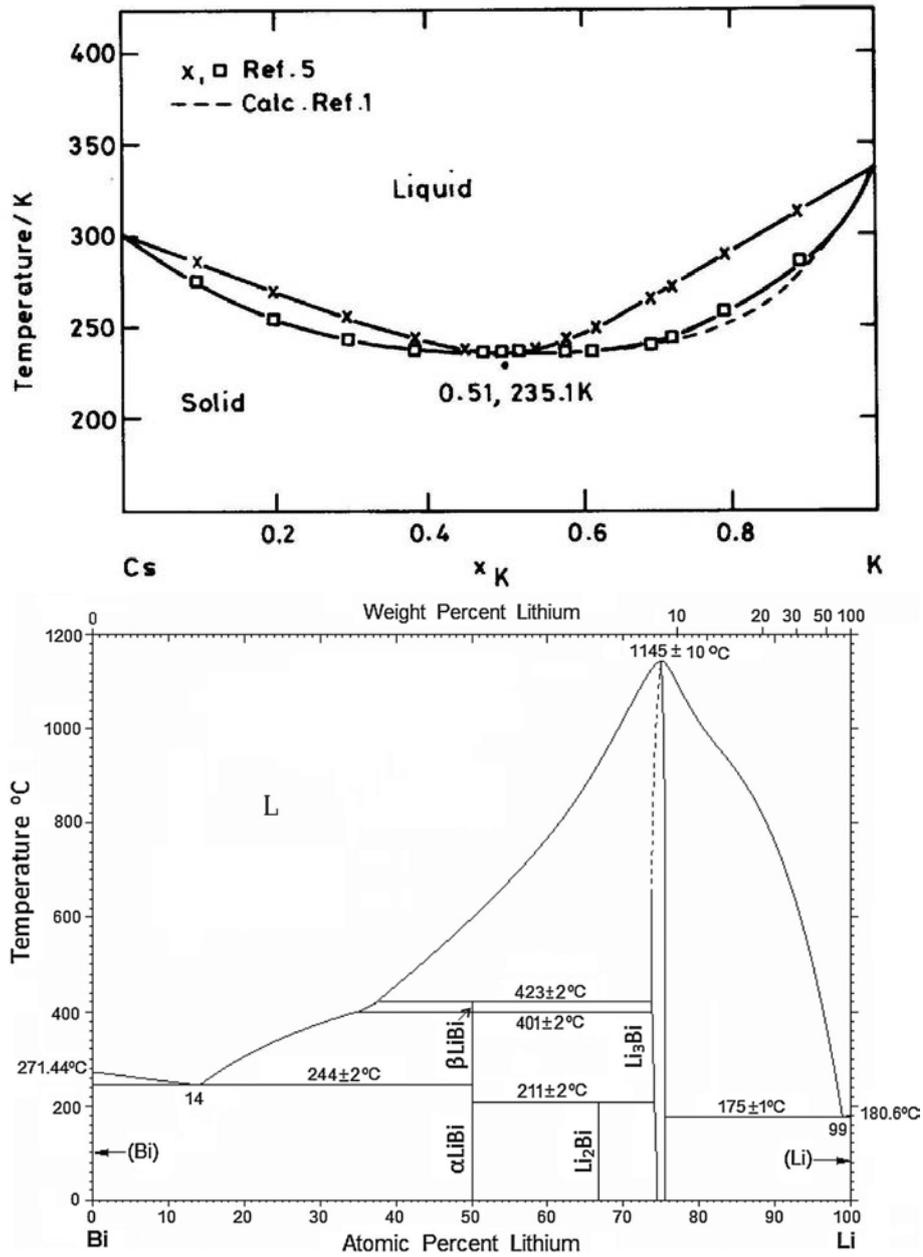


FIGURE 3.37 – Diagrammes de phases de a) K-Cs et b) Li-Bi, extraits des Refs. [Ohse85] et [Pavlyuk15].

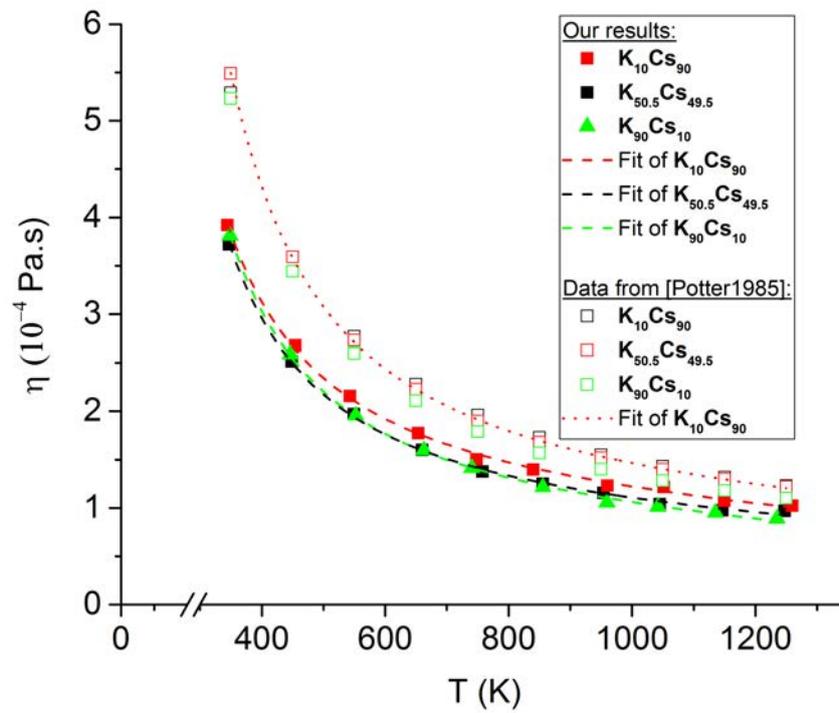


FIGURE 3.38 – Viscosité de l’alliage K-Cs pour 3 compositions obtenues expérimentalement (symboles creux, Ref. [Potter85]) et par simulation (symboles pleins). Les courbes correspondent à la relation 3.4, ajustée sur les données.

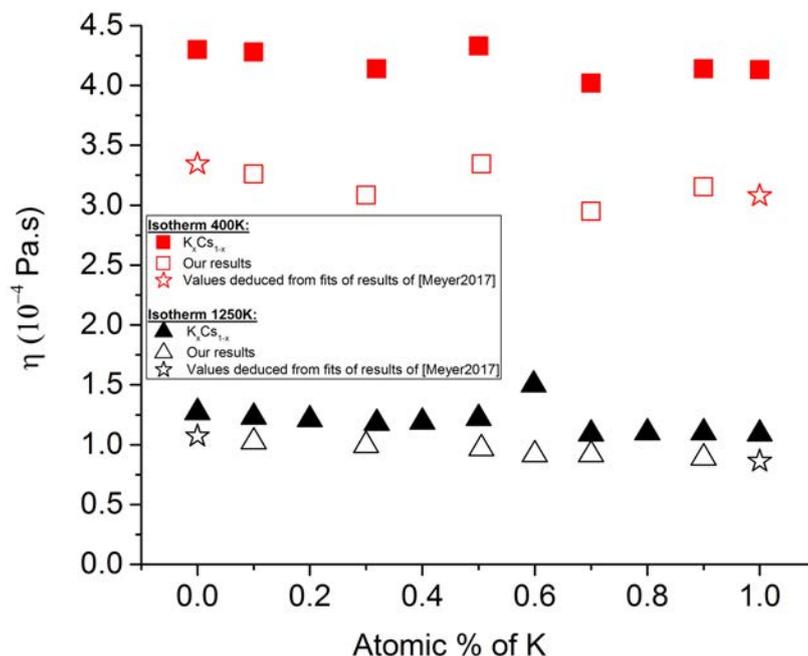


FIGURE 3.39 – Viscosité de l’alliage K-Cs en fonction de la composition pour 2 températures, 400 et 1 250 K, obtenue expérimentalement (symboles pleins, Ref. [Potter85]) et par simulation (symboles creux). Les étoiles situées à l’extrémité des courbes représentent les valeurs de simulation extrapolées par la relation 3.4 le long de la courbe de coexistence des corps purs (ces résultats ont été présentés dans la section 3.1.2).

se comporte comme un pseudo corps purs, à l’instar de ce qui a été observé pour les mélanges binaires additifs de LJ (section 3.2.2).

La variation de la viscosité avec la composition de l’alliage est représentée sur la Fig. 3.39. On retrouve le décalage mentionné précédemment entre expérience et simulation. Néanmoins, la variation de la viscosité est parfaitement en accord entre les deux sources de résultats, jusqu’aux fluctuations visibles à 400 K. Ces fluctuations disparaissent à haute température dans nos simulations. Enfin, il apparaît que, dans le cas de cet alliage, la viscosité simulée du mélange interpole entre celles des corps purs.

• Li-Bi

A notre connaissance, il n’existe pas de données expérimentales de la viscosité de cet alliage. Seuls Souto *et al.* [Souto13] ont publié des résultats obtenus par simulation ab-initio en extrapolant les fonctions de corrélations des courants transverses (cf. Eq. 1.38), ce qui explique l’importance de leurs barres d’erreurs.

Considérons d’abord l’évolution de la viscosité en fonction de la température (Fig. 3.40). On constate que pour la concentration $\text{Li}_{57}\text{-Bi}_{43}$, le comportement de la viscosité est différent de celui

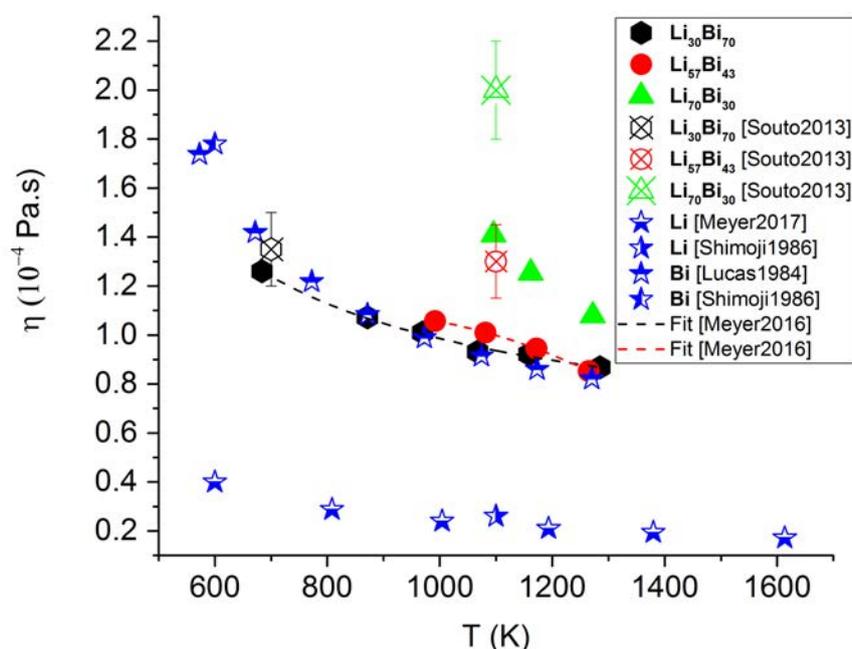


FIGURE 3.40 – Viscosité de l’alliage Li-Bi en fonction de la température pour les 3 compositions étudiées ($\text{Li}_{30}\text{-Bi}_{70}$: symboles noirs hexagonaux ; $\text{Li}_{57}\text{-Bi}_{43}$: cercles rouges ; $\text{Li}_{70}\text{-Bi}_{30}$: triangles verts). Les données issues de simulations ab-initio et correspondant à ces concentrations sont extraites de [Souto13] (symboles barrés). Les différentes données de viscosité des corps purs sont toutes représentées par des étoiles. Enfin, la relation 3.4 ajustée sur les données est indiquée par les courbes en pointillés.

que l’on observe pour $\text{Li}_{30}\text{-Bi}_{70}$. Les données de ces deux concentrations peuvent être ajustées par la relation 3.4, proposée pour modéliser le comportement de la viscosité d’un corps pur, mais la concavité est inversée pour $\text{Li}_{57}\text{-Bi}_{43}$. Quant à $\text{Li}_{70}\text{-Bi}_{30}$, le nombre de points est insuffisant pour réaliser une régression significative. Par conséquent, cela signifie que le comportement de la viscosité de l’alliage à $\text{Li}_{30}\text{-Bi}_{70}$ se rapproche de celui d’un système monoatomique pur. Ceci est d’ailleurs confirmé par la courbe de viscosité du Bismuth pur qui se superpose quasiment à celle-ci.

Si on considère la variation de la viscosité en fonction de la composition (Fig. 3.41), la situation est clairement différente de K-Cs. En effet, un maximum très marqué apparaît à la composition $\text{Li}_{70}\text{-Bi}_{30}$. Il a également été observé par Souto *et al.* [Souto13], mais de manière plus marquée encore. Il est raisonnable de penser que ce maximum est lié à l’ordre chimique, hypothèse que nous allons examiner dans la section suivante. Sur un plan plus pratique, il est intéressant de noter que la viscosité d’un alliage peut devenir bien plus importante que celles des corps purs qui le constituent.

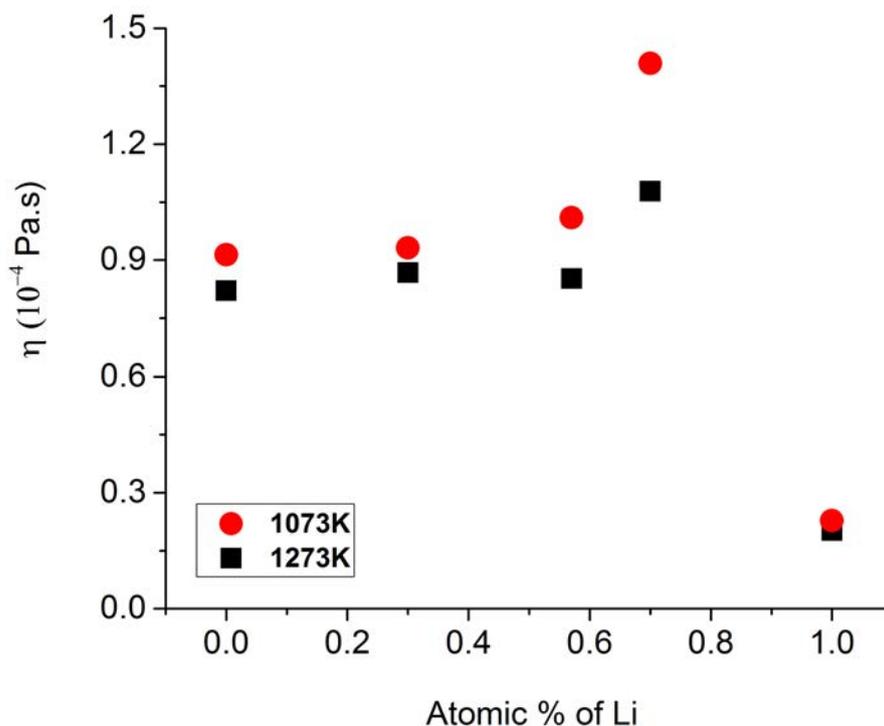


FIGURE 3.41 – Viscosité de l’alliage Li-Bi en fonction de la concentration pour 2 températures (1 073 K et 1 273 K).

• Discussion

Les différences observées entre les deux systèmes étudiés peuvent être corrélées avec leurs ordres chimiques différents, eux-mêmes étant la conséquence des interactions propres à chacun de ces systèmes. Dans le Tableau 3.9, nous avons rassemblé les données caractéristiques des interactions pour chacune des compositions étudiées de ces deux alliages. Nous rappelons que le rapport des masses des atomes est de 3,4 pour K-Cs et de 30,1 pour Li-Bi. Par ailleurs, les paramètres $\alpha = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ et $\gamma = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ mesurent l’asymétrie de taille et d’énergie. Quant à $a = 2\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1 + \sigma_2} - 1$ et $\xi = \frac{\varepsilon_{12}}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}$, ils mesurent la non-additivité des tailles et des énergies.

Sur la Fig. 3.42, nous avons reporté les valeurs de $S_{cc}(0)$ qui illustrent la différence d’ordre chimique entre ces deux systèmes. Alors que K-Cs est un alliage quasiment additif quelle que soit sa composition comme le laisse présager son diagramme de phases et en accord avec les valeurs des paramètres a et ξ le caractérisant, Li-Bi est très clairement hétérocoordonné. Cela est notamment dû à la portée plus importante de la répulsion Bi-Bi (cf. valeurs de α) et se trouve amplifié dans le cas de Li₇₀-Bi₃₀ par une forte asymétrie d’attraction (cf. valeurs de ε_{12}).

Les conclusions de l’étude systématique menée sur des mélanges binaires de Lennard-Jones (section 3.2.2) se trouvent ici illustrées sur des alliages réels. Tout d’abord, dans le cas de potentiels additifs, que ce soit une asymétrie de masse, de taille, ou d’attractivité, la viscosité du mélange y apparaissait comme l’interpolation des viscosités des corps purs. C’est bien ce qui

Alloy	Ω_0 (a.u. ³)	σ_1 (a.u.)	ε_1 (10^{-3} a.u.)	$\alpha = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$	$\gamma = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$	a	ξ
K ₁₀ Cs ₉₀	798,0	9,037	0,957	0,909	1,681	0	1,032
K ₂₀ Cs ₈₀	767,4	9,084	0,889	0,909	1,678	0	1,035
K ₃₀ Cs ₇₀	738,0	9,126	0,827	0,909	1,678	0	1,035
K ₄₀ Cs ₆₀	713,6	9,161	0,778	0,917	1,689	-0,01	1,026
K ₅₀ Cs ₅₀	694,8	9,192	0,742	0,917	1,689	-0,01	1,026
K ₆₀ Cs ₄₀	666,5	9,243	0,689	0,917	1,692	-0,005	1,028
K ₇₀ Cs ₃₀	624,6	9,305	0,617	0,917	1,706	-0,005	1,022
K ₈₀ Cs ₂₀	595,7	9,330	0,570	0,917	1,721	-0,005	1,018
K ₉₀ Cs ₁₀	566,7	9,386	0,525	0,917	1,736	0	1,017
Li ₃₀ Bi ₇₀	201,07	3,57	0,109	0,671	-0,170	-0,15	-2,02 i
Li ₅₇ Bi ₄₃	163,19	3,37	0,400	0,592	-0,441	-0,29	0,89 i
Li ₇₀ Bi ₃₀	160,26	/	/	/	/	/	/

TABLE 3.9 – Volume atomique moyen, $\Omega_0 = V/N$, et caractéristiques du potentiel d'interaction de paires pour chaque alliage étudié. Les notations sont définies dans le texte. Dans le cas de Li₃₀Bi₇₀, ε_{12} et ε_2 sont tous deux positifs et ε_{12} correspond à un point d'inflexion et non à un minimum. Dans le cas de Li₅₇Bi₄₃, ε_2 est positif et correspond à un point d'inflexion et non à un minimum. Dans le cas de Li₇₀Bi₃₀, $u_1(r)$ est purement répulsif (voir Fig. 2.3 du Chap. 2).

est observé ici dans le cas de K-Cs où l'on observe de surcroît une compensation des effets de l'asymétrie de masse ($m_K < m_{Cs}$ qui induirait $\eta_K < \eta_{Cs}$) par ceux de l'asymétrie d'attractivité ($\varepsilon_{K-K} > \varepsilon_{Cs-Cs}$ qui induirait $\eta_K > \eta_{Cs}$).

La situation de Li-Bi est plus difficile à interpréter sur la base des résultats de Lennard-Jones, dans la mesure où les potentiels pour Li-Bi présentent des minima positifs ou des points d'inflexion. Néanmoins, il est apparu dans le cas de Lennard-Jones que la non-additivité induisait des variations plus complexes de la viscosité en fonction de la composition. Notamment, dans le cas où $\xi > 1$, ce qui induit une tendance à l'hétérocoordination, la viscosité du mélange était supérieure à la moyenne pondérée de celles des corps purs. S'il nous est difficile de comparer quantitativement nos valeurs de ξ au cas du binaire de LJ car certains minima (ou points d'inflexion) sont positifs, il est clair que l'hétérocoordination constatée s'accompagne d'une "surélévation" de la viscosité du mélange. Ceci est néanmoins cohérent avec le constat opéré sur les mélanges binaires de Lennard-Jones. Il est cependant risqué de s'aventurer au-delà de ce constat tant les allures des potentiels diffèrent.

3.2.4 Conclusion générale

Dans cette dernière étude, nous avons calculé par simulation numérique la viscosité de deux alliages, K-Cs et Li-Bi, en fonction de leur concentration et de la température. Le premier alliage est caractérisé par l'absence d'ordre chimique, alors que le second est fortement hétérocoordonné.

En bon accord avec l'expérience, la viscosité de K-Cs apparaît indépendante de la composition. Cela résulte d'une compensation des effets d'asymétrie de masse et d'attractivité. Par ailleurs, en fonction de la température, l'alliage se comporte comme un pseudo corps pur et son

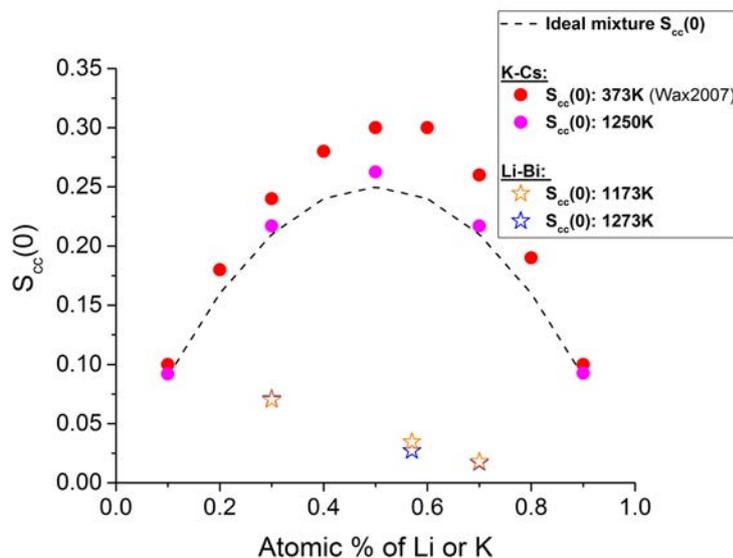


FIGURE 3.42 – Valeurs de $S_{cc}(0)$ pour les deux alliages considérés en fonction de la composition et pour deux températures différentes. Les valeurs de $S_{cc}(0)$ pour l’alliage K-Cs à 373 K sont extraites de [Wax07].

comportement est bien décrit par la relation de Meyer *et al.* [Meyer16].

Pour Li-Bi, il n’existe pas de données expérimentales à notre connaissance et notre étude fournit ainsi une première évaluation de cette propriété pour cet alliage. La viscosité obtenue pour $\text{Li}_{30}\text{-Bi}_{70}$ et $\text{Li}_{57}\text{-Bi}_{43}$ reste relativement proche du comportement de la viscosité du bismuth pur. D’autre part, la viscosité de cet alliage présente un maximum marqué en fonction de la composition pour 70 at. % de Li, composition proche du composé inter métallique Li_3Bi . Ce comportement est la conséquence de l’ordre chimique hétérocoordonné.

Le comportement de la viscosité de ces deux systèmes corrobore concrètement les conclusions de l’étude menée précédemment sur les mélanges binaires de Lennard-Jones (section 3.2.2). Ce résultat est important dans tous les problèmes technologiques où la viscosité d’un fluide est un paramètre prépondérant et où des liquides métalliques peuvent être employés. Il peut alors s’avérer utile de façonner un alliage ayant la bonne viscosité à la température d’emploi recherchée.

3.3 Viscosité de l’eau sous haute pression

Cette dernière section est consacrée à nos résultats préliminaires sur l’eau. Après un rappel de la problématique et une description du diagramme de phases très particulier de l’eau, une première série de résultats à des pressions modérément élevées permettra d’évaluer l’apport de la polarisabilité du modèle d’interactions au calcul de la viscosité et du coefficient de diffusion. Puis nous nous intéresserons à leur comportement en fonction de pressions beaucoup plus élevées (jusqu’à la solidification) à l’aide du modèle BK3. La nature de la phase obtenue sera notamment discutée à l’aide des relations de Stokes-Einstein et Stokes-Einstein-Debye.

3.3.1 Problématique

L'eau est la substance la plus courante dans la nature. Ses propriétés ont fait l'objet d'études intensives à pression atmosphérique et on peut dire que, de nos jours, elles sont connues précisément pour la plupart, même si leur interprétation peut encore parfois prêter à discussion [Franks72, Russo14]. Depuis quelques années, de nombreuses études s'intéressent à des gammes de pressions très supérieures [Bove13, Katayama10, Saitta03, Soper00]. L'évolution de la structure de l'eau avec la pression (jusqu'à plusieurs GPa) est assez bien déterminée tandis que peu de recherches se sont focalisées sur ses propriétés dynamiques [Cunsolo10] telles que la diffusion, la viscosité ou bien encore le facteur de structure dynamique. Pourtant, ces études, bien qu'elles revêtent souvent un caractère fondamental, donnent des informations utiles dans le domaine de la science des planètes, par exemple.

Ainsi, on sait aujourd'hui qu'Encelade, une des lunes de Saturne, cache un océan d'eau liquide sous pression en-dessous de sa surface glacée. "Cette eau s'échappe de poches situées en profondeur à une température proche du point de fusion (273 K) pour se sublimer à la surface du satellite" [Wikipédia : cryovolcan]. L'eau liquide qui s'échappe est donc soumise à de très hautes pressions. L'étude de ce phénomène implique donc de connaître le comportement de la viscosité dans de telles conditions thermodynamiques.

Par ailleurs, des travaux récents ont montré qu'une telle compression pouvait faire apparaître de nouvelles phases de l'eau. Parmi celles-ci, certaines peuvent être caractérisées par un comportement diffusif particulier comme la libre rotation des molécules d'eau en l'absence de translation (phase plastique) [Takii08, Aragoes09], ou la diffusion libre des protons (phase superionique) [Cavazzoni99, Schwegler08, Katoh02, Sun15]. Ces phases sont prédites pour des pressions de plusieurs GPa par des simulations numériques. La phase superionique semble avoir été confirmée expérimentalement mais la phase plastique demeure l'objet d'intenses recherches [Hirata17]. Leur caractérisation est essentielle afin de développer des prédictions fiables de la structure interne des planètes. Ainsi, des modèles ont mis en évidence que différents états de l'eau existent dans leurs couches internes (plasma, superionique, ionique, glace VII, glace X, etc.) et sont représentatifs de l'évolution de la température à l'intérieur d'une planète [Zeng14]. Ces phases dépendent de l'âge, de la masse et de la vitesse de refroidissement de la planète. A partir de ces données, on peut ainsi distinguer les planètes et les différentes phases de l'eau contenues dans ces dernières. Les niveaux de pression sont tels (de l'ordre de plusieurs centaines de GPa) qu'il n'est à ce jour pas possible de reproduire expérimentalement ces comportements. Voilà pourquoi le défi de réussir à modéliser les propriétés de l'eau de façon réaliste par simulation numérique est et reste toujours d'actualité.

Les difficultés expérimentales sous haute pression expliquent le manque de telles études de la viscosité et de la diffusion. Néanmoins, en connaissant l'une de ces deux propriétés, il est possible d'estimer la valeur de l'autre. En effet, la relation de Stokes-Einstein (SE) (proposée par Einstein en 1905 [Einstein05]) établit sous certaines conditions que la viscosité de cisaillement η d'un fluide est proportionnelle à son coefficient de diffusion D :

$$\frac{\eta D}{T} = \text{Const.} \quad (3.49)$$

Comme expliqué au Chap. 1, cette relation permet de relier une propriété macroscopique, η , à un phénomène typiquement atomique, la diffusion.

Contrairement aux fluides atomiques que nous avons présentés dans les sections précédentes, l'eau est une molécule. La rotation de celle-ci rajoute des degrés de liberté supplémentaires. Ainsi, une relation similaire existe, faisant intervenir la notion de rotation des molécules. C'est la relation dite de Stokes-Einstein-Debye (SED) [Debye29] qui s'écrit :

$$\frac{\eta D_r}{T} = Const. \quad (3.50)$$

avec D_r , le coefficient de diffusion rotationnelle. Jusqu'à présent, la validité des relations de SE et SED a été testée sur une large gamme de températures, et plus spécifiquement à l'approche de la zone de vitrification, mais toujours à pression ambiante. Pourtant, nous verrons que la pression modifie de façon marquée le réseau de liaisons hydrogènes. C'est à ce titre que nous sommes posé la question suivante : jusqu'à quel point la pression affecte η , D et D_r de l'eau ? Par voie de conséquence, jusqu'à quelle pression les relations SE et SED restent-elles valides ?

Par ailleurs, la précision du calcul de la viscosité dépend sensiblement du potentiel d'interaction utilisé. En effet, selon le degré de réalisme du modèle, on peut avoir des différences notables sur les valeurs prédites, comme c'est le cas pour la reproduction du diagramme de phases expérimental. Le fait que certains modèles prédisent une densité maximale de l'eau très décalée par rapport à celle obtenue en réalité a pour conséquence d'induire une erreur systématique sur la viscosité. Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons sur deux modèles : le modèle SPC/E [Berendsen87] et celui BK3 [Kiss13]. Le premier est populaire en simulations de DM car très simple, mais pas forcément d'une grande précision, alors que le second est très récent et encore très peu utilisé. Il est plus complexe et donc plus coûteux en temps de calcul, mais semble être davantage réaliste d'après les premières études qui ont été faites à l'aide de ce potentiel [Kiss14]. La prise en compte explicite de la polarisabilité est à l'origine de l'accroissement de précision qui va avec l'allongement de la durée de simulation. L'effet de la polarisabilité a-t-elle une grande influence sur D et η ?

Le plan de cette étude s'articule de la sorte. Afin de cerner la phase liquide et les états étudiés, nous présenterons, dans un premier temps, le diagramme de phases de l'eau sous haute pression. Nous donnerons ensuite les détails des simulations réalisées dans le cadre de cette étude. Deux séries d'états ont été simulés. A 277 K et 353 K jusqu'à 1 500 bars avec les potentiels de BK3 et SPC/E afin de discuter de l'influence de la polarisabilité : cela fera l'objet de la troisième section. La quatrième sera consacrée à une étude à 400 K jusqu'à 9 GPa en nous intéressant notamment à l'évolution des diffusions rotationnelle et translationnelle.

3.3.2 Diagramme de phases sous haute pression

L'étude du diagramme de phases de l'eau intéresse la communauté de chercheurs depuis déjà une centaine d'années [Tamman1900]. A ce jour, dix-sept phases solides de l'eau sont connues et une dix-huitième aurait été découverte [communication privée de M. Johnson] [Gasser17]. Sur la Fig. 3.43 est illustré le diagramme de phases (P - T) expérimental complet de l'eau. Pour chaque phase solide, les caractéristiques structurales telles que les positions atomiques et le réseau de Bravais ont été étudiées par rayons X ou par diffraction de neutrons. Des études de diffractions ont également été faites sur l'eau liquide. C'est en partie, à partir de ces résultats, que les diagrammes de phases ont été construits. D'autre part, c'est sur la base de ces données expérimentales que

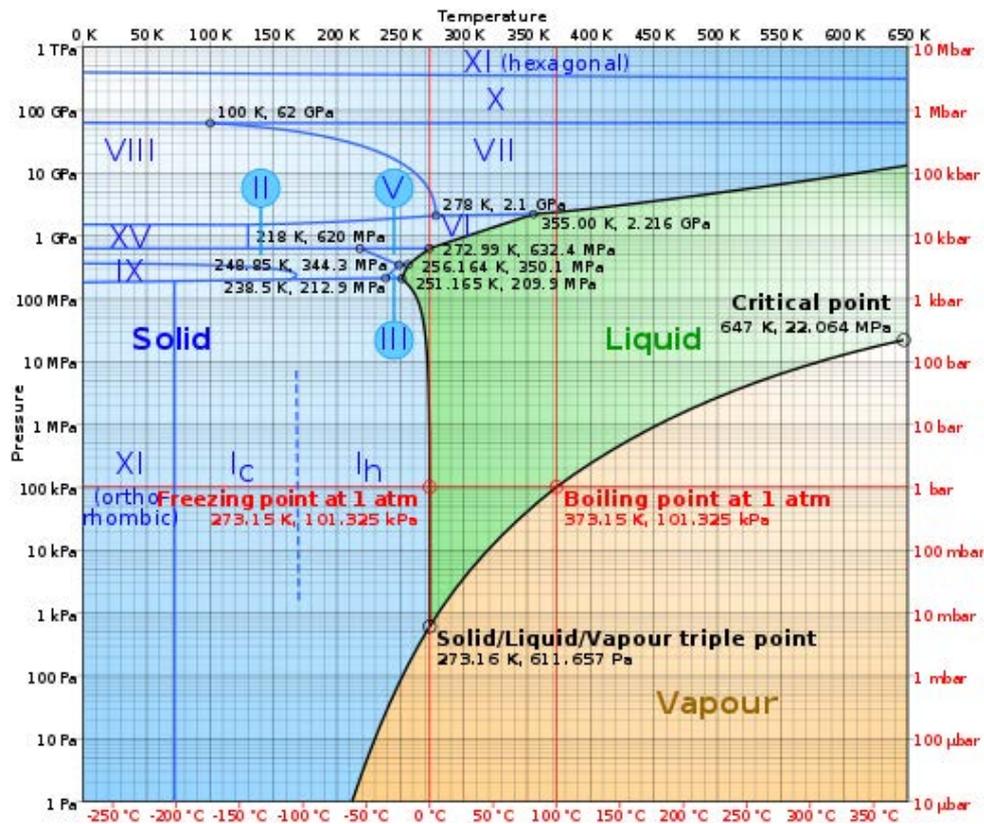


FIGURE 3.43 – Diagramme de phases expérimental complet de l'eau [Wikipédia].

l'on peut valider les modèles de potentiel. Les modèles SPC/E et BK3 utilisés dans ce travail n'échapperont pas à la comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature.

L'ingrédient clé des études par simulation de DM est le potentiel qui décrit le système moléculaire considéré. Pour l'eau, nous avons vu dans la section 2.4.2 du Chap. 2 qu'il existe une grande variété de potentiels intermoléculaires et qu'un bon modèle se définit par sa capacité à reproduire qualitativement les propriétés dynamiques et les grandeurs thermodynamiques, au moins sur un intervalle restreint du diagramme de phases. Nous rassemblons ici les données relatives aux diagrammes de phases pour les deux modèles de potentiels utilisés : SPC/E et BK3.

Sur la Fig. 3.44, nous montrons le diagramme de phases (P - T) obtenu avec le modèle SPC/E que nous utiliserons dans la suite. Ce modèle est l'un des plus populaires et la détermination précise du diagramme de phases complet a été proposée par Aragonès et Vega [Aragonès09]. On constate que celui-ci représente qualitativement bien toutes les phases existantes de l'eau, à ceci près que ce modèle est incapable de reproduire la phase de glace X. Le diagramme de phases (P - T) complet du modèle BK3 reste encore inconnu pour le moment car peu d'états thermodynamiques ont été explorés, étant donné la nouveauté de ce modèle, mais il est probable que la phase X ne soit pas non plus restituée par BK3. En effet, il a été montré par Aragonès et Vega [Aragonès09] que les modèles SPC/E [Berendsen87], TIP4P [Jorgensen83], TIP4P/2005 [Abascal05], tous trois des modèles rigides, ne peuvent décrire la formation ou la rupture des liaisons chimiques avec l'augmentation en pression. Dans la phase de glace X, les atomes d'oxygène forment un réseau BCC et les atomes d'hydrogène sont localisés au milieu de la liaison O-O. Pour cette raison, tous

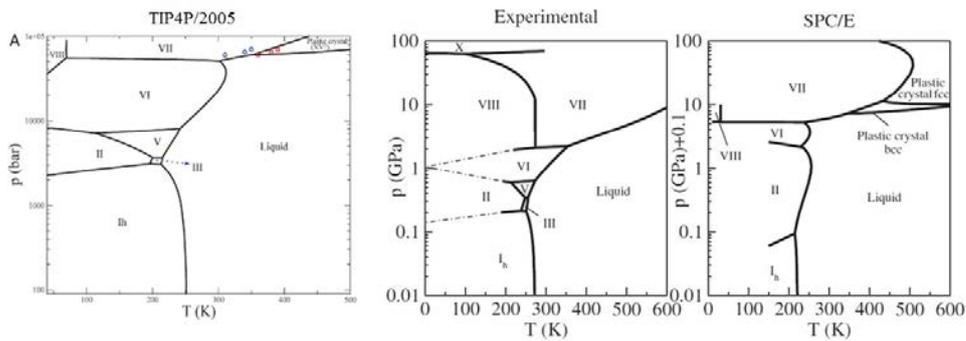


FIGURE 3.44 – Diagramme liquide-solide de l’eau. A gauche est représenté le diagramme de phases du modèle TIP4P/2005 [Aragones09b]. Les figures du milieu et de droite sont extraites de [Aragones09]. Celle du milieu correspond au diagramme de phases expérimental. Le diagramme de phases obtenu par le modèle SPC/E est dessiné sur la figure de droite.

les modèles rigides, y compris le modèle sophistiqué BK3 sont inopérants dans l’étude de ce type de phases. Par ailleurs, à des températures extrêmement élevées, une phase solide supérieure a été proposée par Schwegler [Schwegler08] où les atomes d’oxygène forment un réseau et les atomes d’hydrogène diffusent à l’intérieur de ce réseau. Les modèles rigides échouent là encore dans la description de cette situation et on doit faire appel aux calculs ab-initio.

Enfin, il a été découvert récemment que le modèle SPC/E prédit une phase plastique [Takii08] à haute température et haute pression qui n’a pour le moment ni été réfutée ni été confirmée expérimentalement. Ainsi, dans ce travail, il sera intéressant de nous pencher sur la problématique relative à l’existence de cette phase particulière avec le modèle BK3. Dans le cas où les expériences prouveraient l’absence de la phase plastique de l’eau, alors cette phase pourrait être considérée comme une anomalie des modèles rigides. En attendant, cette problématique est d’un grand intérêt autant pour les expérimentateurs que pour les numériciens s’intéressant à la thématique des hautes pressions.

L’utilisation du diagramme de phases (P - T) est plus commode pour les expérimentateurs qui ont difficilement accès à la valeur de densité lors de leurs mesures. Par contre, dans le cadre des simulations, la connaissance de la densité s’avère extrêmement utile. Des données sont disponibles dans la littérature pour plusieurs potentiels le long de certaines isobares. Dans le cas contraire, il nous faudra déterminer pour chaque état, la densité correspondante. Ainsi, nous avons représenté sur la Fig. 3.45, les isobares des modèles SPC/E, BK3 [Kiss14] et TIP4P/2005 dans un plan (T , ρ). On voit que la courbe du modèle SPC/E est décalée autant en température qu’en densité par rapport à celle obtenue expérimentalement. A contrario, la courbe déduite du modèle BK3 se superpose parfaitement à la densité expérimentale. Il en va de même pour TIP4P/2005. Bien que les potentiels SPC/E et TIP4P/2005 prédisent des valeurs similaires de l’enthalpie de vaporisation, ceux-ci produisent des diagrammes de phases différents (voir Fig. 3.44). En effet, d’après Vega [Vega11], la distribution de charge de TIP4P/2005, différente de celle dans SPC/E, serait le facteur qui améliore la prédiction du diagramme de phases. Toutefois, même le modèle TIP4P/2005 n’est pas capable de reproduire quantitativement les propriétés des différentes phases de glace, tout simplement parce que la distribution de charge fluctue. Dans ce cas, il est très probable qu’en incluant l’effet de polarisabilité, on reproduise de façon plus réaliste le moment dipolaire dans chaque phase et que les propriétés de celle-ci soient mieux modélisées.

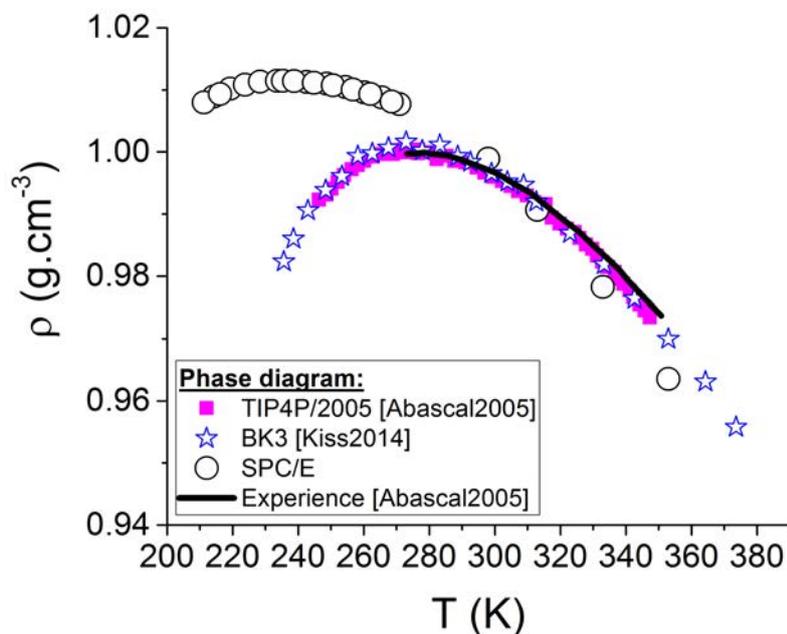


FIGURE 3.45 – Densité en fonction de la température pour l'isobare $P = 1$ atm, obtenue pour les modèles SPC/E, TIP4P/2005 [Vega09] et BK3 [Kiss14]. Le maximum observé expérimentalement à 277 K est bien reproduit par BK3 et TIP4P/2005. Pour SPC/E, les données à $T < 280$ K sont extraites de [Vega05]; les autres données sont issues de cette étude au-dessus de cette température.

Dans la suite, nous nous attacherons donc à étudier la structure, la viscosité et la diffusion de l'eau avec les modèles SPC/E et BK3 afin de vérifier si l'effet de polarisabilité est important sur ce type de propriété.

3.3.3 Détails des simulations de DM

Deux séries de simulations ont été faites dans des conditions différentes afin de discuter dans un premier temps l'influence des deux types de modèles d'interactions, puis l'influence de la pression.

Les premières simulations de DM ont été réalisées en utilisant les conditions aux limites périodiques avec 512 molécules rigides placées dans une boîte cubique interagissant à travers le potentiel intermoléculaire SPC/E [Berendsen87] puis BK3 [Kiss13] que nous avons traités en détails dans le Chap. 2. Le pas de temps vaut 1 fs. Les équations du mouvement comprenant les degrés de liberté supplémentaires de rotation de la molécule sont intégrées en utilisant l'algorithme de quaternions de type "saute-moutons" de Svanberg [Svanberg97]. Cet algorithme est dérivé de celui de Fincham [Fincham92] et améliore sensiblement la conservation de l'énergie (voir Annexe). Dans cet algorithme, le vecteur quaternion $\mathbf{Q}(t+\Delta t/2)$ de chaque molécule est obtenu de façon itérative et l'itération est stoppée quand la norme de sa variation relative entre l'itération i et $i + 1$ est plus faible que 10^{-9} , amenant à une convergence en environ 4

itérations. Les interactions électrostatiques sont calculées en utilisant les sommations de réseau basées sur l'approche de Ladd, initialement proposée pour des assemblées de dipôles ponctuels [Ladd77, Ladd78, Neumann87]. La généralisation aux systèmes composés de charges ponctuelles amène les formules à être équivalentes à celles d'autres méthodes [Milot89, Dehez05]. Ainsi, les approches de Ladd et Ewald sont physiquement équivalentes quand les mêmes conditions aux limites sont appliquées. Dans nos simulations, une contribution de champ de réaction d'un continuum diélectrique de constante diélectrique infinie est ajouté au développement de Ladd. Ainsi, l'approche de Ladd devient équivalente à l'approche standard d'Ewald [Neumann87]. Le développement en série de l'énergie d'interaction électrostatique en harmoniques cubiques a été tronqué au rang 10, car cela s'est avéré suffisant pour obtenir une bonne précision [Neumann87, Milot97]. Les interactions de van der Waals ont été tronquées au-delà d'un rayon de coupure de 11,3 Å. Des corrections habituelles de l'énergie potentielle et du viriel dues au rayon de coupure ont été appliquées [Allen89].

Chaque simulation, caractérisée par une pression P et une température T données, est obtenue en trois étapes. Durant la première, le système est simulé pendant 10^5 pas de temps à 10 densités différentes avec une remise à l'échelle des vitesses et moments angulaires tous les 100 pas pour imposer la température voulue. La pression est calculée et utilisée pour guider les changements de densité. La densité est ensuite ajustée en fonction de la pression par un polynôme de degré 3 pour avoir la valeur de densité à la pression souhaitée. La seconde étape consiste à faire une thermalisation comprenant $5 \cdot 10^5$ pas de temps dans les mêmes conditions, en utilisant la valeur optimisée de la densité. La dernière étape correspond à la production et comprend $2 \cdot 10^6$ pas de temps à énergie constante pour SPC/E et $1 \cdot 10^6$ pour BK3. L'énergie imposée est l'énergie moyenne obtenue dans le dernier quart de la précédente thermalisation. Afin de corriger la petite dérive en énergie due au pas de temps fini et au rayon de coupure des interactions de LJ, une remise à l'échelle des vitesses et moments angulaires est faite tous les 10^4 pas de temps afin d'imposer, là encore, la conservation de l'énergie. Le Tableau 3.10 contient les valeurs de densité ρ , de température souhaitée T , de pression désirée P et de la pression moyennée $\langle P \rangle$ sur toute la durée de la simulation.

La deuxième série de simulations a été calculée en utilisant le modèle BK3 avec un nombre de molécules plus important (1000). En effet, l'objectif initial de ces simulations est l'étude du facteur de structure dynamique $S(q, \omega)$. Celle-ci nécessite un nombre de molécules élevé afin de pouvoir évaluer de manière satisfaisante la valeur de la vitesse du son, déduite en q tendant vers zéro. Les états simulés dans cette seconde série sont différents de ceux produits dans la première. En effet, l'objectif est de parcourir toute la phase liquide le long d'isotherme en augmentant la pression jusqu'à atteindre la phase solide. Excepté le nombre de molécules utilisées, la même procédure que détaillée précédemment a été suivie pour ces simulations. Toutefois, le calcul de $S(q, \omega)$ ne requérant que 500 000 pas de temps pour obtenir une statistique satisfaisante, la durée de simulation a donc été divisée par 2 par rapport à celles réalisées avec BK3 dans la première série. Cela aura des conséquences sur la précision du calcul de la viscosité.

3.3.4 Influence du potentiel d'interaction à pressions modérées

Dans cette partie, en nous appuyant sur la première série de simulations, nous analyserons successivement la structure statique puis la diffusion et la viscosité. Dans chaque cas, nous validerons d'abord les résultats obtenus par les deux types de potentiels en les comparant à ceux

SPC/E (série 1)				BK3 (série 1)				BK3 (série 2)			
T (K)	P (bar)	ρ (g.cm ⁻³)	<P > (bar)	T (K)	P (bar)	ρ (g.cm ⁻³)	<P > (bar)	T (K)	ρ (g.cm ⁻³)	<P > (bar)	
277	1	1,0079	3	277	1	1,0005	174	400	0,9974	1 482	
	400	1,0271	445		400	1,0189	567		1,1	5 126	
	1 000	1,0493	1 017		1 000	1,0428	1 188		1,2	10 690	
	1 500	1,0688	1 531		1 500	1,0609	1 641		1,3	18 810	
353	1	0,9635	28	353	1	0,9697	67		1,4	30 160	
	400	0,9844	408		400	0,9873	439		1,5	45 370	
	1 000	1,0108	1 017			1 000	1,0115		1 085	1,6	65 160
						1 500	1,0289		1 573	1,7	90 230
										1,8	113 896

TABLE 3.10 – États thermodynamiques simulés dans l'ensemble NVE , utilisés avec les potentiels d'interaction SPC/E et BK3 (pour la 1^{ère} série de calculs) avec $N=512$ molécules. La 2^{ème} série a été produite avec le modèle BK3 et 1000 molécules. T et P sont les température et pression désirées, ρ est la densité, $\langle P \rangle$ est la pression moyennée sur toute la durée de la simulation correspondant à 2 ns pour SPC/E, 1 ns et 0,5 ns pour la 1^{ère} et 2^{ème} série avec BK3.

de la littérature. Nous testerons l'influence de la polarisabilité en les comparant entre eux. Enfin, nous étudierons l'effet de la pression.

• Structure statique

Dans l'eau liquide, l'existence des liaisons hydrogène impose aux premiers et seconds voisins de la molécule prise comme référence une positions bien précise. Pour pouvoir en juger, nous avons représenté sur la Fig. 3.46, les trois fonctions de distribution de paires g_{O-O} , g_{O-H} et g_{H-H} à $T = 298$ K pour $P = 1$ et 3 000 bars, obtenues avec les potentiels intermoléculaires SPC/E et BK3.

A 1 bar, pour les deux modèles (SPC/E en traits pleins et BK3 en pointillés), un premier pic étroit, situé à 2,8 Å est présent pour g_{O-O} . Ensuite, un second pic, plus large et moins intense, apparaît entre 3,5 et 5,5 Å, correspondant à la seconde couche de voisins. La fonction de distribution de paires g_{O-H} possède, quant à elle, deux sommets se localisant à 1,8 Å et 3,2 Å. Enfin, l'étude du profil de g_{H-H} montre la présence de deux pics, représentatifs de la distribution des atomes d'hydrogène. Toutes ces courbes donnent la distribution intermoléculaire. Il est en effet inutile de considérer la distribution intramoléculaire (excepté éventuellement pour vérifier qu'il n'y a pas d'erreur systématique dans le code de simulation) car les longueurs des liaisons intramoléculaires dans les deux modèles sont fixes. Les pics intramoléculaires correspondraient à des pics de Dirac et écraseraient alors les autres pics intermoléculaires.

Tous ces résultats, obtenus pour une pression correspondant à celle ambiante, sont en accord avec les résultats expérimentaux de Soper *et al.* [Soper00]. Les résultats de leur travail sont maintenant pris comme référence dans les dernières études structurales. La comparaison entre simulation et expérience étant très satisfaisante, nous pouvons dire que nos résultats confirment

la fiabilité des modèles de potentiel utilisés pour prédire la structure dans cet état-là. Afin de nous représenter visuellement la distribution des liaisons, nous nous référons aux schémas de la Fig. 3.47. Celle-ci contient une illustration plane de la liaison hydrogène entre deux molécules d'eau, montrant les différentes longueurs de liaisons, déjà indiquées sur la Fig. 3.46. On trouve, d'autre part, la représentation schématique dans l'espace de deux molécules d'eau reliées par un pont hydrogène [Amann16].

Nous discutons maintenant de l'évolution de la structure de l'eau en fonction de la pression. Pour ce faire, sur la Fig. 3.46, nous avons également tracé les fonctions g_{O-O} , g_{O-H} et g_{H-H} pour une pression correspondant à 3 000 bars. Par soucis de clarté, les fonctions de distribution de paires calculées aux pressions intermédiaires n'ont pas été montrées car, jusque là, la structure ne présente pas de modification significative. A contrario, à partir de 3 000 bars, on peut voir que la structure de l'eau évolue. En effet, l'augmentation de la densité induit un déplacement du second maximum de g_{O-O} jusqu'à atteindre et "remplir" le premier minimum de la fonction à 3,3 Å. Cette observation est amplifiée lorsque le modèle SPC/E est utilisé (voir l'encart de la Fig. 3.46). D'après les simulations SPC/E de Fanetti *et al.* [Fanetti14], en accord avec les nôtres, la région correspondant à la première couche de voisins n'est que légèrement affectée par l'augmentation de densité, alors que la seconde couche se décale vers la première en occupant les sites interstitiels libres. Une perturbation dans la distribution des liaisons hydrogène est donc la source des modifications observées sur g_{O-O} . Par ailleurs, il est à noter que les fonctions g_{O-H} et g_{H-H} sont très peu affectées par cette augmentation de pression. Ce changement de structure est expliqué depuis peu [Saitta03] par la présence de deux types de liquides séparés par une ligne de coexistence : une phase liquide basse densité (LDW en anglais) et une phase liquide haute densité (HDW en anglais). Quand la pression augmente, le système passe de la forme LDW à celle HDW. D'après le diagramme de phases TIP4P de Saitta *et al.* (Fig. 3.48), on peut voir qu'à 300 K, cette transition se situe un peu en-dessous de 3 000 bar, ce qui serait tout à fait cohérent avec nos résultats. De la même manière que Fanetti *et al.*, ces auteurs ont également montré que la transition est continue. Dans la phase HDW, les molécules de la seconde couche ne sont plus liées, comme leurs homologues de la phase LDW, par des ponts hydrogène, mais elles sont purement interstitielles. Dans la Fig. 3.49 extraite de l'étude de Saitta [Saitta03], on peut voir la géométrie schématique correspondant à cette situation avec des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes et celles se localisant dans les interstices.

• Diffusion et viscosité

Dans cette sous-section, nous nous intéressons à l'effet de de la pression sur les propriétés dynamiques de diffusion et de viscosité, par le biais de simulations réalisées avec les modèles SPC/E et BK3.

Pour un fluide ordinaire, tels que les métaux liquides que nous avons déjà présentés, la pression comprime simplement le système de manière isotrope. Dans le cas de l'eau cependant, nous avons vu dans la sous-section précédente que l'augmentation de la pression détruit le réseau de liaisons hydrogène. On sait que l'augmentation de pression dans un fluide ordinaire va rendre plus difficile le franchissement de la cage de premiers voisins par les particules en mouvement car celles-ci va devenir plus rigide. Quel sera alors l'effet de la pression sur la diffusion et la viscosité de l'eau ?

Sur la Fig. 3.50 est représentée l'évolution du coefficient de diffusion translationnel en fonction

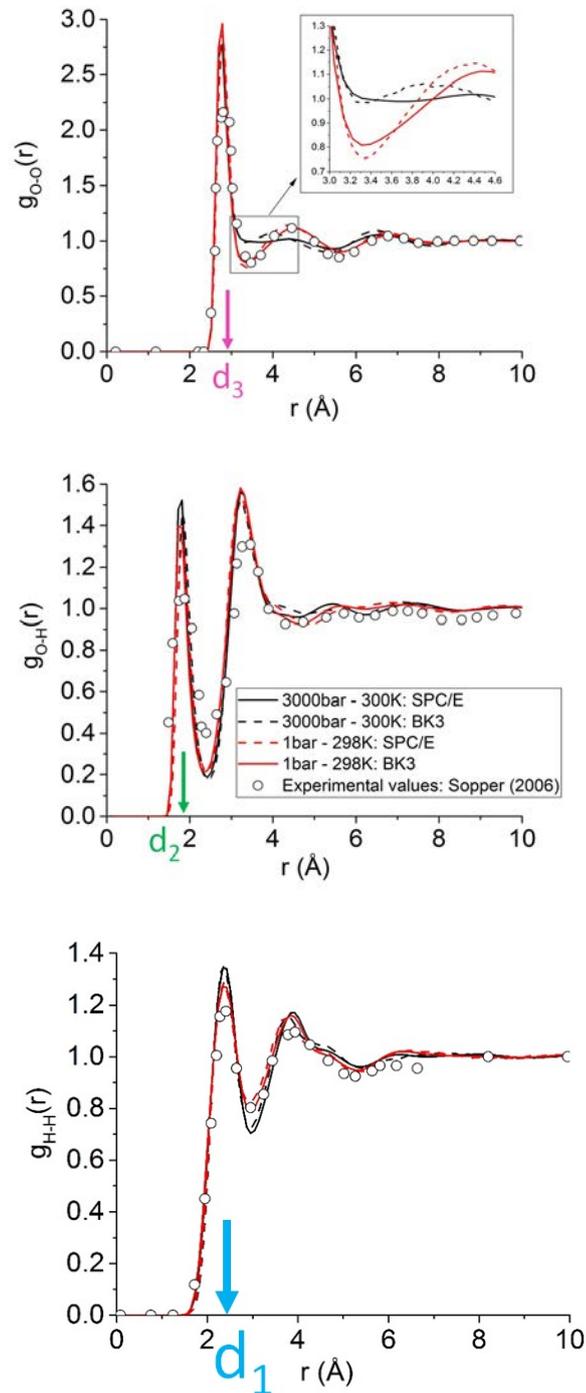


FIGURE 3.46 – Fonction de distribution de paires g_{O-O} , g_{O-H} et g_{H-H} à 1 et 3000 bars. Les résultats des simulations SPC/E et BK3 sont comparés à l'expérience à 300K et 1 bar [Soper00]. Les distances d_1 , d_2 et d_3 sont illustrées sur la Fig. 3.47.

de la température pour différentes pressions (1, 400, 1 000 et 3 000 bars). Ces résultats ont

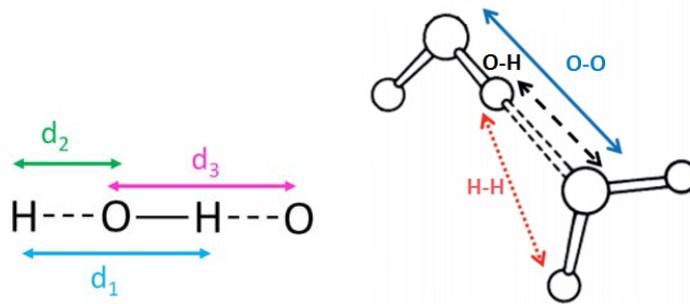


FIGURE 3.47 – Distributions des atomes d'oxygène et d'hydrogène. La figure de droite est extraite de [Amann16].

été obtenus par les simulations de DM utilisant le modèle SPC/E, à l'aide la fonction d'auto-corrélation des vitesses. La valeur expérimentale obtenue à 300 K par Easteal *et al.* [Easteal89] a été ajoutée sur ce graphique, ainsi que la valeur de Lee [Lee13] calculée avec ce même modèle. On peut d'abord constater un bon accord entre nos résultats SPC/E et ceux calculés par un autre auteur dans les mêmes conditions (300 K), ainsi que ceux expérimentaux. C'est un argument qui illustre la fiabilité de notre méthode de calcul.

Sur la Fig. 3.51, nous avons reporté les valeurs du coefficient de diffusion en fonction de la pression allant de 1 jusqu'à 1 500 bars, pour deux températures bien distinctes (277 K et 350 K). Nous comparons ici nos valeurs de D obtenues par SPC/E et BK3 à celles de Kiss *et al.* [Kiss14] calculées elles aussi avec le modèle BK3, toutes étant corrigées des effets de taille finie. Les valeurs expérimentales de Vega *et al.* [Vega11] et Krynicki *et al.* [Krynicki78] sont également montrées. On constate là aussi un bon accord entre nos résultats issus de BK3 et de SPC/E avec les valeurs expérimentales. Néanmoins, le modèle SPC/E semble être moins précis quant à la description de D à basse température.

D'après ces deux graphiques, on peut tirer les conclusions suivantes. Le coefficient de diffusion augmente avec la température car la cage de voisins devient plus facile à franchir en raison de l'augmentation de l'agitation thermique des molécules. C'est ce qu'on observe sur les deux figures où le coefficient de diffusion passe d'environ $D=1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 277 K, à $D=6.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 350 K. Si on augmente la pression, on sait que le saut de la barrière de potentiel sera plus difficile car elle deviendra plus large et haute. Cela aura pour conséquence de faire diminuer le coefficient de diffusion. D'après Kiss *et al.* [Kiss14], pour des températures inférieures à 300 K, D augmente avec la pression, alors que pour des température supérieures, on a la tendance inverse. Cette tendance est clairement observée avec les résultats de SPC/E, mais est moins visible pour nos résultats de BK3, particulièrement à 277 K. Cela est dû, d'une part, au fait que le phénomène soit peu marqué à cette température et, d'autre part, à la précision statistique de nos résultats avec ce potentiel, imputable au temps de simulation plus court (100 ns pour Kiss *et al.*). D'après eux, à basse température, l'augmentation de D avec la pression s'explique par la très forte présence de la structure locale tétraédrique.

Sur la Fig. 3.52 sont représentées de la même manière que pour D , les valeurs de η^{14} en fonction de la température pour différentes pressions (1, 400, 1 000, 3 000 bars), obtenues avec

14. Les résultats de viscosité pour l'eau seront donnés en cP car c'est l'unité traditionnellement utilisée dans la littérature par cette communauté. On rappelle $1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

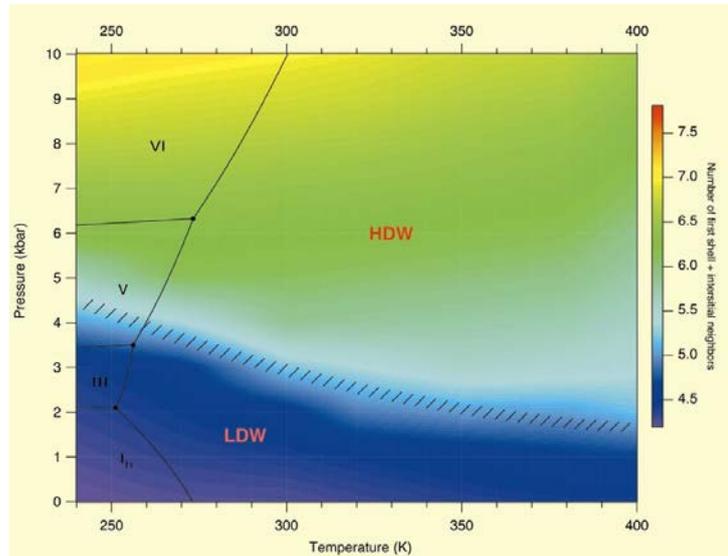


FIGURE 3.48 – Diagramme de phases de l'eau dans le plan (P - T) du modèle TIP4P, extraite de [Saitta03] et situant les phases liquides haute densité (HDW) et basse densité (LDW). La région hachurée correspond au domaine où le nombre de molécules de la seconde couche de coordination liées par des hydrogènes ou situées dans les interstices, ont approximativement la même proportion. Une estimation du nombre de coordination des premiers voisins et des molécules interstitielles est donnée.

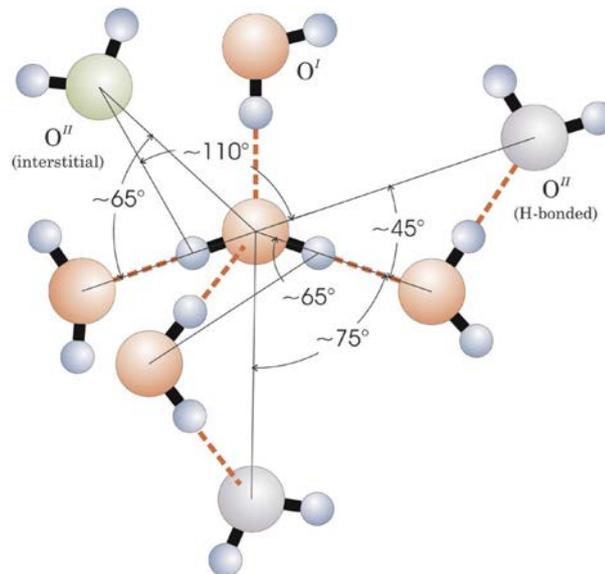


FIGURE 3.49 – Géométrie schématique des molécules d'eau liées par les liaisons hydrogène et des molécules interstitielles, d'après la Ref. [Saitta03]. Une molécule d'eau référence et sa première couche de voisins de la structure tétraédrique sont indiquées par l'atome d'oxygène en rouge-orange. Les molécules correspondant à la deuxième couche de coordination sont dessinées en vert ou en bleu-gris et représentent respectivement les molécules interstitielles et celles liées par liaison hydrogène.

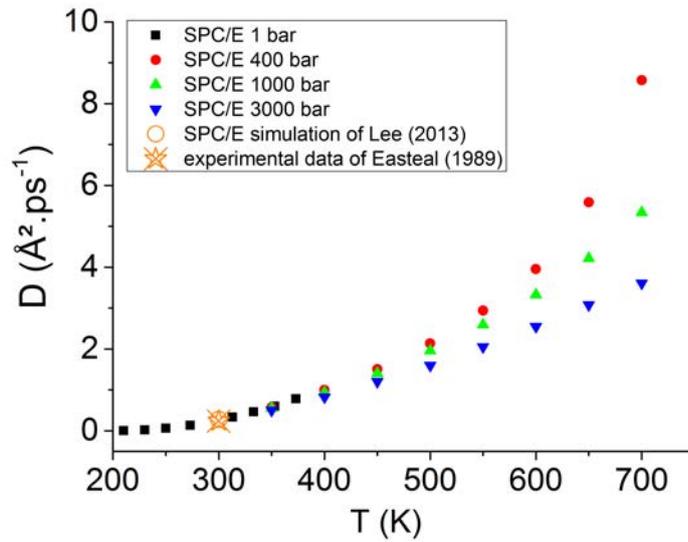


FIGURE 3.50 – Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour différentes pressions, 1 (carrés noirs), 400 (ronds rouges), 1 000 (triangles verts vers le haut) et 3 000 bars (triangles bleus vers le bas), obtenus par simulations de DM en utilisant le modèle SPC/E. Des valeurs disponibles dans la littérature sont également présentes : celle expérimentale de Eastal *et al.* [Eastal89] est représentée par une étoile barrée, celle de Lee [Lee13] obtenue par simulation avec SPC/E correspond au cercle vide.

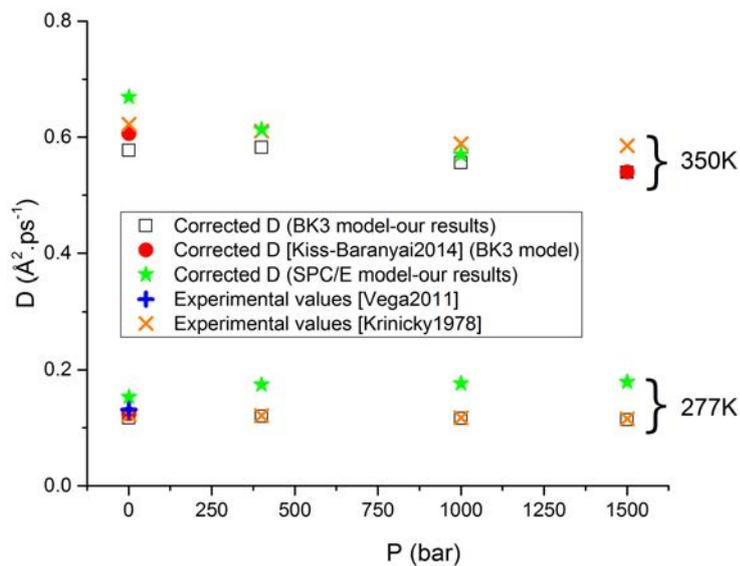


FIGURE 3.51 – Évolution de D en fonction de la pression variant de 1 à 1 500 bars, à $T=277$ et 350 K. Les cercles rouges, étoiles vertes et carrés vides représentent les valeurs de D corrigées des effets de taille finie obtenus respectivement par Kiss *et al.* [Kiss14] et nos simulation de DM réalisées avec SPC/E et BK3. Les valeurs expérimentales sont représentées par une croix bleue (Vega *et al.* [Vega11]) et des croix oranges (Krynicky *et al.* [Krynicky78]).

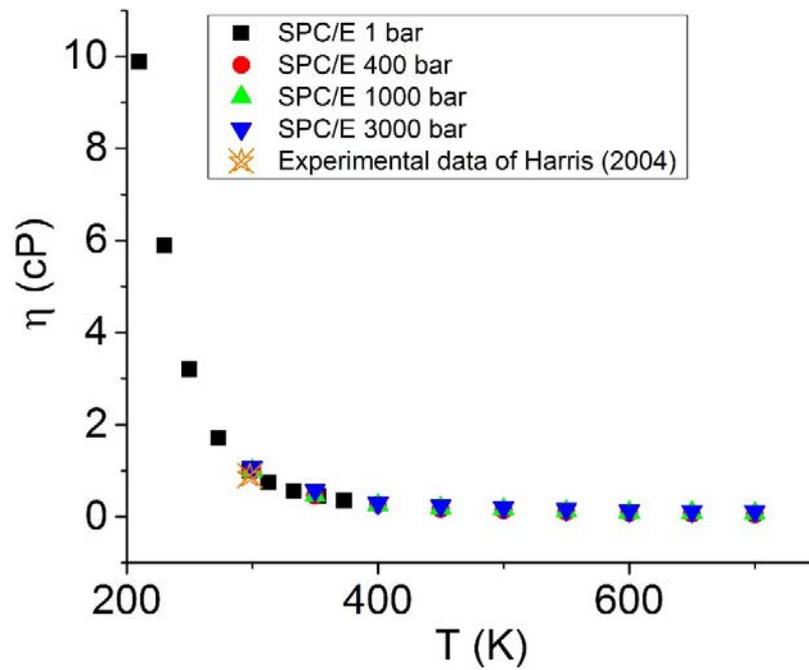


FIGURE 3.52 – Évolution de la viscosité en fonction de la température pour différentes pressions, 1 (carrés noirs), 400 (ronds rouges), 1 000 (triangles verts vers le haut) et 3 000 bars (triangles bleus vers le bas), obtenus par simulations de DM et en utilisant le modèle SPC/E. La valeur expérimentale mesurée par Harris *et al.* [Harris04] est représentée par une étoile barrée.

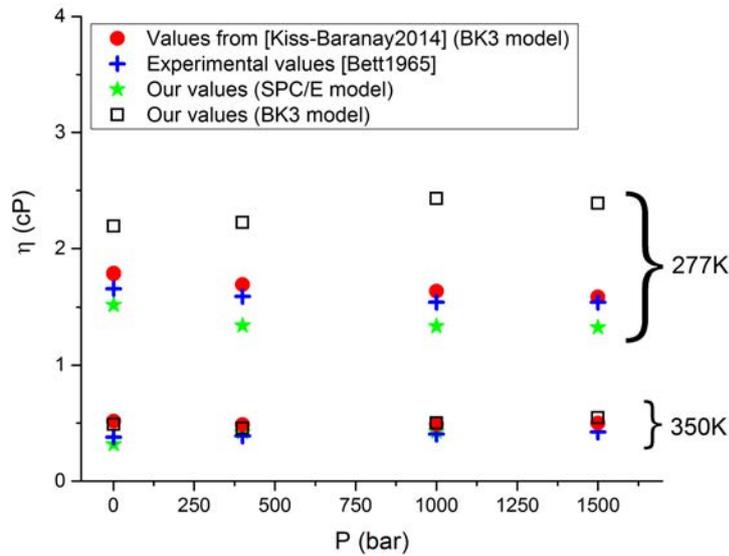


FIGURE 3.53 – Evolution de η en fonction de la pression variant de 1 à 1 500 bars, à $T=277$ et 350 K. Les étoiles et carrés vides représentent nos valeurs de η calculées respectivement avec SPC/E et BK3. Les valeurs expérimentales sont représentées par des croix bleues (Bett *et al.* [Bett65]) alors que les valeurs de simulations obtenues par Kiss *et al.* [Kiss14] sont indiquées par des cercles rouges.

le modèle SPC/E. Une valeur de viscosité mesurée à 300 K par Harris *et al.* [Harris04] est également reportée. On peut constater que nos résultats de simulation sont en très bon accord avec l'expérience.

Sur la Fig. 3.53, nous montrons l'évolution de η en fonction de la pression variant de 1 jusqu'à 1 500 bars, à $T=277$ et 350 K. De façon similaire à la Fig. 3.53, nous avons représenté les valeurs de viscosité de Kiss *et al.* [Kiss14] obtenues avec BK3, ainsi que nos résultats calculés par BK3 et SPC/E. Les valeurs expérimentales de Bett *et al.* [Bett65] sont montrées pour comparaison. On peut constater qu'à 350 K, on a un très bon accord entre nos résultats de viscosité de BK3 et SPC/E, les valeurs de simulations de BK3 de la littérature, ainsi que l'expérience. A 277 K, cependant, l'accord est moins satisfaisant. Les résultats de BK3 de Kiss *et al.* prédisent les valeurs expérimentales de manière précise, alors que nos valeurs de BK3 sont assez éloignées de ces dernières. D'après Kiss *et al.*, la prédiction des résultats devient de moins en moins quantitative quand la température diminue, mais la tendance est toujours bien décrite. Les simulations que nous présentons ici n'ont été produites que sur un temps de simulation de 1 ns, comparées à celles de Kiss *et al.* où la durée de simulation correspond à 100 ns. Il est sans doute plus difficile d'avoir une prédiction quantitative aux basses températures et le fait d'avoir une mauvaise statistique, en ayant des simulations certainement trop courtes, amplifie cet aspect. Par ailleurs, un décalage est observé entre les valeurs de SPC/E et celles de BK3 de Kiss *et al.* qui est dû à l'influence du potentiel.

Nous concluons que, dans cet intervalle, η est très sensible à la température mais pas beaucoup à la pression. A hautes températures, la viscosité augmente avec la pression. Cette tendance est

attendue et intuitive. Par ailleurs, elle a également été observée dans le cas des métaux liquides. A basses températures, d'après Kiss *et al.*, la viscosité montre un minimum qu'on ne peut observer ici car ce phénomène apparaît à des pressions plus élevées (par exemple, ces auteurs observent un minimum vers 2 000 bars à 273K). Néanmoins, les résultats de SPC/E semblent suivre cette tendance. Ce minimum est la manifestation de l'effet de la pression qui détruit le réseau de liaisons hydrogène et donc la structure tétraédrique ordinaire de l'eau, présente à basse température.

Pour résumer, la prédiction de D est très satisfaisante à haute température, quel que soit le modèle de potentiel utilisé (SPC/E ou BK3). Cependant, à basses températures, le modèle BK3 est plus réaliste. A contrario, la détermination de la valeur de la viscosité est précise à hautes températures mais l'est moins pour des faibles températures dans le cas du modèle BK3, pour un temps de calcul comparable aux simulations réalisées avec SPC/E. Toutefois, notons que ces résultats étant préliminaires, la précision pourrait être davantage améliorée en procédant à des simulations de durée plus longues. L'introduction de l'effet de polarisabilité dans le modèle BK3 accroît sensiblement le temps de calcul. Pour reproduire des simulations en utilisant le même nombre de pas que celles avec SPC/E, le coût en temps de calcul est environ multiplié par 5. Ces propriétés étant peu sensibles à l'effet de polarisabilité dans ces gammes de températures et de pressions, nous en arrivons à la conclusion qu'il n'est pas utile d'utiliser un potentiel aussi sophistiqué que celui de BK3, puisque la précision est satisfaisante avec le modèle plus simple de SPC/E.

Par ailleurs, l'effet de polarisabilité n'est plus négligeable lorsque la pression augmente davantage. Afin d'étudier l'influence de très hautes pressions (jusqu'à 9 GPa) sur la viscosité, les résultats présentés dans la suite n'ont été calculés qu'à partir du modèle BK3. De plus, la température à laquelle nous nous fixons est de 400 K. A cette température les prédictions du modèle sont donc réalistes pour les pressions étudiées précédemment.

3.3.5 Comportement à très hautes pressions

Dans cette sous-section, l'objectif est d'étudier la dépendance en pression des relations de SE et SED, ainsi que leurs validités sur tout l'intervalle de pression. Afin d'arriver à cette discussion, il est nécessaire auparavant de faire une comparaison avec la littérature de nos données, intervenant dans ces relations. Ces données ont été obtenues à partir de la deuxième série de simulations (voir la sous-section 3.3.3), réalisées le long de l'isotherme 400 K pour des pressions variant de 1 bar à 120 000 bars (soit 12 GPa).

Dans les relations de SE (voir Eq. 3.49) et SED (voir Eq. 3.50) interviennent différentes propriétés telles que la viscosité η , le coefficient de diffusion translationnelle D et le coefficient de diffusion rotationnelle D_r . Les expérimentateurs ont difficilement accès à la valeur du coefficient de diffusion rotationnel D_r , mais ils mesurent le temps de relaxation diélectrique τ . En supposant que $\tau \propto \frac{1}{D_r}$, et en mesurant τ , ils peuvent ainsi en déduire la valeur de D_r . A partir de cette hypothèse, on peut alors écrire la relation de Stokes-Einstein-Debye comme $\frac{\eta}{\tau T} = Const.$. On discutera dans la section suivante du bien-fondé de cette équation.

Avant de discuter dans la suite de la validité des relations de SE et SED lorsque l'eau est soumise à une très forte pression, il est nécessaire de vérifier que nos données obtenues par simulation sont correctes. Pour ce faire, nous les comparons avec celles issues de la littérature

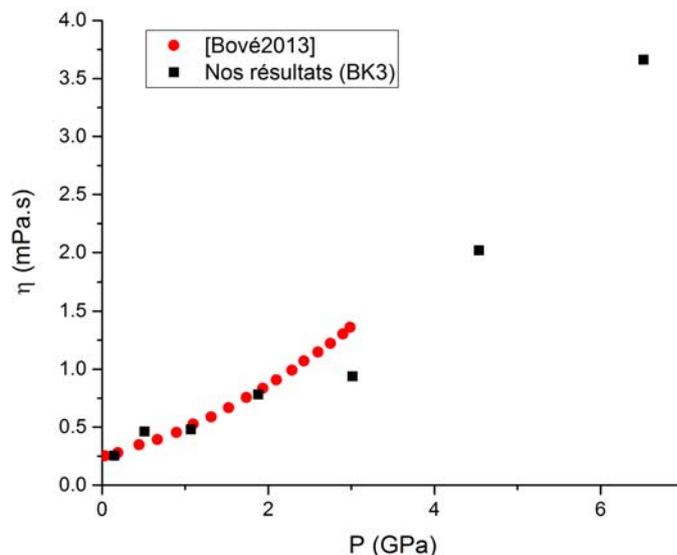


FIGURE 3.54 – Viscosité η en fonction de la pression P à $T = 400$ K. Nos valeurs obtenues avec le modèle BK3 correspondent aux carrés noirs. Les valeurs de Bove *et al.* [Bove13] ont été reportées pour comparaison et sont représentées par des ronds rouges.

dans cette section.

• Évolution de la viscosité et des coefficients de diffusion

Sur la Fig. 3.54, nous avons représenté nos valeurs de viscosité en fonction de la pression (jusqu'à 6,5 GPa) le long de l'isotherme 400 K. Ces données ont été simulées avec le potentiel BK3. On peut constater que la viscosité croît de façon monotone d'au moins un ordre de grandeur entre 1 bar et 6,5 GPa. Les valeurs publiées par Bove *et al.* [Bove13] ont également été ajoutées pour comparaison. Ces valeurs ont été obtenues par ces auteurs à partir d'une interpolation entre les valeurs de η à 373 K et 473 K, extraites de la Ref. [Abramson07]. On peut constater que nos résultats sont en très bon accord avec ceux-ci, excepté peut-être vers 3 GPa où l'accord est un peu moins satisfaisant. Cela pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs. D'abord, la statistique de nos simulations est perfectible. Augmenter la durée des simulations pourrait diminuer le bruit et lisser un peu plus notre courbe. Ensuite, on doit noter que les données de Bove *et al.* sont issues d'une interpolation qui peut donc être entachée d'une incertitude importante.

Par ailleurs, nous pouvons constater qu'au delà de 6,5 GPa, la viscosité calculée tend à diverger. Ce comportement est caractéristique d'une phase solide (η croît de plusieurs ordres de grandeurs entre un liquide et un solide). En effet, si on considère les diagrammes de phases de la Fig. 3.44, on constate en effet qu'à 400 K, il existe une phase solide au-delà d'une pression de quelques GPa (3 GPa pour l'expérience et 8-9 GPa pour SPC/E, TIP4P et TIP4P/2005). Sur la Fig. 3.55, nous avons représenté l'évolution de la fonction de distribution de paires g_{O-O} en fonction de la pression. Outre la transition entre un liquide basse densité et un liquide haute

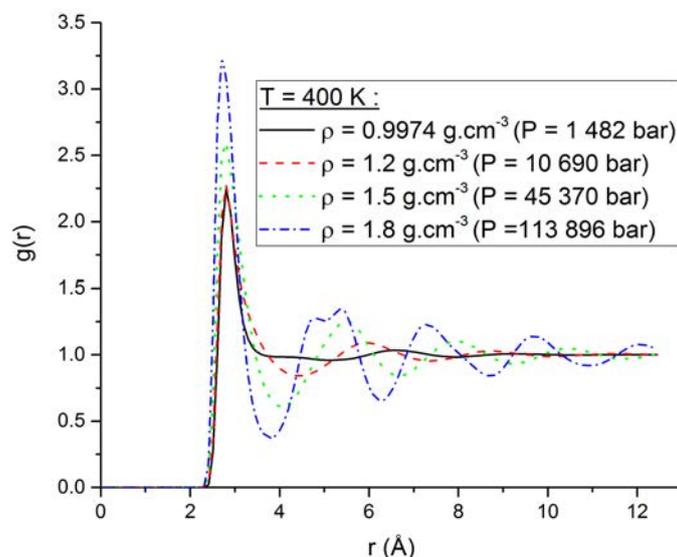


FIGURE 3.55 – Fonction de distribution de paires g_{O-O} à $T = 400$ K pour différentes pressions.

densité située aux environs de 0,3 GPa à cette température (voir Fig. 3.48), on constate nettement l'apparition d'un amorphe entre 4,5 et 11 GPa qui se caractérise par un second pic déformé. Plus précisément, cette transition est observée entre 6,5 et 9 GPa.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous considérons le coefficient de diffusion translationnel. Ainsi, sur la Fig. 3.56, nous avons tracé l'évolution du coefficient de diffusion translationnel D en fonction de la pression à 400 K. De la même manière que précédemment, nos données de simulation calculées par BK3 sont comparées à celles de Bove *et al.* [Bove13], obtenues à partir du modèle TIP4P/2005, et pour lesquelles ces auteurs ont trouvé un très bon accord entre leurs simulations et leurs expériences (mesures de diffusion quasi-élastique incohérente de neutrons, "QENS" en anglais). Nos valeurs sont en très bon accord avec les leurs. De ce fait, nous validons là encore, notre méthode de calculs en ce qui concerne η et D et le modèle de potentiel BK3. L'augmentation de pression significative entraîne une forte décroissance du coefficient de diffusion translationnel et, au-delà de 6,5 GPa, on constate que D devient nul. Ceci est tout à fait cohérent avec la présence dans nos simulations d'une phase amorphe où les molécules ne diffusent plus. Si on considère attentivement les diagrammes de phases de la Fig. 3.44, on constate que les modèles SPC/E, TIP4P et TIP4P/2005 prédisent l'existence de phases BCC et FCC plastiques qui n'ont, à notre connaissance, pas encore été mises en évidence expérimentalement. Une phase plastique correspond à un solide où les molécules ne diffusent plus mais où la rotation demeure. Même si nous n'obtenons pas de phases BCC ou FCC, il est intéressant de vérifier si notre phase amorphe est plastique ou non. Pour cela, considérons le coefficient de diffusion rotationnelle.

Sur la Fig. 3.57, nous montrons l'évolution du coefficient de diffusion rotationnelle avec la pression. Les carrés noirs et étoiles oranges représentent respectivement les valeurs déduites de nos simulations avec les potentiels BK3 et SPC/E, alors que les cercles rouges sont les données de Bove *et al.* En se basant sur nos résultats, on constate que le coefficient de diffusion rotationnelle est sensible à l'augmentation de pression et décroît. Toutefois, à 12 GPa, il est toujours non nul

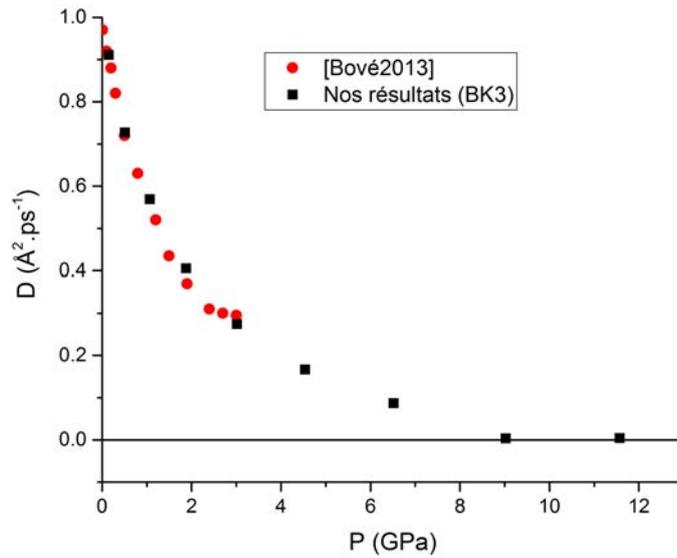


FIGURE 3.56 – Coefficient de diffusion translationnelle D en fonction de la pression P . Nos valeurs obtenues avec le modèle BK3 correspondent aux carrés noirs. Les valeurs de Bove *et al.* [Bové13] ont été reportées pour comparaison et sont représentées par des ronds rouges.

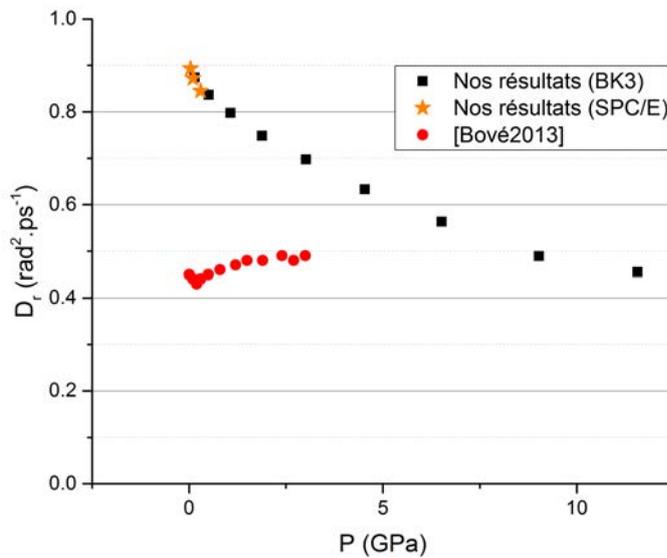


FIGURE 3.57 – Coefficient de diffusion rotationnelle D_r en fonction de la pression P . Nos valeurs obtenues avec le modèle BK3 correspondent aux carrés noirs. Les valeurs de Bove *et al.* [Bové13] ont été reportées pour comparaison et sont représentées par des ronds rouges.

à la différence de son homologue, D , et semble converger vers une valeur finie. Ce comportement est en adéquation avec les caractéristiques d'une phase plastique où les molécules ne diffusent plus mais où la rotation reste permise. Nous serions donc en présence d'un amorphe plastique. Par ailleurs, on constate que nos résultats obtenus avec deux potentiels bien différents sont en accord entre eux mais ne reproduisent pas, ni quantitativement ni qualitativement, les résultats de Bove *et al.* [Bove13, Ranieri16], eux-mêmes différents des résultats d'autres auteurs [Amann16]. Cependant, notre étude et la leur présentent des résultats de D_r qui ont été obtenus par deux voies différentes. Nous avons calculé le coefficient de diffusion rotationnel grâce aux fonctions d'auto-corrélation de la vitesse angulaire (Eq. 1.33). Cependant, les expérimentateurs ont difficilement accès au coefficient de diffusion rotationnelle. Il est fréquent de l'évaluer en supposant qu'il est inversement proportionnel au temps de relaxation diélectrique τ , propriété qui est mesurable par RMN. Ainsi, dans leurs calculs, ils semblent qu'ils aient calculé τ , puis évalué D_r en s'appuyant sur l'hypothèse $D_r \propto \frac{1}{\tau}$. L'utilisation de deux méthodes différentes est certainement à l'origine de la différence de ces résultats. Il est encore à noter que la polarisabilité du modèle pourrait être avancée pour expliquer l'écart entre les résultats obtenus avec BK3 et TIP4P/2005. Néanmoins, le bon accord à basse pression entre SPC/E et BK3 ne semble pas corroborer cette hypothèse. La solution serait de simuler quelques états thermodynamiques identiques aux nôtres, avec le même potentiel que celui de l'étude de Bove *et al.*, c'est-à-dire TIP4P/2005, et de calculer D_r avec notre méthode.

En conclusion, nous constatons que chacune de ces propriétés dépend fortement de la pression. Cet effet est intuitif puisqu'une telle augmentation de pression engendre automatiquement des difficultés de mouvement et, par voie de conséquence, une résistance du fluide à un écoulement. Néanmoins, alors qu'on s'attend à une disparition simultanée des phénomènes de diffusion translationnelle et rotationnelle, la rotation de la molécule persiste. L'étude de la structure statique, de la viscosité, de la diffusion translationnelle et rotationnelle indique l'apparition d'une phase solide (amorphe) au-delà de 6,5 GPa dans laquelle la rotation des molécules demeure. On peut en conclure qu'au-delà de 6,5 GPa, une phase plastique apparaît avec le modèle BK3, en accord avec les résultats récents obtenus avec différents modèles.

• Validité en pression de SE et SED

Disposant des valeurs de la viscosité et des coefficients de diffusion translationnelles et rotationnelles, nous en profitons pour discuter de la validité des relations de SE et SED dans des gammes de pressions très élevées, variant de 0,15 à 12 GPa, pour une température fixe de 400K. Sur les Figs. 3.58 et 3.59 sont donc représentées les relations de SE, $\frac{\eta D}{T}$, et SED, $\frac{\eta D_r}{T}$ en fonction de la pression.

Malgré la présence de bruit dû à la mauvaise statistique des calculs de viscosité, on constate que le rapport de $\frac{\eta D}{T}$ demeure sensiblement constant sur un large intervalle de pressions comprises entre 0,15 et 6,5 GPa. Le diagramme de phases du modèle BK3 est certainement, qualitativement, très proche de celui de TIP4P/2005. D'après ce dernier, on sait que dans cette gamme de pressions et à 400 K, l'eau est dans une phase liquide stable. Au-delà de 6,5 GPa, nous avons constaté une extinction de la diffusion translationnelle car le liquide devient probablement amorphe. Dès lors, la relation de SE ne peut plus être utilisée à partir de nos données de viscosité et de diffusion. En conséquence, sur toute la gamme de pression où l'eau est liquide, la relation de SE reste valide. Entre [0,5 ; 6,5 GPa], une dispersion de seulement 15% est observée. Puisque la pression

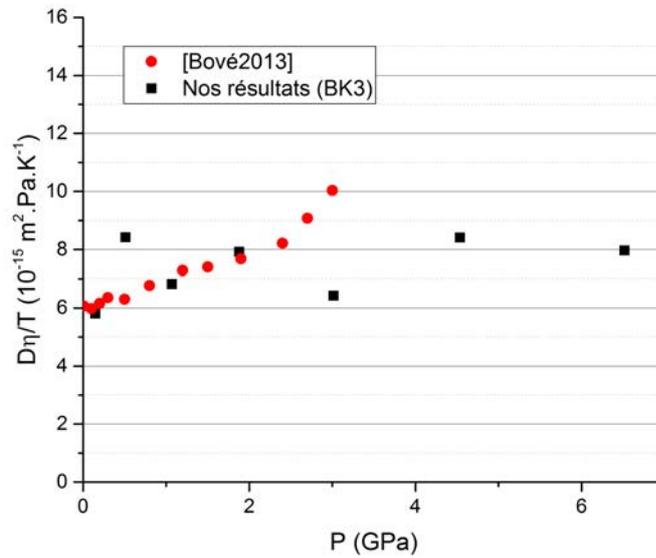


FIGURE 3.58 – Évolution de la relation de SE en fonction de la pression à $T = 400$ K. Les carrés noirs représentent nos résultats de simulation avec BK3 ; les cercles rouges sont ceux de Bove *et al.* [Bove13].

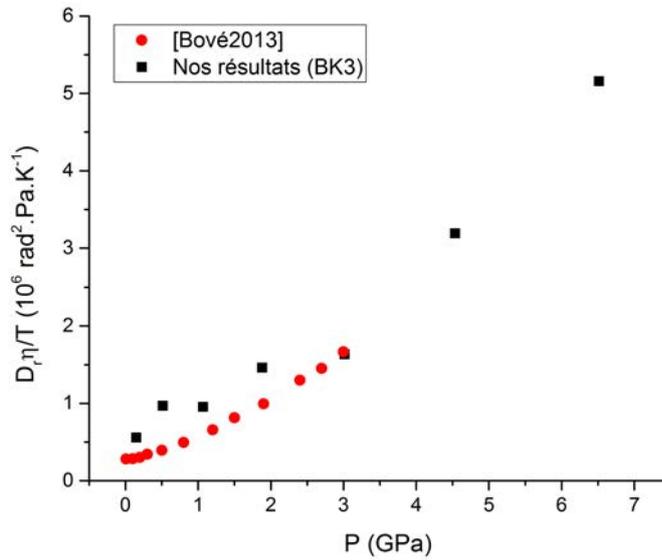


FIGURE 3.59 – Évolution de la relation de SED en fonction de la pression à $T = 400$ K. Les carrés noirs représentent nos résultats de simulation avec BK3 ; les cercles rouges sont ceux de Bove *et al.* [Bove13].

augmente, la densité diminue et il est légitime de se demander si $\frac{\eta D}{T}$ ne devrait pas augmenter en lien avec le rayon hydrodynamique de la molécule. Si on identifie la variation de celui-ci à celle du rayon de Wigner-Seitz, compte tenu de la variation de densité observée (voir Tableau 3.10), on obtient une diminution de ce rayon de l'ordre 15% entre 0,15 et 6,5 GPa ; soit une augmentation du même ordre que celle du rapport $\frac{\eta D}{T}$, ce qui serait masqué par la dispersion de nos résultats. En conséquence, sachant l'incertitude sur nos résultats, la relation de SE semble valide pour les états étudiés. Quoiqu'il en soit, une précision de 15% demeure intéressante, compte tenu des difficultés expérimentales à de telles pressions.

Par ailleurs, nous avons comparés nos résultats à ceux de Bove *et al.* [Bove13], où le coefficient de diffusion D intervenant dans le produit $\frac{D\eta}{T}$ a été calculé par simulation de DM par le modèle TIP4P/2005. Leurs valeurs de η à 400 K proviennent de l'interpolation entre deux jeux de données expérimentales obtenues à 373 et 473 K. On constate que la relation de SE que nous avons calculée est en bon accord celle extraite du travail de Bove *et al.* Toutefois, ces auteurs décelent une légère déviation à l'approche de 3 GPa. Une des explications avancées est que cette déviation serait due à l'incertitude de l'interpolation, comme il l'a déjà été expliqué dans la sous-section précédente.

L'analyse de la dépendance en pression de SED est là encore très claire. Contrairement à SE, la relation de SED est invalide sur l'isotherme 400 K : le rapport $\frac{\eta D_r}{T}$ varie d'un ordre de grandeur entre 0,15 et 6,5 GPa. Cette observation est à relier avec les changements de structure qui interviennent lorsque la pression augmente significativement. En effet, comme on l'a vu dans la sous-section 3.3.4, sous l'effet d'une telle augmentation de pression, des molécules se déplacent dans des sites interstitiels libres, entraînant l'accroissement du nombre de voisins d'une molécule. On s'imagine donc bien que ce mécanisme peut gêner la rotation de la molécule. SED étant violée, on en conclut donc que la rotation est découplée de η , et donc de la translation. Ce constat va dans le sens de l'apparition d'une phase plastique au-delà de 6,5 GPa. Sur ce même graphique est également reporté le rapport $\frac{\eta D_r}{T}$ obtenu à partir des données de Bove *et al.* Ces résultats corroborent les nôtres car un bon accord est observé. Toutefois, nos résultats (carrés noirs) présentent une dispersion importante comparés aux leurs (cerclles rouges) due à un manque de statistique pour les résultats de viscosité. Un mauvais accord a été constaté lors de la comparaison entre nos résultats de D_r et les leurs, mais pas en ce qui concerne la comparaison de η . L'incertitude statistique sur η masque sans doute les finesses de l'évolution de $\frac{\eta D_r}{T}$. En ce qui concerne la validité de la relation de SED dans l'eau, peu de travaux lui sont dédiés et, parmi ceux-ci, une grande disparité de résultats et de conclusions sont trouvés. En effet, accéder expérimentalement au coefficient de diffusion rotationnelle s'avère être difficile puisqu'il n'est pas possible de mesurer directement l'angle de rotation de la molécule.

En résumé, il apparaît qu'à 400 K, la relation de SE est valide jusqu'à 6,5 GPa tandis que celle de SED ne s'applique pas du tout. Néanmoins, l'incertitude sur nos résultats ne permet pas une analyse quantitative fine de la relation de SE.

Par ailleurs, précisons que la relation de SE est très souvent utilisée pour détecter la transition vitreuse à des pressions ambiantes dans l'eau surfondue. Il serait intéressant d'étudier ces phénomènes avec le modèle BK3 dans cette zone du diagramme de phases, et plus généralement à l'approche de toute transition de phases.

3.3.6 Conclusion générale

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à la viscosité sous hautes pressions dans l'eau liquide comprimée, par simulation numérique de DM.

Dans un premier temps, deux modèles de potentiels ont été utilisés, l'un est un modèle à 3 sites non polarisable (SPC/E) tandis que l'autre est un modèle à 4 sites polarisable (BK3). L'influence du potentiel d'interaction a été analysée lors de l'étude des propriétés dynamiques que sont la viscosité et la diffusion translationnelle. Pour ce faire, une première série de calculs a été réalisée. Une comparaison a été faite avec les données expérimentales et de simulations d'autres auteurs. A haute température, l'accord est bon en ce qui concerne D , quel que soit le modèle de potentiel utilisé (SPC/E ou BK3). Cependant, à basses températures, le modèle BK3 est plus réaliste. Avec BK3, la détermination de la valeur de la viscosité est précise à hautes températures mais l'est moins pour les valeurs les plus faibles. Toutefois, ces résultats étant préliminaires, la précision pourrait être améliorée en procédant à des simulations de durées plus longues. Cette étude nous a permis de conclure que, pour des pressions et températures respectivement inférieures à 1 500 bars (soit 0,15 GPa) et 350 K, l'utilisation d'un potentiel aussi sophistiqué et coûteux en temps de calcul que celui de BK3 n'est probablement pas indispensable. Toutefois, pour des gammes de pressions très supérieures ($P > 3$ GPa), la structure de l'eau change et l'effet de polarisabilité n'est plus négligeable, ce qui nécessite l'utilisation d'un tel modèle.

L'évolution de D , D_r et η a ainsi été évaluée jusqu'à 12 GPa par une deuxième série de calculs, à l'aide du potentiel BK3. Au-delà de 6,5 GPa, nous soupçonnons l'apparition d'une phase amorphe plastique. En effet, à partir de cette valeur, D devient nul tandis que D_r converge vers une constante et la viscosité diverge, synonyme d'une phase solide. Ces observations sont les caractéristiques d'une phase plastique, découverte récemment avec SPC/E par Aragonès *et al.* [Aragonès09], avec TIP4P et TIP5P par Takii *et al.* [Takii08] et avec TIP4P/2005 [Aragonès09, Hirata17], mais pas encore confirmée expérimentalement.

Enfin, nous avons examiné les relations de SE et SED. Il apparaît que la relation de SE est valide sur tout l'intervalle de pression, jusqu'à atteindre cette phase amorphe. A contrario, la relation de SED ne s'applique pas le long de l'isotherme 400 K, ce qui pourrait signaler un découplage entre rotation et translation, en cohérence avec l'observation d'une phase plastique.

Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude de la viscosité de cisaillement par simulation numérique de dynamique moléculaire classique à l'équilibre, avec une attention particulière à l'influence des hautes pressions sur cette propriété. La viscosité est obtenue à partir des trajectoires générées par ces simulations et en appliquant la formule de Green-Kubo. Un large panel de systèmes a été étudié, allant de fluides atomiques purs à un liquide moléculaire, en passant par des mélanges binaires.

En premier lieu, nous nous sommes focalisés sur les métaux alcalins. Les interactions atomiques, décrites par le potentiel de Fiolhais, sont apparues réalistes jusqu'à des pressions respectives de 4,8 GPa, 12 GPa, 9,4 GPa, 6,6 GPa et 3 GPa pour Li, Na, K, Rb et Cs. Pour avoir confirmation de sa validité à de telles pressions, une comparaison de la fonction de distribution de paires et du déplacement quadratique moyen obtenus par nos simulations et ceux de dynamique moléculaire *ab-initio* a été nécessaire. Un bon accord a été constaté entre nos résultats de viscosité et les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature, le long de la courbe de coexistence liquide-gaz. La conclusion majeure de cette étude est que la viscosité des alcalins a un comportement universel sur une large plage du diagramme de phases, entre 0,85 et 1,5 fois la densité du point de fusion ambiant, et jusqu'à 7 fois sa température. Par ailleurs, la relation que nous avons proposée [Meyer2016] permet de prédire la valeur de la viscosité de n'importe quel élément alcalin avec une précision supérieure à 10% sur l'intervalle de densité et de température correspondant. Précisons que la validité de la relation de Stokes-Einstein, reliant le coefficient d'auto-diffusion D à la viscosité η , a également été vérifiée pour le sodium liquide et permet de prédire la valeur de la viscosité avec une précision de 30%. D'autre part, la viscosité d'un fluide modèle de Lennard-Jones (LJ), semble suivre qualitativement le même comportement.

Nous nous sommes ensuite intéressés à différents mélanges. L'étude systématique menée sur des mélanges modèles de type LJ a d'abord permis de tester l'influence de différents paramètres d'interaction sur le comportement de la viscosité, en faisant varier séparément l'asymétrie de masse, d'énergie et de taille. Les mélanges ont été simulés sous conditions fixes de pression et de température. Un modèle effectif de fluide à un composant a été utilisé pour modéliser la viscosité des mélanges additifs. Les résultats sont relativement satisfaisants comparés à ceux obtenus par simulation. Toujours pour les mélanges additifs, la relation de Stokes-Einstein a été testée. Nos tests montrent que celle-ci reste valide avec une constante C qui est la même que celle dans les fluides purs (où $C_\infty = 3,1$). Ceci peut être utile dans la détermination de D lorsque η est connue, ou vice-versa. Enfin, ces mélanges ont été rendus non-additifs et cet effet sur la viscosité a été discutée. L'intérêt principal de ce travail est qu'il permet de déterminer quel jeu de paramètres gouverne l'allure de la viscosité dans le cas de mélanges de fluides réels. Ainsi, deux

alliages liquides ont été étudiés : K-Cs, un mélange homovalent aléatoire, et Li-Bi, un système hétérovalent fortement hétérocoordonné. Le comportement respectif de la viscosité de ces deux fluides est sensiblement différent et tient principalement à leur ordre chimique.

Pour finir, une étude préliminaire sur un système moléculaire correspondant à l'eau, a été entreprise en modélisant les interactions par deux modèles : SPC/E, modèle populaire non polarisable, et BK3, modèle récent polarisable. L'objectif était de tester si l'introduction de la polarisabilité a un effet sur la viscosité : il semble que cela ne soit pas le cas à basse pression. A contrario, une pression supérieure à 0,3 GPa entraîne un changement de structure et l'influence de la polarisabilité ne peut plus être négligée. Par ailleurs, à haute pression, des simulations réalisées avec le modèle BK3 ont conduit à l'existence d'une phase amorphe au-delà de 6 GPa. L'observation de l'extinction de la diffusion translationnelle, par opposition à la diffusion rotationnelle qui subsiste, conforte l'hypothèse d'une phase plastique à cette pression. Là encore, la validité des relations de Stokes-Einstein (SE) et de Stokes-Einstein-Debye (SED), faisant intervenir la rotation de la molécule, a été testée. Nous en concluons que la relation de SE est valide sur tout l'intervalle de pression, jusqu'à atteindre cette phase amorphe. A contrario, la dépendance en pression engendre une violation de SED quelle que soit la pression supérieure à 0,3 GPa, qui s'explique vraisemblablement par un déplacement des couches de seconde coordination vers les premières en remplissant les sites interstitiels libres.

Finalement, ce travail dresse une vue d'ensemble du comportement de la viscosité pour différents systèmes. Il ouvre plusieurs perspectives et nous donnons ici quelques pistes. Dans la mesure où des potentiels réalistes sont disponibles, l'étude de la viscosité d'autres fluides est envisageable, par exemple les alcalino-terreux pour lesquels la mesure est encore plus difficile du fait de leur réactivité chimique. Il en va de même pour les alliages. Notamment, les alliages industriels employés par exemple pour les soudures sans plomb, comportent souvent plus de deux composants et l'extension aux mélanges ternaires, voire plus complexes est envisageable. Au-delà du calcul de la viscosité qui serait intéressant pour elle-même, il pourrait être intéressant de confronter ces mélanges au modèle de fluide effectif à un composant que nous avons développé et qui s'avère assez prometteur. Enfin, l'étude préliminaire de l'eau est sans doute celle qui ouvre le plus de perspectives. Les observations préliminaires mériteront d'être confirmées et complétées. Notamment, l'existence d'une phase plastique cristalline mérite une attention particulière. Mais au-delà, la viscosité est aussi un marqueur intéressant, par le biais de la relation de Stokes-Einstein, des états métastables comme la surfusion et de la transition vitreuse. Pour tous ces systèmes, il y a là un champ de problématiques extrêmement vaste.

Annexe A

Algorithmes d'intégration

A.1 Algorithme de Verlet des vitesses

L'algorithme de Verlet sous forme des vitesses [Swope82] consiste à utiliser le développement de Taylor des positions \mathbf{r}_i aux temps $t + \Delta t$ et $t + 2\Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{1}{2}\Delta t^2 \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}, \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \Delta t \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} + \frac{1}{2}\Delta t^2 \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2}. \quad (\text{A.2})$$

En sommant (A.1) et (A.2), on a :

$$\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \Delta t \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} + \frac{1}{2}\Delta t^2 \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{1}{2}\Delta t^2 \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2}. \quad (\text{A.3})$$

En réarrangeant les termes, cette relation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} - \frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \left[\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \right] \frac{\Delta t}{2} \quad (\text{A.4})$$

et, plus explicitement ¹⁵, comme :

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \left[\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t + \Delta t)}{dt^2} \right] \frac{\Delta t}{2}. \quad (\text{A.5})$$

La vitesse de la particule i à l'instant $t + \Delta t$ dépend donc simultanément de l'accélération aux temps t et $t + \Delta t$.

Pour résumer, le principe de l'algorithme est défini comme suit :

- ★ **Etape 1** : On connaît $\mathbf{r}_i(t)$ et $\mathbf{v}_i(t)$ à l'instant t . A partir de $\mathbf{r}_i(t)$, on calcule les forces sur chaque atome, à l'instant t , donc $\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}$.
- ★ **Etape 2** : Avec les différentes dérivées successives des positions à l'instant t , il est ensuite possible de calculer la position à l'instant suivant $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ grâce à la relation (A.1).

15. Le premier terme de gauche de l'Eq. A.4 s'identifie à $2 \cdot \frac{d\mathbf{r}_i(t+\Delta t)}{dt}$ par différences finies.

★ **Etape 3** : Une évaluation intermédiaire de la vitesse est faite par l'équation (A.5) où le dernier terme ne peut pas encore être calculé à cette étape, soit ¹⁶ :

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \cdot \frac{\Delta t}{2}. \quad (\text{A.6})$$

★ **Etape 4** : En utilisant les nouvelles positions $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ calculées à l'étape 2, on détermine les forces $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ agissant sur chaque particule i à $t + \Delta t$.

★ **Etape 5** : On calcule les vitesses complètes à $t + \Delta t$:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m} \cdot \frac{\Delta t}{2}. \quad (\text{A.7})$$

★ **Etape 6** : On recommence l'étape 1 avec les positions et vitesses à l'instant $t + \Delta t$.

A.2 Algorithme Leapfrog

L'intégration par l'algorithme Leapfrog [Hockney70] se fait sur la base des relations suivantes :

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t}, \quad (\text{A.8})$$

$$\mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t}, \quad (\text{A.9})$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}. \quad (\text{A.10})$$

On obtient alors les positions sous la forme :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (\text{A.11})$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t. \quad (\text{A.12})$$

En utilisant le développement de Taylor des positions \mathbf{r}_i aux instants $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$, on a la relation :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \cdot \Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (\text{A.13})$$

A l'instant t , on note qu'il est tout de même possible de calculer $\mathbf{v}_i(t)$ à partir de l'équation supplémentaire :

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{1}{2} \left[\frac{d\mathbf{r}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)}{dt} + \frac{d\mathbf{r}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{dt} \right]. \quad (\text{A.14})$$

L'algorithme d'intégration Leapfrog peut se résumer de la sorte :

16. Cette évaluation intermédiaire de la vitesse n'est justifiée que par le besoin (à l'époque) de limiter la place mémoire utilisée en ne stockant qu'une seule valeur de l'accélération [Heermann90]. L'étape 3 pourrait être intégrée à l'étape 5.

- ★ **Etape 1** : Spécification des vitesses et positions initiales $\mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2})$ et $\mathbf{r}_i(t)$, et calcul des forces à t .
- ★ **Etape 2** : Calcul de la valeur $\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$ par l'équation (A.10).
- ★ **Etape 3** : Calcul de $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ par (A.11)
- ★ **Etape 4** : (Facultatif) Calcul de $\sum_i m_i [\mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2})]^2$ et calcul de β . Renormalisation des vitesses : $\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \leftarrow \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \cdot \beta$ (A.16).
- ★ **Etape 5** : On connaît $\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$ et $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$; on recommence alors l'étape 1.

Le défaut majeur (mais qui reste relativement facile à résoudre) de cet algorithme est que la toute première intégration nécessite de connaître la valeur de la vitesse pour le premier demi-pas de temps entier $\mathbf{v}_i(\frac{\Delta t}{2})$. A partir des valeurs initiales $\mathbf{r}_i(0)$ et $\mathbf{v}_i(0)$, il est possible de calculer cette valeur à partir du développement de Taylor :

$$\mathbf{v}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i(0) + \frac{d\mathbf{v}_i(0)}{dt} \cdot \frac{\Delta t}{2}. \quad (\text{A.15})$$

Le calcul des nouvelles positions $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ grâce à $\mathbf{v}_i(\frac{\Delta t}{2})$ par (A.11) peut ainsi se faire.

Même si cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet des vitesses en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissant que comme des intermédiaires de calcul), il se différencie par le calcul des grandeurs thermodynamiques. Du fait que les vitesses et positions ne sont pas connues au même instant, il est plus difficile par cet algorithme d'évaluer l'énergie totale (cinétique et potentielle) à tous les instants. Ainsi, la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (elle fait intervenir les positions), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique fait intervenir des temps demi-entiers (car fait intervenir les vitesses). On ne peut donc pas calculer l'énergie totale directement, mais on peut cependant avoir une estimation à partir de l'équation (A.14). Toutefois, le fait que les vitesses soient calculées explicitement amène la possibilité de pouvoir faire une renormalisation de la température afin de conserver une énergie cinétique presque rigoureusement constante et ainsi éviter tout problème de dérive ou procéder à la thermalisation du système. On définit le facteur de renormalisation comme :

$$\beta = \left[3Nk_B T_{ref} / \sum_i m_i \left(\mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.16})$$

qui permet de corriger les vitesses des particules à tous les demi-pas de temps afin d'obtenir strictement la valeur de la température désirée T_{ref} .

Annexe B

Quaternions et rotation

Pour la description du mouvement de la molécule rigide, on a besoin de caractériser son orientation au cours du temps et de multiples étapes sont alors nécessaires pour évaluer sa trajectoire. Parmi celles-ci, deux sont essentielles : la détermination de la matrice de rotation $\overline{\overline{R}}$ et celle de la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$.

La première permet de définir les quantités requises dans des référentiels différents, certaines grandeurs étant plus facilement calculables selon le système de référence. Ainsi, pour décrire l'orientation d'une molécule rigide, deux systèmes de coordonnées sont généralement utilisés : l'un est attaché à la molécule et tourne avec lui, on l'appellera ici "référentiel moléculaire", l'autre est un système d'axes fixes dans l'espace, on l'appellera ici "référentiel du laboratoire". Dans ce dernier, la deuxième loi du mouvement de Newton est valable et on l'appelle référentiel inertiel. Supposons par exemple que la position de d'un atome A de la molécule d'eau donnée dans le référentiel de cette molécule par $\mathbf{GA})_{mol}$ (voir Eq. 1.14), quelles seront alors ses coordonnées dans le référentiel du laboratoire ? Étant donné que le référentiel moléculaire est attaché à la molécule, celui-ci se déplace avec elle. Les composantes de la position de A données dans ce référentiel sont donc constantes au cours du temps. L'orientation de la molécule peut alors être décrite par une matrice de rotation $\overline{\overline{R}}$ qui relie $\mathbf{GA})_{mol}$ et $\mathbf{GA})_{lab}$ par :

$$\mathbf{GA})_{mol} = \overline{\overline{R}}^{-1}(t) \cdot \mathbf{GA})_{lab} \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{GA})_{lab} = \overline{\overline{R}}(t) \cdot \mathbf{GA})_{mol}. \quad (\text{B.2})$$

La seconde étape nécessite de connaître la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$ afin de faire évoluer l'orientation de la molécule au cours du temps. Cette grandeur est déterminée via la relation (Eq. 1.17) :

$$\mathbf{J} = \overline{\overline{I}} \cdot \boldsymbol{\omega}. \quad (\text{B.3})$$

Notons que $\overline{\overline{I}}$ est aisément calculable dans le référentiel de la molécule puisqu'il y est diagonal et constant. Pour obtenir ces deux quantités, on peut s'appuyer sur les angles d'Euler ou sur le formalisme des quaternions. Cependant, il s'avère que le premier est numériquement inadapté.

B.1 Angles d'Euler

Intuitivement, la notion de rotation d'un solide fait intervenir les angles d'Euler Ψ , θ et Φ (précisons que ces angles correspondent à des rotations autour d'axes qui ne sont pas orthogonaux entre eux).

Ainsi, la matrice de rotation s'exprime, en fonction de Ψ , θ et Φ , comme :

$$\overline{\overline{R}} = 2 \begin{pmatrix} \cos \Phi \cos \Psi - \sin \Phi \cos \theta \sin \Phi & \sin \Phi \cos \Psi + \cos \Phi \cos \theta \sin \Phi & \sin \theta \sin \Phi \\ -\cos \Phi \sin \Psi - \sin \Phi \cos \theta \cos \Phi & -\sin \Phi \sin \Psi + \cos \Phi \cos \theta \cos \Phi & \sin \theta \cos \Phi \\ \sin \Phi \sin \theta & -\cos \Phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

L'évolution de ces angles en fonction du temps est obtenue à partir de la vitesse angulaire de rotation de la molécule grâce à :

$$\dot{\Phi} = -\omega_x \frac{\sin \Phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_y \frac{\cos \Phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_z \quad (\text{B.5})$$

$$\dot{\theta} = \omega_x \cos \Phi + \omega_y \sin \Phi \quad (\text{B.6})$$

$$\dot{\Psi} = \omega_x \frac{\sin \Phi}{\sin \theta} - \omega_y \frac{\cos \Phi}{\sin \theta} \quad (\text{B.7})$$

où $\boldsymbol{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ est la vitesse de rotation de la molécule dans le référentiel du laboratoire, dépendant de Ψ , θ et Φ . Or, la présence de $\sin \theta$ au dénominateur pose des problèmes numériques importants. On préférera un autre formalisme, celui des quaternions.

B.2 Définition des quaternions

Pour contourner cette difficulté, on a recours au formalisme des quaternions qui sont une extension des nombres complexes (proposée par L. W. Hamilton [Hamilton44]). Il existe 3 manières d'écrire un quaternion.

- Par analogie avec les nombres complexes ($z = x + i.y$), on peut écrire un quaternion sous la forme :

$$Q = (q_0 + i.q_1 + j.q_2 + k.q_3).$$

On peut, de cette façon, utiliser les règles habituelles d'algèbre pour les manipuler, à condition de bien respecter la table de multiplication pour les quantités i , j et k (voir Eqs. B.8, B.9 et B.10).

- Puisque 3 des composantes du quaternion se comportent comme un vecteur

$$\mathbf{v} = q_1 \mathbf{e}_1 + q_2 \mathbf{e}_2 + q_3 \mathbf{e}_3,$$

on peut écrire le quaternion comme une paire d'éléments composée d'un scalaire et d'un vecteur :

$$Q = (q_0, \mathbf{v}).$$

- Dans la formulation la plus courante, un quaternion est une liste de 4 nombres réels :

$$Q = (q_0, q_1, q_2, q_3).$$

Les trois différentes quantités imaginaires sont reliées par :

$$i^2 = j^2 = k^2 = -1 ; \quad (\text{B.8})$$

$$i.j = k ; \quad j.k = i ; \quad k.i = j ; \quad (\text{B.9})$$

$$j.i = -k ; \quad k.j = -i ; \quad i.k = -j. \quad (\text{B.10})$$

Deux quaternions s'ajoutent ou se soustraient en additionnant ou en soustrayant leurs composantes :

$$Q + Q' = q_0 + q'_0 + i(q_1 + q'_1) + j(q_2 + q'_2) + k(q_3 + q'_3). \quad (\text{B.11})$$

Leur multiplication, sachant les relations B.8, B.9 et B.10, s'effectue de la sorte :

$$QQ' = q''_0 + iq''_1 + jq''_2 + kq''_3, \quad (\text{B.12})$$

avec

$$\begin{aligned} q''_0 &= q_0q'_0 - q_1q'_1 - q_2q'_2 - q_3q'_3, \\ q''_1 &= q_0q'_1 + q_1q'_0 + q_2q'_3 - q_3q'_2, \\ q''_2 &= q_0q'_2 + q_2q'_0 + q_3q'_1 - q_1q'_3, \\ q''_3 &= q_0q'_3 + q_3q'_0 + q_1q'_2 - q_2q'_1. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

La multiplication est associative mais pas commutative.

D'autre part, la norme d'un quaternion est définie comme :

$$\|Q\| = \sqrt{q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}. \quad (\text{B.14})$$

L'algèbre des quaternions est beaucoup plus complète que les quelques relations énumérées ci-dessus [Hamilton44]. Les propriétés exposées dans la section suivante seront admises sans démonstration.

B.3 Quaternions et rotation

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, l'utilisation des angles d'Euler pour la description de la rotation de la molécule induit un problème numérique majeur qui peut être contourné car toute rotation peut être représentée par un quaternion. Dans le cas particulier d'une rotation d'un angle θ autour d'un seul axe porté par un vecteur unitaire \mathbf{u} , on peut utiliser le quaternion :

$$Q = \left(\cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2} \mathbf{u} \right). \quad (\text{B.15})$$

Dans le cas le plus général où la rotation est possible selon 3 axes, les coordonnées sont définies comme telles :

$$\begin{aligned}
 q_0 &= \cos \frac{\theta}{2} \cdot \cos \frac{(\Phi + \Psi)}{2} \\
 q_1 &= \sin \frac{\theta}{2} \cdot \cos \frac{(\Phi - \Psi)}{2} \\
 q_2 &= \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \frac{(\Phi - \Psi)}{2} \\
 q_3 &= \cos \frac{\theta}{2} \cdot \sin \frac{(\Phi + \Psi)}{2}
 \end{aligned} \tag{B.16}$$

et sont liées par la relation :

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1. \tag{B.17}$$

On peut alors montrer que la vitesse angulaire [Graf07] est telle que :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}_{mol} = 2 \begin{pmatrix} q_0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ -q_1 & q_0 & q_3 & -q_2 \\ -q_2 & -q_3 & q_0 & q_1 \\ -q_3 & q_2 & -q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} \tag{B.18}$$

dont l'expression inverse est :

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}_{mol} \tag{B.19}$$

qui peut s'écrire de manière condensée sous la forme :

$$\dot{Q} = \frac{1}{2} \overline{\overline{Q}}(t) \cdot \omega_{mol}(t). \tag{B.20}$$

On peut donc ainsi obtenir la dérivée des quaternions à partir de la vitesse angulaire et réciproquement.

De la même manière, on peut montrer que la matrice rotation peut s'écrire :

$$\overline{\overline{R}} = 2 \begin{pmatrix} (q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2) / 2 & q_1 q_2 + q_0 q_3 & q_1 q_3 - q_0 q_2 \\ q_1 q_2 - q_0 q_3 & (q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2) / 2 & q_2 q_3 + q_0 q_1 \\ q_1 q_3 + q_0 q_2 & q_2 q_3 - q_0 q_1 & (q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2) / 2 \end{pmatrix} \tag{B.21}$$

avec $\overline{\overline{R}}^{-1} = \overline{\overline{R}}^T$.

Ainsi, dans le formalisme des quaternions, on peut exprimer ω et $\overline{\overline{R}}$, les deux quantités dont nous aurons besoin pour décrire l'évolution du système.

Annexe C

Algorithme de Fincham

Dans ce travail, nous utilisons l'algorithme de Fincham [Fincham92] modifié par Svanberg [Svanberg97]. Cet algorithme est utilisé pour la simulation du mouvement des molécules d'eau. Il est de type Leapfrog car vitesses et positions sont connues respectivement aux demi-pas de temps et aux pas de temps entiers, et s'appuie sur le formalisme des quaternions pour la détermination de la rotation des molécules.

Dans ce qui suit, \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i , \mathbf{r}_{iA} , \mathbf{v}_{iA} se rapportent respectivement à la position et à la vitesse du centre de masse de la molécule, à la position et à la vitesse de l'atome d'une molécule.

★ **Situation initiale :**

On connaît $\mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2})$, $\mathbf{J}_i(t - \frac{\Delta t}{2})$, $\mathbf{r}_{iA}(t)$ et $Q_i(t)$ (et par conséquent, $\overline{\overline{R}}_i(t)$, $\overline{\overline{R}}_i^{-1}$ et $\overline{\overline{Q}}_i(t)$).

★ **Etape 1 :**

— PFD : $\mathbf{F}_i^{lab}(t) \rightarrow \boldsymbol{\gamma}_i^{lab}(t) = \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2}$.

— Théorème du moment cinétique $\rightarrow \sum \mathcal{M}_{i/G}(t) = \mathbf{J}_{i/G}(t) = \mathbf{T}_i^{lab}(t)$ (Eq. 1.9).

★ **Etape 2 :** Détermination de \mathbf{J}_i à t

— $\mathbf{J}_i^{lab}(t) = \mathbf{J}_i^{lab}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{T}_i^{lab}(t)$.

★ **Etape 3 :** Détermination de $\boldsymbol{\omega}_i$ à t

— $\mathbf{J}_i^{mol}(t) = \overline{\overline{R}}_i^{-1}(t) \cdot \mathbf{J}_i^{lab}(t)$

— $\mathbf{J}_i^{mol}(t) = \overline{\overline{I}}_i^{mol} \cdot \boldsymbol{\omega}_i^{mol}(t)$ (Eq. 1.17) ce qui permet d'en déduire $\boldsymbol{\omega}_i^{mol}(t)$ ($\overline{\overline{I}}_i^{mol}$ est diagonal et constant).

— $\boldsymbol{\omega}_i^{lab}(t) = \overline{\overline{R}}_i(t) \cdot \boldsymbol{\omega}_i^{mol}(t)$ (Eq. 1.13).

★ **Etape 4 :** Orientation à $(t + \frac{\Delta t}{2})$

— $\dot{Q}_i(t) = \frac{1}{2} \overline{\overline{Q}}_i(t) \cdot \boldsymbol{\omega}_i^{mol}(t)$ (Eqs. B. 19 et B. 20).

— $Q_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = Q_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \dot{Q}_i$.

— $\overline{\overline{R}}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$, $\overline{\overline{R}}_i^{-1}(t + \frac{\Delta t}{2})$ (Eq. B. 21).

— $\overline{\overline{Q}}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$ (Eq. B. 19).

★ **Etape 5** : Moment cinétique \mathbf{J}_i à $(t + \frac{\Delta t}{2})$
 — $\mathbf{J}_i^{lab}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{J}_i^{lab}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \cdot \mathbf{T}_i^{lab}(t)$

★ **Etape 6** : Détermination de $\boldsymbol{\omega}_i$ à $(t + \frac{\Delta t}{2})$
 — Idem étape 3.

★ **Etape 7** : Détermination de Q_i à $(t + \Delta t)$

— $\dot{Q}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$ (Eqs. B. 19 et B. 20).

— $Q_i(t + \Delta t) = Q_i(t) + \Delta t \cdot \frac{1}{2} \overline{\overline{Q}}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \boldsymbol{\omega}_i^{mol}(t + \frac{\Delta t}{2}) = Q_i(t) + \Delta t \cdot \dot{Q}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$.

— Renormalisation des quaternions à chaque pas d'intégration pour éviter les erreurs d'arrondi : $\frac{q_{0i}}{\|Q_i\|}, \frac{q_{1i}}{\|Q_i\|}, \frac{q_{2i}}{\|Q_i\|}, \frac{q_{3i}}{\|Q_i\|}$ avec $\|Q_i\| = \sqrt{q_{0i}^2 + q_{1i}^2 + q_{2i}^2 + q_{3i}^2}$ (Eqs. B. 14 et B. 17).

— $\overline{\overline{R}}_i(t + \Delta t), \overline{\overline{R}}_i^{-1}(t + \Delta t)$ (Eq. B. 21).

— $\overline{\overline{Q}}_i(t + \Delta t)$ (Eq. B. 19).

★ **Etape 8** : Détermination de $\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$ et $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$

— $\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \cdot \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}$ (Eq. A. 10).

— $\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$ (Eq. A. 11).

— $\mathbf{v}_i(t)$ si nécessaire (Eq. A. 14).

★ **Etape 9** : Détermination de $\mathbf{v}_{iA}(t + \frac{\Delta t}{2})$ et $\mathbf{r}_{iA}(t + \Delta t)$ des atomes

— $\mathbf{v}_{iA}(t + \frac{\Delta t}{2})$ (Eq. 1.16).

— $\mathbf{r}_{iA}(t + \Delta t)$ (Eqs. 1.10 et 1.13).

★ **Situation finale** :

— On connaît $\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}), \mathbf{J}_i(t + \frac{\Delta t}{2}), \mathbf{r}_{iA}(t + \Delta t), Q_i(t + \Delta t), \overline{\overline{R}}_i(t + \Delta t), \overline{\overline{R}}_i^{-1}(t + \Delta t)$ et $\overline{\overline{Q}}_i(t + \Delta t)$. Par conséquent, la boucle peut être réitérée.

L'énergie cinétique de rotation à l'instant t peut être calculée à l'étape 3 et vaut :

$$E_i^{rot}(t) = \frac{\boldsymbol{\omega}_i^{mol} \cdot \overline{\overline{I}}_i^{mol} \cdot \boldsymbol{\omega}_i^{mol}}{2}.$$

L'énergie cinétique de translation à l'instant t peut être calculée à l'étape 8 et vaut :

$$E_i^{trans}(t) = \frac{m |\mathbf{v}_i(t)|^2}{2}.$$

Bibliographie

- [Web1] http://lism.cnrs-mrs.fr/JS_files/Page_JP/Biomolec/DM5DynTheo.pdf.
- [Web2] <http://lesfluidesemtang.weebly.com/une-proprieacuteteacute-des-fluides-la-viscositeacute.html>
- [Web3] <http://www.chimix.com/an9/medical/berck93.htm>
- [Web4] <http://www.chimix.com/an14/bts14/chim2.html>
- [Web5] <http://www.viscopedia.com/methods/measuring-principles/>
- [Web6] https://en.wikipedia.org/wiki/Phase_diagram.
- [Abascal05] J. L. F. Abascal et C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
- [Abdelghani12] A. Abdelghani, *Etude comparative des modèles de l'eau par simulation numérique de dynamique moléculaire* (Thèse, Université d'Oran, 2012).
- [Abram08] T. Abram et S. Lon, *Energy Policy* **36**, 4323 (2008).
- [Abramson04] E. H. Abramson, et J. M. Brown *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1827 (2004).
- [Abramson07] E. H. Abramson, *Phys. Rev. E* **76**, 051203 (2007).
- [Adams87] D. J. Adams et G. S. Dubey, *J. Comput. Phys.* **72**, 156 (1987).
- [Adams15] M. M. Adams, D.R. Stone, D. S. Zimmerman et D. P. Lathrop, *Progress in Earth and Planetary Science* **2**, 29 (2015).
- [Albaki02] R. Albaki, J.-F. Wax et J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **66**, 014201 (2002).
- [Albaki02b] R. Albaki, J.-F. Wax et J.-L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **153** 312-314 (2002).
- [Alder59] B. J. Alder et T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
- [Alder57] B. J. Alder et T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [Alfe98] D. Alfé et M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5161 (1998).
- [Alfe00] D. Alfé, G. Kresse et M. J. Gillan, *Phys. Rev. B* **61**, 132 (2000).
- [Allen89] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [Amann16] K. Amann-Winkel, M.-C. Bellissent-Funel, L. E. Bove, T. Loerting, A. Nilsson, A. Paciaroni, D. Schlesinger et L. Skinner, *Chem. Rev.* **116**, 7570 (2016).
- [Andrade34] E. N. Andrade, *Phil. Mag.* **17**, 497 (1934).
- [Andrade52] E. N. Andrade et E. R. Dobbs, *Proc. Roy. Soc. A* **1104**, 12 (1952).
- [Andrea83] T. A. Andrea, W. C. Swope et H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **79**, 4576 (1983).

- [Angell95] C. A. Angell *Science* **267**, 1924 (1995).
- [Angell00] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmati, E. J. Sare et J. C. Tucker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1559 (2000).
- [Aragones09] J. L. Aragones et C. Vega, *J. Chem. Phys.* **130**, 244504 (2009).
- [Aragones09b] J. L. Aragones, M. M. Conde, E. G. Noya et C. Vega, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 543 (2009).
- [Ascarelli68] P. Ascarelli, et R. J. Harrison, *Phys. Rev. Letters* **22**, 385 (1968).
- [Ashcroft67] N. W. Ashcroft et D. C. Langreth, *Phys. Rev.* **155**, 685 (1967).
- [Bagchi97] K. Bagchi, S. Balasubramanian et M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **107**, 8561 (1997).
- [Balucani92] U. Balucani, A. Torcini et R. Vallauri, *Phys. Rev. A* **46**, 2159 (1992).
- [Balucani93] U. Balucani, A. Torcini et R. Vallauri, *Phys. Rev. B* **47**, 3011 (1993).
- [Balucani94] U. Balucani et M. Zoppi, *Dynamics of the liquid state* (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [Belonoshko06] A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren et B. Johansson, *Phys. Rev. B* **73**, 012201 (2006).
- [Berendsen81] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren et J. Hermans, *Intermolecular Forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1981) p. 331.
- [Berendsen87] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera et T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [Berezhkovsky84] L. M. Berezhkovsky, A. N. Drozdov, V. Yu Zitserman, A. N. Lagarkov, et S. A. Triger, *J. Phys. F : Met. Phys.* **14**, 2315 (1984).
- [Berhanu07] M. Berhanu, R. Monchaux, S. Fauve, N. Mordant, F. Pétrélis, A. Chiffaudel, F. Daviaud, B. Dubrulle, L. Marié, F. Ravelet, M. Bourgoïn, P. Odier, J.-F. Pinton et R. Volk *Eur. Phys. Lett.* **77**, 59001 (2007).
- [Bernal33] J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- [Bett65] K. E. Bett et J. B. Cappi, *Nature* **207**, 620 (1965).
- [Bhatia70] A. B. Bhatia et D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).
- [Boehler86] R. Boehler et C.-S. Zha, *Physica B+C* **139**, 233 (1986).
- [Bove07] L. E. Bove, F. Formisano, E. Guarini, A. Ivanov, C. Petrillo, et F. Sacchetti, *Eur. Phys. Lett.* **79**, 16002 (2007).
- [Bove13] L. E. Bove, S. Klotz, Th. Strassle, M. Koza, J. Teixeira et A. M. Saitta, *Phys. Rev. Letters* **111**, 185901 (2013).
- [Bryk04] . Bryk et A. D. J. Haymet, *Mol. Simul.* **30**, 131 (2004).
- [Bryk12] T. Bryk et J.-F. Wax, *J. Phys. : Condens. Matter* **24**, 505102 (2012).
- [Bryk13] T. Bryk, S. De Panfilis, F. A. Gorelli, E. Gregoryanz, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno et A. P. Seitsonen, *Phys. Rev. Letters* **111**, 077801 (2013).
- [Bryk14] T. Bryk, I. Klevets, G. Ruocco, T. Scopigno et A. P. Seitsonen, *Phys. Rev. B* **90**, 014202 (2014).
- [Bugel08] M. Bugel et G. Galliero, *Chem. Phys.* **352**, 249 (2008).

-
- [Callen85] H. B. Callen, *Thermodynamics* (John Wiley & Sons, 1985).
- [Car85] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Letters* **55**, 2471 (1985).
- [Cavazzoni99] C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi et M. Parrinello, *Science* **283**, 44 (1999).
- [Chapman86] R. G. Chapman et N. H. March *Phys. and Chem. of Liq.* **16**, 77 (1986).
- [Charles66] E. Charles et E. Groubert *Revue de Physique Appliquée* **1**, 303 (1966).
- [Cheng14] J. Cheng, J. Gröbner, N. Hort, K. U. Kainer et R. Schmid-Fetzer, *Meas. Sci. Technol.* **25**, 062001 (2014).
- [Chiong36] Y. S. Chiong, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A157**, 264 (1936).
- [Cichocki89] B. Cichocki, B. U. Felderhof et K. Hinsén, *Phys. Rev. A* **39**, 5350 (1989).
- [Cummings87] P. T. Cummings et G. P. Morriss, *J. Phys. F : Met. Phys.* **17**, 593 (1987).
- [Cunsolo10] A. Cunsolo, A. Orecchini, C. Petrillo et F. Sacchetti, *J. Chem. Phys.* **114**, 16713 (2010).
- [Debenedetti98] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids : Concepts and Principles*, (Princeton University Press, 1998).
- [Debenedetti03] P. G. Debenedetti, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, R1669 (2003).
- [Debenedetti03b] P. G. Debenedetti et H. E. Stanley, *Physics Today* **56**, 40 (2003).
- [Debye29] P. Debye, *Polar Molecules* (Dover, New York, 1929), p. 72–85.
- [Defranceschi13] M. Defranceschi, *Techniques de l'ingénieur, Ref. AF6040 V1* (2013).
- [Degtyareva14] V. F. Degtyareva, *Solid State Sciences* **36**, 62 (2014).
- [Dehaoui15] A. Dehaoui, B. Issenmann et F. Caupin, *Proc Natl Acad Sci U.S.A.* **112**, 12020 (2015).
- [Dehez05] F. Dehez, M. T. C. Martins-Costa, D. Rinaldi et C. Millot, *J. Chem. Phys.* **122**, 234503 (2005).
- [Dickey08] M. D. Dickey, R. C. Chiechi, R. J. Larsen, E. A. Weiss, D. A. Weitz et G. M. Whitesides *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1097 (2008).
- [Dzugutov01] M. Dzugutov, *Nature* **381**, 137 (1996) ; *Nature* **411**, 720 (2001).
- [Easteal89] A. J. Easteal, W. E. Price et L. A. Woolf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85**, 1091 (1989).
- [Einstein05] A. Einstein *Ann. Phys. (N. Y.)*, Chap. 3.2, **17**, 549 (1905).
- [Ewald21] P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- [Ewing54] C. T. Ewing, J. A. Grand, et R. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **58**, 1086 (1954).
- [Eyring61] H. Eyring et T. Ree, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* **47**, 526 (1961).
- [Falconi05] S. Falconi, L. F. Lundegaard, C. Hejny et M. I. McMahon, *Phys. Rev. Letters* **94**, 125507 (2005).
- [Fanetti14] S. Fanetti, A. Lapini, M. Pagliai, M. Citroni, M. Di Donato, S. Scandolo, R. Righini et R. Bini, *J Phys Chem Lett.* **5**, 235 (2014).
- [Feibelman99] P. Feibelman, *Phys. Rev. B* **60**, 4972 (1999).
- [Feng15] Y. Feng, J. Chen, D. Alfè, X. Li et E. Wang, *J. Chem. Phys.* **142**, 064506 (2015).

- [Feynman39] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [Fincham92] D. Fincham, *Mol. Simul.* **24**, 33 (1992).
- [Fiolhais96] C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren et M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995); *Phys. Rev. B* **53**, 13193 (E) (1996).
- [Franks72] *Water : A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks (Plenum, New York, 1972), Vol. 1, Chap. 12.
- [Galliero06] G. Galliéro, C. Boned, A. Baylaucq et F. Montel, *Phys. Rev. E* **73**, 061201 (2006).
- [Gasser17] M. Gasser, *arXiv :1708.6601*, (2017).
- [Gear71] C. W. Gear, *Comm. ACM.* **14**, 185 (1971).
- [Genrikh70] V. N. Genrikh et A. B. Kaplun, *Investigations of Thermophysical Properties of Substances, Novosibirsk, Nauka* 5 (1970).
- [Gillen72] K. T. Gillen, D. C. Douglass et M. J. R. Hoch, *J. Chem. Phys.* **57** 5117 (1972).
- [Godfrey56] Cité par G. W. Thomson et E. Garelis in *Physical and Thermodynamic Properties of Sodium*, Ed. ACS Monograph Series, No.133, p.12 (Reinhold Pub. Corp., 1956).
- [Golden67] G. H. Golden et J. V. Tokar, *AEC Research and Development Report ANL* **7323** (1967).
- [Graf07] B. Graf, *arXiv :0811.2889*, (2007).
- [Green54] M. S. Green, *J. Chem. Phys.* **22**, 358 (1954).
- [Gregoryanz05] E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R. J. Hemley, et H. -K. Mao *Phys. Rev. Letters* **94**, 185502 (2005).
- [Grosse66] A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 795 (1966).
- [Guggenheim45] E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- [Guillaud14] E. Guillaud, *Étude numérique de la structure et de la dynamique de l'eau confinée dans les argiles.*, (Stage M2, Université de Lyon, 2014).
- [Guillaume11] C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. I. McMahon, M. Hanfland, S. Evans, M. Guthrie, S. V. Sinogeikin et H.-K. Mao, *Nature Physics* **7**, 211 (2011).
- [Guillot02] B. Guillot, *J. Mol. Liq.* **101**, 219 (2002).
- [Gunsteren90] W. E. Van Gunsteren et H. J. C. Berendsen *Angew Chrm Inr. Ed.* **29**, 992-1023 (1990).
- [Halicioglu75] T. Halicioglu et G. M. Pound, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 619 (1975).
- [Hamilton44] W. R. Hamilton, *Proc. R. Ir. Acad.* **2**, 424 (1844).
- [Hanfland02] M. Hanfland, I. Loa et K. Syassen *Phys. Rev. B.* **65**, 184109 (2002).
- [Hansen86] J.-P. Hansen et I.R. McDonald, *Theory of simple liquids, 2nd Edition*, (Academic Press, San Diego, 1986).
- [Harris04] K. R. Harris et L. A. Woolf *J. Chem. Eng. Data* **49**, 1064 (2004).
- [Harrison66] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the theory of Metals* (Benjamin, New York, 1966).
- [Hasegawa72] M. Hasegawa et M. Watabe, *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 14 (1972).

-
- [Hellmann37] H. Hellmann, *Einführung in die Quantumchemie* (ed. Franz Deuticke, Leipzig, 1937), p285.
- [Hensel89] F. Hensel et H. Uchtmann, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 1 (1989).
- [Hensel90] F. Hensel, *J. Phys. : Condens. Matter* **2**, SA33 (1990).
- [Heron28] S. D. Heron, US patent 1,670,965 (1928).
- [Heermann90] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methodes in Theoretical Physics*, (Springer, Berlin, 1986).
- [Hirata17] M. Hirata, T. Yagasaki, M. Matsumoto et H. Tanaka, *Langmuir* **33**, 11561 (2017).
- [Hockney70] R. W. Hockney, *M. Com. P.* **9**, 135 (1970).
- [Hohenberg64] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [Holian83] B. L. Holian et D. J. Evans, *J. Chem. Phys.* **75**, 5147 (1983).
- [Hsu15] H. W. Hsu, *Nature* **519**, 207 (2015).
- [Hujo11] W. Hujo, B. S. Jabes, V. K. Rana, C. Chakravarty et V. Molinero, *J. Stat. Phys.* **145**, 293 (2011).
- [Ichimaru81] S. Ichimaru et K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).
- [Ichimaru82] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017 (1982).
- [Ito89] Y. Ito, K. Minami et A. Nagashima, *Int. J. Thermophys.* **10**, 173 (1989).
- [Jakse93] N. Jakse et J.-L. Bretonnet, *J. Phys. : Condens. Matter* **7**, 3803 (1993).
- [Jensen02] P. Jensen et X. Blase, *La Recherche* **52**, 40 (2002).
- [Jorgensen81] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 335 (1981).
- [Jorgensen82] W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **77**, 4156 (1982).
- [Jorgensen83] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey et M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [Kadau06] K. Kadau, T. C. Germann et P. S. Lombdhal, *Int. J. Mod. Phys. C* **17**, 1755 (2006).
- [Kalakutskaya64] N. A. Kalakutskaya, *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **6** **3**, 455 (1964).
- [Kalff98] M. Kalff, G. Comsa et T. Michely, *Phys. Rev. Letters* **81**, 1255 (1998).
- [Kaptay05] G. Kaptay, *Z. Metallkd.* **96**, 24 (2005).
- [Kaptay08] G. Kaptay, *International Journal of Materials Research* **99**, 14 (2008).
- [Kasama75] A. Kasama, I. Takamishi et Z. I. Morita, *Trans. JIM* **16**, 527 (1975).
- [Katayama10] Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui et K. Funakoshi, *Phys. Rev. B* **81**, 014109 (2010).
- [Katoh02] E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita et K. Aoki, *Science* **295**, 1264 (2002).
- [Kiss13] P. T. Kiss et A. Baranyai, *J. Chem. Phys.* **138**, 204507 (2013).
- [Kiss14] P. T. Kiss et A. Baranyai, *J. Chem. Phys.* **140**, 154505 (2014).
- [Koch35] W. R. Koch, *Phys. Rev.* **47**, 326 (1935).
- [Kohn65] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).

- [Koishi96] T. Koishi, Y. Shirakawa et S. Tamaki, *Computational Materials Science* **6**, 245 (1996).
- [Kolafa94] J. Kolafa et I. Nezbeda, *Fluid Phase Equil.* **100**, 1 (1994).
- [Kono15] Y. Kono, C. Kenney-Benson, Y. Shibazaki, C. Park, G. Shen et Y. Wang, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **241**, 57 (2015).
- [Kresse93] G. Kresse et J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [Kresse99] G. Kresse et D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [Krynicky78] K. Krynicky, C. D. Green et D. W. Sawyer, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **66**, 199 (1978).
- [Kubo57] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 570 (1957).
- [Kugler75] A. A. Kugler, *J. Stat. Phys.* **12**, 35 (1975).
- [Kunz09] P. E. Kunz et W. F. van Gunsteren, *J. Phys. Chem. A* **113**, 11570 (2009).
- [Ladd77] A. J. C. Ladd, *Mol. Phys.* **33**, 1039 (1977).
- [Ladd78] A. J. C. Ladd, *Mol. Phys.* **36**, 463 (1978).
- [Lamm01] M. H. Lamm et C. K. Hall, *Fluid Phase Equil.* **182**, 37 (2001).
- [Lamm01b] M. H. Lamm et C. K. Hall, *Thermodynamics* **47**, 1664 (2001).
- [Lamm02] M. H. Lamm et C. K. Hall, *Fluid Phase Equil.* **194**, 197 (2002).
- [Lee13] S. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, 3800 (2013).
- [Lennard25] J. E. Lennard-Jones *Proc. Roy. Soc. London* **109**, 584 (1925).
- [Lemmon64] A. W. Lemmon, H. W. Deem, E. H. Hall et J. F. Walling, *ORNL report* **3605** (1964).
- [Levy79] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **76**, 6062 (1979).
- [Lobban1998] C. Lobban, J. L. Finney et W. F. Kuhs, *Nature* **391**, 268 (1998).
- [Lucas84] L. D. Lucas, *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques* (T.I. Ed., 1984) **M65**.
- [Ma08] Y. Ma, A. R. Oganov et Y. Xie, *Phys. Rev. B* **78**, 014102 (2008).
- [Ma09] Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle et V. Prakapenka, *Nature* **458**, 182 (2009).
- [Mahoney00] M. W. Mahoney et W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **112**, 8910 (2000).
- [Malescio12] G. Malescio et F. Saija, *La Rivista del Nuovo Cimento* **35**, 539 (2012).
- [Mallamace07] F. Mallamace, C. Branca, M. Broccio, C. Corsaro, C.-Y. Mou et S.-H. Chen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 18387 (2007).
- [Marques11] M. Marques, M. I. McMahon, E. Gregoryanz, M. Hanfland, C. L. Guillaume, C. J. Pickard, G. J. Ackland et R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Letters* **106**, 095502 (2011).
- [Matsuda91] N. Matsuda, H. Mori, K. Hoshino et M. Watabe, *J. Phys. : Condens. Matter* **3**, 827 (1991).
- [McBride13] E. Mc Bride, 'On Structural Studies of High-Density Potassium and Sodium, (Thèse, Université d'Edinburgh, 2013), p287.
- [Meier04] K. Meier, A. Laesecke et S. Kabelac, *J. Chem. Phys.* **121**, 3671 (2004).

-
- [Metropolis49] N. Metropolis et S. Ulam, *J. Am. Stat. Assoc.* **44**, 335 (1949).
- [Metropolis53] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [Metropolis87] N. Metropolis, *Los Alamos Science* **15**, 125 (1987).
- [Meyer13] Rapport de stage de 1^{ère} année de Master, **Etude de fluides confinés à 2D par simulation numérique** (2013).
- [Meyer16] N. Meyer, H. Xu et J.-F. Wax, *Phys. Rev. B* **93**, 214203 (2016).
- [Meyer17] N. Meyer, H. Xu et J.-F. Wax, *EPJ Web of conferences* **151**, 04001 (2017).
- [Meyer17b] N. Meyer, H. Xu et J.-F. Wax, *Phys. Rev. B* **96**, 094201 (2017).
- [Michely93] T. Michely, M. Hohage, M. Bott et G. Comsa *Phys. Rev. Letters* **70**, 3943 (1993).
- [Mihalkovic08] M. Mihalkovic, C. L. Henley, M. Widom et P. Ganesh, **arXiv :0802.2926v2** [cond-mat.mtrl-sci] (2008).
- [Milot89] C. Millot, J.-L. Rivail et R. Diguët, *Chem. Phys. Lett.* **160**, 228 (1989).
- [Milot97] C. Millot, J.-C. Soetens et M. T. C. Martins Costa, *Mol. Simul.* **18**, 367 (1997).
- [Narygina11] O. Narygina, E. E. McBride, G. W. Stinton et M. I. McMahon, *Phys. Rev. B* **84**, 054111 (2011).
- [Naumov15] I. I. Naumov, R. J. Hemley, R. Hoffmann et N. W. Ashcroft, *J. Chem. Phys.* **143**, 064702 (2015).
- [Neaton99] J. B. Neaton et N. W. Ashcroft, *Nature* **400**, 141 (1999).
- [Neaton01] J. B. Neaton et N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2830 (2001).
- [Neumann87] M. Neumann, *Mol. Phys.* **60**, 225 (1987).
- [Nevins07] D. Nevins et J. Spera, *Mol. Sim.* **33**, 1261 (2007).
- [Novikov57] I. I. Novikov, A. N. Soloviev, E. M. Khabaknasheva, A. V. Gruzdev, A. I. Pridantzev et M. Ya. Vasenina, *I. Nuclear Energy* **4**, 387 (1957).
- [Pines66] D. Pines et P. Nozières, *Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).
- [Ohse85] R.W. Ohse, *Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals* (Blackwell, Oxford, 1985).
- [Ohtori15] N. Ohtori et Y. Ishii, *Phys. Rev. E* **91**, 012111(2015).
- [Ohtsubo98] K. Ohtsubo et T. Kenmoku, European patent EP 0 855 485 (1998).
- [Osman95] S. M. Osman et R. N. Singh, *Phys. Rev. E* **51**, 332 (1995).
- [Palmer94] B. J. Palmer, *Phys. Rev. E* **49**, 359 (1994).
- [Paricaud05] P. Paricaud, M. Predota, A. A. Chialvo et P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.* **122**, 244511 (2005).
- [Pasturel17] A. Pasturel et N. Jakse, *J. Chem. Phys.* **146**, 184502 (2017).
- [Pavlyuk15] V. Pavlyuk, M. Sozanskyi, G. Dmytriv, S. Indris et H. Ehrenberg, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **36**, 544 (2015).
- [Perdew08] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou et K. Burke, *Phys. Rev. Letters* **100**, 136406 (2008).
- [Poirier88] J. P. Poirier, *Geophysical Journal* **92**, 99 (1988).

- [Potter85] P. E. Potter, D. N. Kagan, A. D. Le Claire et W. van der Lugt, dans *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, (R. X. Ohse Blackwell, Oxford, 1985).
- [Rahman72] A. Rahman et F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **57**, 4009 (1972).
- [Ranieri16] U. Ranieri, P. Giura, F. A. Gorelli, M. Santoro, S. Klotz, P. Gillet, L. Paolasini, M. M. Koza et L. E. Bove, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 9051 (2016).
- [Raty07] J.-Y. Raty, E. Schwegler et S.A. Bonev, *Nature* **27**, 448 (2007).
- [Rosenfeld77] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. A* **15**, 2545 (1977).
- [Rosenfeld99] Y. Rosenfeld, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 5415 (1999).
- [Ross06] M. Ross, L. H. Yang et W.-C. Pilgrim, *Phys. Rev. B* **74**, 212302 (2006).
- [Rowley97] R. L. Rowley et M. M. Painter, *Int. J. Therm.* **18**, 1109 (1997).
- [Rozmanov12] D. Rozmanov et P. G. Kusalik, *J. Chem. Phys.* **136**, 044507 (2012).
- [Rudolph15] M. L. Rudolph, V. Lekić et C. Lithgow-Bertelloni, *Science* **350**, 1349 (2015).
- [Russo14] J. Russo et H. Takana, *Nature Communications* **5**, 3556 (2014).
- [Saitta03] A. M. Saitta et F. Datchi, *Phys. Rev. E* **67**, 020201 (2003).
- [Sangster91] J. Sangster et A. D. Pelton, *J. Phase Equilib.* **12**, 447 (1991).
- [Schaeffer12] A. M. J. Schaeffer, W. B. Talmadge, S. R. Temple et S. Deemyad, *Phys. Rev. Letters* **109**, 185702 (2012).
- [Schropp08] B. Schropp et P. Tavan, *J. Phys. Chem. B* **112**, 6233 (2008).
- [Schwegler08] E. Schwegler, M. Sharma, F. Gygi et G. Galli, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 14779 (2008).
- [Sengupta14] S. Sengupta et S. Karmakar, *J. Chem. Phys.* **140**, 224505 (2014).
- [Shaw68] R. W. Shaw, *Phys. Rev.* **174**, 769 (1968).
- [Shpilrain65] E. E. Shpilrain, Y. A. Soldatenko, K. A. Yakimovich, V. A. Fomin, V. A. Savchenko, A. M. Belova, D. N. Kagan et I. F. Krainova, *High Temperature* **3**, 870 (1965).
- [Sidorov76] N. I. Sidorov, Y. V. Tarlakov et V. S Yargin, *Izv. VUZov. Energetica* **11**, 93-98 (1976).
- [Singh97] R. N. Singh et F. Sommer, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 57 (1997).
- [Smylie09] D. E. Smylie, V. V. Brazhkin et A. Palmer *Phys. Usp.* **52**, 79 (2009).
- [Sobolev11] V. Sobolev, *Scientific Report of the Belgian Nuclear Research Centre SCK-CEN-BLG* **1069** (2011).
- [Soper00] A. K. Soper et M. A. Ricci, *Phys. Rev. Letters* **84**, 2881 (2000).
- [Souto13] J. Souto, M. M. G. Alemany, L. J. Gallego, L. E. Gonzalez, et D. J. Gonzalez, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **21**, 075006 (2013).
- [Sparks17] W. B. Sparks, B. E. Schmidt, M. A. McGrath, K. P. Hand, J. R. Spencer, M. Cracraft et S. E. Deustua *Astrophys. J. Lett.* **839**, 218 (2017).
- [Stefanov66] B. I. Stefanov, D. L. Timrot, E. E. Totsky, et C. Ven-Hao, *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **4**, 141-142 (1966).
- [Sun15] J. Sun, B. K. Clark, S. Torquato et R. Car, *Nature Communications* **6**, 8156 (2015).

-
- [Svanberg97] M. Svanberg, *Mol. Phys.* **92**, 1085 (1997).
- [Swope82] W. C. Swope et H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [Takii08] Y. Takii, K. Koga et H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **128**, 204501 (2008).
- [Tamman1900] G. Tammann, *Ann. Phys.* **2**, 1 (1900).
- [Tesson2016] S. Tesson, *Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire*, (Thèse, 2016).
- [Teixera01] J. Teixeira, *Pour la science*, **285** (2001).
- [Timrot77] D. L. Timrot et A. N Varava, *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **15**, 750-757 (1977).
- [Tironi96] I. G. Tironi, R. M. Brunne et W. F. van Gunsteren, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 19 (1996).
- [Tsai74] H. C. Tsai et D. R. Olander, *High Temp. Sci.* **6** **2**, 142 (1974).
- [Vashishta72] P. Vashishta et K. S. Singwi, *Phys. Rev. B* **8**, 675 (1972).
- [Vega05] C. Vega, E. Sanz et J. L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.* **122**, 114507 (2005).
- [Vega09] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde et J. L. Aragones, *Faraday Discuss.* **141**, 251 (2009).
- [Vega11] C. Vega et J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19663 (2011).
- [Verlet67] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [Vogelsang88] R. Vogelsang et C. Hoheisel, *Phys. Chem. Liq.* **18**, 141 (1988).
- [Voronov02] F. F. Voronov, O. V. Stal'gorova et E. L. Gromnitskaya, *J. Exp. Theor. Phys.* **95**, 77 (2002).
- [Wax00] J.-F. Wax, R. Albaki et J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **62**, 14818 (2000).
- [Wax01] J.-F. Wax, R. Albaki et J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **65**, 014301 (2001).
- [Wax02] J.-F. Wax, R. Albaki, et J.-L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **312-4**, 187 (2002).
- [Wax03] J.-F. Wax, N. Jakse et I. Charpentier, *Physica B* **154** 337 (2003).
- [Wax06] J.-F. Wax et N. Jakse, *Physica B* **246**, 385-386 (2006).
- [Wax07] J.-F. Wax et N. Jakse *Phys. Rev. B* **75**, 024204 (2007).
- [Wax07b] J.-F. Wax et N. Jakse, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3535 (2007).
- [Wax08] J.-F. Wax, *Physica B* **403** 4241 (2008).
- [Wax11] J.-F. Wax, M. R. Johnson, L. E. Bove, et M. Mihalkovic, *Phys. Rev. B* **83**, 144203 (2011).
- [Wax11b] J.-F. Wax, M. R. Johnson, L. E. Bove, et M. Mihalkovic, *EPJ Web of conferences* **15**, 01002 (2011).
- [Wax13] J.-F. Wax et T. Bryk, *J. Phys. : Condens. Matter* **25**, 325104 (2013).
- [Wax14] J.-F. Wax et T. Bryk, *J. Phys. : Condens. Matter* **26**, 168002 (2014).
- [Wax16] J.-F. Wax, M. R. Johnson et T. Bryk, *J. Phys. : Condens. Matter* **28**, 185102 (2016).
- [Weatherford64] W. D. Weatherford, R. K. Johnston et M. L. Valtierra, *J. Chem. Eng. Data* **9** (4), 520 (1964).

- [Winter94] R. Winter, W. C. Pilgrim et F. Hensel, *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, A245 (1994).
- [Yamane08] A. Yamane, F. Shimojo et K. Hoshino, *Journal of Physics series* **98**, 012024 (2008).
- [Yeh04] I.-C. Yeh et G. Hummerl, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15873 (2004).
- [Yu03] H. Yu, T. Hansson et W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **118**, 221 (2003).
- [Yu04] H. Yu et W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **121**, 9549 (2004).
- [Yu05] H. Yu et W. F. van Gunsteren, *Comput. Phys. Comm.* **172**, 69 (2005).
- [Zeng14] L. Zeng et D. Sasselov, *The Astrophysical Journal* **784**, 2 (2014).
- [Zwanzig83] R. Zwanzig *J. Chem. Phys.* **79**, 4507 (1983).

Temperature and density dependence of the shear viscosity of liquid sodium

N. Meyer, H. Xu, and J.-F. Wax*

Laboratoire de Chimie et de Physique - A2MC, Université de Lorraine - Metz, 1, boulevard Arago 57078 Metz Cedex 3, France

(Received 8 February 2016; revised manuscript received 2 May 2016; published 7 June 2016)

The density and temperature dependence of the shear viscosity of liquid sodium is studied. The stress autocorrelation function is calculated by equilibrium molecular dynamics simulations, which allow us to obtain the value of shear viscosity using the Green-Kubo formula. The Fiolhais potential is used to calculate the interionic interactions, which are validated by comparison between simulation and experimental data along the liquid-gas coexistence curve. The behavior of viscosity over a wide range of the liquid phase of the phase diagram is studied. Along isochoric lines, it presents a minimum, while it monotonically increases along isotherms. An expression is proposed for the viscosity as a function of temperature and density which reproduces our data for liquid sodium at any density in the range [1000–2000 kg m⁻³] and any temperature in the range [700–7000 K]. The validity of the Stokes-Einstein relation over the investigated state points is discussed.

DOI: [10.1103/PhysRevB.93.214203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214203)

I. INTRODUCTION

Liquid metals play an important role in several fields. Their main characteristics are high electrical conductivity, boiling temperature, latent heat, specific heat, thermal conductivity and diffusivity, as well as low viscosity. This latter property is relevant for several purposes, and first of all in metallurgy to control casting. In geophysics, the viscosity of materials in the Earth's core allows us to determinate the properties of the core itself [1], such as core convection responsible for the magnetic field of our planet [2]. However, even its estimate has been the subject of debate as it spans more than 12 orders of magnitude [3,4]. In this context, the fluid is subject to high pressures [5] and the study of the viscosity versus density is necessary. In cooling systems, the low viscosity value, of the same order of magnitude as other common fluids such as water, permits us to pump liquid metals through tubes and heat exchangers at a reasonable cost. A knowledge of temperature behavior of the viscosity is then essential to improve many industrial processes. As a last example, having high electrical conductivity and low viscosity, they are excellent candidates to carry out electric connections through microtubes in flexible electronic devices [6].

Among liquid metals, sodium has a certain technological interest. It could be used as heat transfer fluid within the new generation nuclear reactors [7]. Indeed, while water requires several hundreds of bars to remain liquid at temperatures over 100 °C, sodium remains liquid up to 900 °C under atmospheric pressure. Moreover, liquid sodium has a viscosity lower than water (typically about 10⁻³ Pa s) which is favorable to industrial use.

Despite the technological interest of sodium, experimental studies of its viscosity are very limited and date back to the 1960s or earlier [8–11]. Moreover, data are restricted to a relatively small temperature range and only under atmospheric pressure. This is first due to the high chemical reactivity of alkali metals which adds to the difficulty in comparison with other metals. Second, the very low viscosity value requires very careful measurements and implies high uncertainty. The usual method consists of measuring the damping of an oscillating

crucible filled with liquid metal [12]. As a consequence, the available experimental data have not been updated for decades. Furthermore, measuring the viscosity of sodium under high pressure or at high temperature is nearly impossible in this context.

Conversely, numerical simulation permits the prediction of some properties over a wide range of thermodynamical states. Transport coefficients such as viscosity can be obtained from correlation functions using the Green-Kubo relation. It involves the stress autocorrelation function (SACF) which is computed from microscopic configurations generated by molecular dynamics (MD) simulations. Being a collective property, the computation of viscosity requires a rather long simulated time in order to improve statistical accuracy. Therefore, classical MD should be favored instead of *ab initio* ones which are more accurate, but much more demanding from the computation time point of view. Curiously, to our knowledge, there is no complete study of the dependence of viscosity with temperature or density available in the literature for any liquid alkali metal. We can mention Refs. [13] and [14] which both deal with sodium only along the liquid-vapor coexistence curve, the second one having used nonequilibrium MD.

To perform classical simulations, a realistic description of the interactions is required. This is *a fortiori* true in the case of metals as the interactions strongly depend on density. As sodium (like other alkali metals) is considered as a simple metal because it only has one valence electron, its electronic structure is rather simple and there exist interatomic pair potentials which can accurately describe its behavior. The potential of Fiolhais *et al.* [15] initially developed for the solid state has proven its capability to describe the alkali metals in the liquid state. According to Refs. [16–19] (and references therein), this potential has demonstrated a very good ability to predict the static structure, diffusion coefficient, and dynamic structure factor for all the alkali metals and some of their alloys over a wide range of thermodynamic states. So, the Fiolhais potential has been chosen for our simulations.

In this study, we will first compute the viscosity of liquid sodium at thermodynamic states where experimental data are available, i.e., at ambient pressure to confirm the reliability of the description of the interactions. These states are close to the liquid-vapor coexistence, and we will extend the study to

*Corresponding author: jean-francois.wax@univ-lorraine.fr

very high temperatures (up to 7000 K) and densities (up to 2000 kg m^{-3}). Such a wide region of the phase diagram will allow us to discuss separately the dependence on temperature and density and to propose an empirical expression of viscosity over this wide phase diagram part. We will also compare the behavior of this liquid metal to Lennard-Jones fluid where interactions are independent of the density. Finally, the validity of the well-known Stokes-Einstein relation binding the viscosity and self-diffusion coefficient of a liquid will be examined.

This paper is laid out as follows. Section II is devoted to the description of the interaction potential and to a presentation of the sodium phase diagram. Indeed, the metallic nature of sodium depends on the state point. We also give relevant computational details in order to obtain the shear viscosity from the SACF. In Sec. III, the results of shear viscosity are analyzed and compared with experimental data available in the literature. The temperature and density dependence is also discussed and our empirical expression is proposed. The validity of Stokes-Einstein relation between viscosity and diffusion coefficient is discussed. Finally, in Sec. IV we give the conclusions and the perspectives of this work.

II. FORMALISM

A. Interaction description

In simulations, the crucial point is the description of the interactions as it will condition the realism of the predicted behavior of the system. For alkali metals and therefore sodium, a density-dependent effective pair potential derived from the Fiolhais model [15] of electron-ion interaction and from self-consistent screening using the local field correction of Ichimaru and Utsumi [20] has shown good ability to reproduce the static and dynamic structures, as well as atomic diffusion properties. Although it was initially developed for the solid state, it is also accurate for the liquid along the liquid-vapor coexistence curve and for alloys of alkali metals. Its expression, namely,

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

comprises a direct Coulombic repulsion between ions of valency Z plus an indirect attraction involving the electron gas. This last term is expressed using the energy-wave number characteristic

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

accounting for the electron-ion interactions [$w(q)$, Fiolhais potential] and the electron-electron contribution [$\varepsilon(q)$ and $G(q)$, screening functions]. Complete analytical expressions, as well as references to earlier studies, can be found in Ref. [17].

Some important features of metallic potentials should be recalled. The first one is that they are density dependent (Fig. 1). This could influence the density dependence of the physical properties of the system when compared to fluids like Lennard-Jones for instance. The second one is that the expressions above presuppose the existence of an electron gas, i.e., that the system is metallic. It is well established that alkali

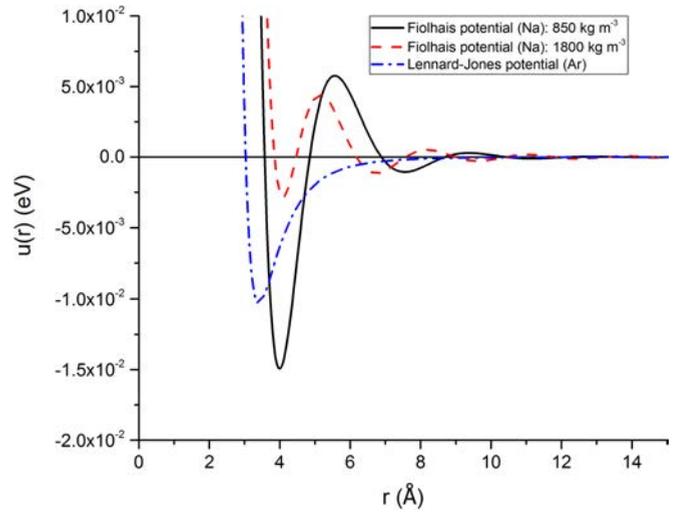


FIG. 1. Interaction pair potential for sodium at two densities, namely 850 kg m^{-3} (solid black line) and 1800 kg m^{-3} (dashed red line), compared to Lennard-Jones potential for argon (dash-dotted blue line).

metals undergo a metal-to-nonmetal transition at about twice the density of the critical point (namely $\rho_c = 230 \text{ kg m}^{-3}$ for sodium). Below this density, the material is no longer metallic and the description of the interactions used no longer valid. Therefore, we will not investigate thermodynamic states under this limit. On the other hand, temperature does not affect the interactions.

As mentioned in the introduction, the accuracy of the Fiolhais model of interaction has already been ascertained in the liquid state from the melting point at ambient pressure down to densities corresponding to the metal-to-nonmetal transition along the liquid-gas coexistence. Moreover, this model was developed for the solid state, and especially in order to render the correct bcc structure at ambient pressure conditions. Its ability to describe the interactions under high-pressure conditions will be discussed in the next section.

B. Phase diagram

The phase diagram of sodium is presented in the (ρ, T) plane in Fig. 2, as well as each state point studied in this work, with T , the temperature, and ρ , the density. As will be explained, these variables are convenient in the framework of molecular dynamics simulations. When available, we also indicate the pressure.

This complete phase diagram (low and high pressures) results from a compilation of literature data available for sodium [7,21–23]. These data were obtained either experimentally or by *ab initio* simulation methods. The solid, liquid, and gas phases are separated by solid lines. While the liquid-gas coexistence range is well determined and represented in this figure, we have no information on liquid-solid and solid-gas coexistence. Thus, the corresponding transitions are only approximately known.

As the pressure increases, solid sodium undergoes a structural transition from a body-centered (bcc) to a face-centered-cubic (fcc) crystal at a density about 2300 kg m^{-3} . A

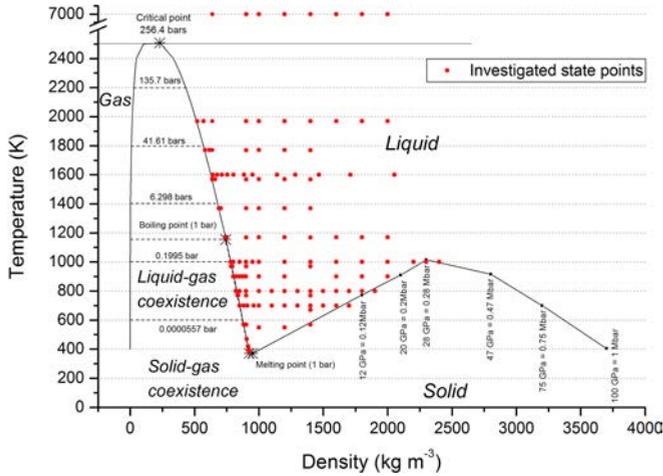


FIG. 2. Phase diagram of sodium. Red dots correspond to the investigated state points. Solid black lines delimit transitions between two different phases. Pressures are indicated when available.

pressure-induced drop of the melting temperature from 1000 K at approximately 30 GPa down to room temperature at more than 100 GPa was predicted by simulation [24] and confirmed experimentally [25]. At higher densities and pressures (not presented here), the temperature of liquid-solid transition is thought to increase again and solid sodium is thought to undergo further transitions to more exotic structures, but this is out of the scope of our study.

On the low-density side of the diagram, the critical point of the liquid-gas coexistence is located at density $\rho_c = 230 \text{ kg m}^{-3}$ with $P_c = 256.46 \text{ bars}$ and $T_c = 2508 \text{ K}$. Under atmospheric pressure, the density at a given temperature is determined from the expression of Lucas [26]:

$$\rho = 0.927 - 2.23 \times 10^{-4}(T - T_m), \quad (3)$$

where $T_m = 371 \text{ K}$ is the melting temperature under normal pressure. Along the coexistence curve, as given by Shpilrain *et al.* in Ref. [27] (Chap. 6.3.3, p. 453), the density at each temperature is given by the following relation, valid up to 2200 K:

$$\rho = \sum_{i=0}^m a_i \tau^i, \quad (4)$$

where ρ is the mass density in kg m^{-3} , $\tau = T/1000$ with T the temperature (in K), and a_i parameters given in Ref. [27] (Chap. 6.3.3, p. 459).

All our simulations were performed at densities higher than $2.5\rho_c$, in order to avoid the metal-to-nonmetal transition. We investigated state points at temperatures ranging from the melting curve up to 7000 K and densities ranging from the liquid-gas coexistence limit up to the solidification curve or up to 2000 kg m^{-3} , if possible. According to Raty *et al.* [22], liquid sodium remains free-electron-like below this limit (about 40 GPa), so that we should not be faced with semimetal or semiconducting behavior. The liquid or solid nature of each state was checked by considering the pair distribution function, $g(r)$, and the mean-squared displacement. In order to estimate the reliability of the interaction description in the high-density range, we have plotted in Fig. 3 the evolution

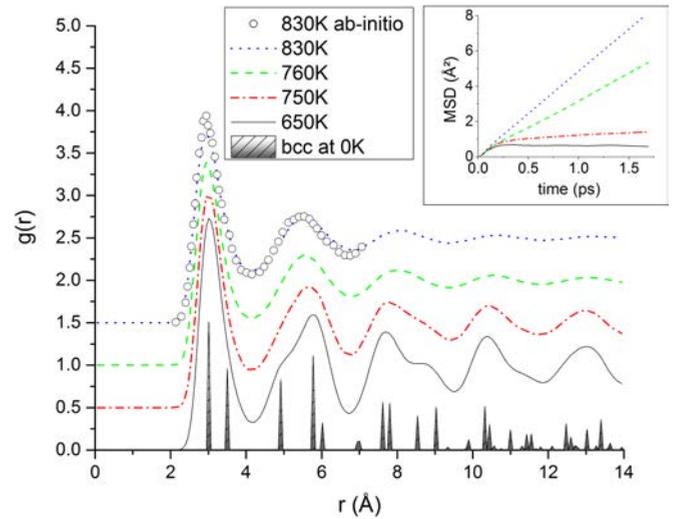


FIG. 3. Evolution of the pair distribution function from the solid to the liquid phase at density 1800 kg m^{-3} . Lines: Our results with the Fiolhais potential; circles: *ab initio* results of Yamane *et al.* [21]. Inset: Corresponding mean-squared displacements.

of the pair distribution function $g(r)$ and of the mean-squared displacement along the isochoric line corresponding to density 1800 kg m^{-3} . Starting from a bcc solid, the temperature was increased in a “heat until it melts” approach in order to estimate the stability of the liquid phase. At each temperature, the thermalization stage lasted 10 000 time steps and the production stage 50 000. Although overheating of the solid phase is possible, we observe melting between 750 and 760 K, in agreement with the phase diagram. Furthermore, our predicted structure compares favorably with *ab initio* results [21] in the liquid phase at 830 K.

We consider that this is an indication of the reliability of the Fiolhais potential, even in this high-density range. To our knowledge, there is no previous work investigating the predictions of this potential under high pressures; this may be the subject of another study in the future.

C. Molecular dynamics

Our simulations were carried out in the NVE ensemble, also called microcanonical, which consists in keeping constant the number of particles, N , the volume, V , and the total energy, E . Our simulations were performed with 2048 particles in a cubic box of side L and initialized with an fcc structure, i.e., an $8 \times 8 \times 8$ repetition of a four-atom primitive cell of the fcc lattice. This number of particles appeared large enough to limit the temperature fluctuations [28] and the finite-size effect on the viscosity as will be explained later. Verlet’s algorithm in its velocity form was used to compute the positions and velocities of each particle, implementing the usual periodic boundary conditions and minimum image convention in the three directions [29]. The interaction cutoff radius was chosen at the node of the force directly inferior to $L/2$, in order to limit truncation errors.

The time step was chosen in order to avoid significant temperature drift (typically, $\Delta t = 0.37 \text{ fs}$). During the thermalization stage lasting at least 50 000 steps, the velocities

were rescaled every 50 time steps to the expected temperature. This allows the system to relax and to reach the desired (T, ρ) state point. Then, during the production stage, velocities were left free to evolve and configurations were recorded every 10 time steps. In order to reach the required accuracy when computing the viscosity, this stage lasted typically 1 ns, that is, about 3 000 000 steps. At some given state points, it was necessary to decrease the time step value in order to assure that the temperature remains stable during such a long simulation. When this was necessary, the number of time steps was adjusted to keep the simulated time equal to 1 ns. In any event, the temperature drift was less than 4.0% (and most of the time less than 2.0%), which is smaller than the temperature fluctuations in the NVE ensemble.

D. Viscosity

The shear viscosity, η , corresponds to the resistance of a fluid to shear forces. It can be obtained thanks to the Green-Kubo expression by integration of the time-autocorrelation function of the off-diagonal elements of the stress tensor:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \delta\sigma_{\alpha\beta}(0) \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad (5)$$

where V is the volume of the system and T its temperature, k_B is the Boltzmann constant, and $\sigma_{\alpha\beta}$ the $\alpha\beta$ component of the stress tensor (with $\alpha, \beta = x, y, z$) [29]. The notation $\langle \dots \rangle$ refers to an average over a sufficiently large number of phase-space trajectories in order to reach the thermodynamic mean, and $\langle \delta\sigma_{\alpha\beta}(0) \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$ is called the stress autocorrelation function (SACF). For a system of N particles in volume V at equilibrium, the stress-tensor elements $\sigma_{\alpha\beta}$ read

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{ij})_\beta + \sigma_{\alpha\beta}^{(0)}(\rho, T) \\ &= \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) + \sigma_{\alpha\beta}^{(0)}, \end{aligned} \quad (6)$$

where \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i , and m_i are respectively the position, velocity, and mass of particle i , and $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ and \mathbf{f}_{ij} are the relative coordinates and pair forces between two particles i and j ; $\sigma_{\alpha\beta}^{(0)}$ is a contribution specific to liquid metals depending on T and ρ , but not on time [30].

In Eq. (5), the viscosity η is computed with a finite upper limit t_{\max} in the time integral of the stress autocorrelation function. Let $\eta(t_{\max})$ be this value as a function of the truncation limit. To be accurate, this truncation has to be done at a value where the SACF is as close as possible to its zero long time limit value. The SACF fluctuates strongly around this value and an important computational effort is required to make it converge. The first and usual way to improve its convergence is to consider many time origins along the simulation run in the computation of the thermodynamic mean in the correlation function. In this study, we considered at least 290 000 time origins separated by 10 time steps from each other. As the liquid is isotropic, the second way is to average over three off-diagonal elements of the stress tensor σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{xz} , and three directions obtained by 45° rotation of the axes [31], namely $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})$, $\frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})$, and $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{zz})$. In Fig. 4, we present typical curves of $\eta(t_{\max})$ as a function of t_{\max} for eight

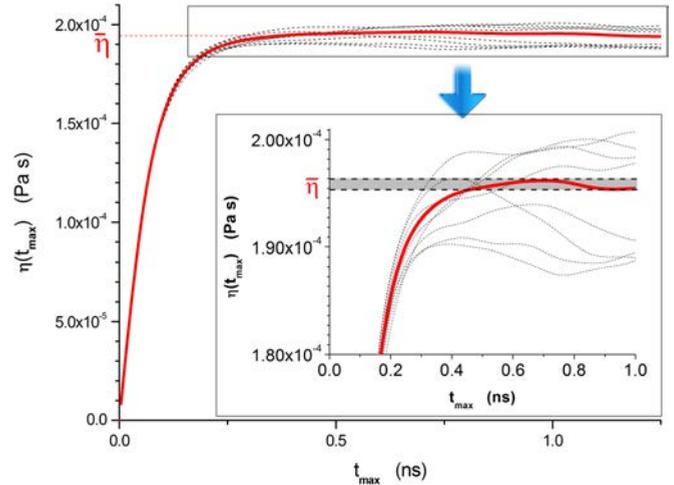


FIG. 4. Viscosity $\eta(t_{\max})$ as a function of truncation time t_{\max} . Thick solid red curve corresponds to the average of 8 runs (thin dashed lines). Data are obtained at atmospheric pressure and $T = 770$ K.

runs (thin dashed lines) as well as the average of these curves (thick red curve). For a given state point, these eight runs were performed from the same initial configuration by increasing the thermalization stage from 55 000 to 85 000 steps in order to get 8 independent microscopic states corresponding to the same macroscopic state point. As can be seen from the figure, the curves obtained for each run are still fluctuating and it is not easy to locate accurately the asymptotic limit by considering a single curve. Depending on the investigated thermodynamic state, the fluctuations are more or less important. In the worst situation that we encountered, the dispersion between the single curves was about 10%. On the other hand, the mean of these eight curves converges nicely to an estimation of the shear viscosity value, $\bar{\eta}$. Thus, for each state point, we performed 8 runs obtained in the same way and we estimate the statistical uncertainty to be about 5%.

We checked the influence of the number of particles on the behavior of the SACF. No significant effect of N was observed, especially if $N \geq 1000$ as confirmed by several studies [28,31]. However, increasing the number of particles permits us to reduce the pressure and temperature fluctuations which scale as $N^{-1/2}$ during an NVE simulation [28]. Increasing the number of particles also has an effect on the behavior of $\eta(t_{\max})$. Indeed, t_{\max} should be kept smaller than the time needed for a sound wave to cross the box. Otherwise, we observe a drift in $\eta(t_{\max})$ as t_{\max} increases correlated with the periodic boundary conditions. Using $N = 2048$ allows us to reach the plateau in $\eta(t_{\max})$ before this effect appears.

III. RESULTS

In this section, we present our results for the shear viscosity of liquid sodium.

A. Comparison with experimental data

Before analyzing the influences of temperature and density, we compare our results with experimental data available in the literature in Fig. 5. These data were obtained under pressures

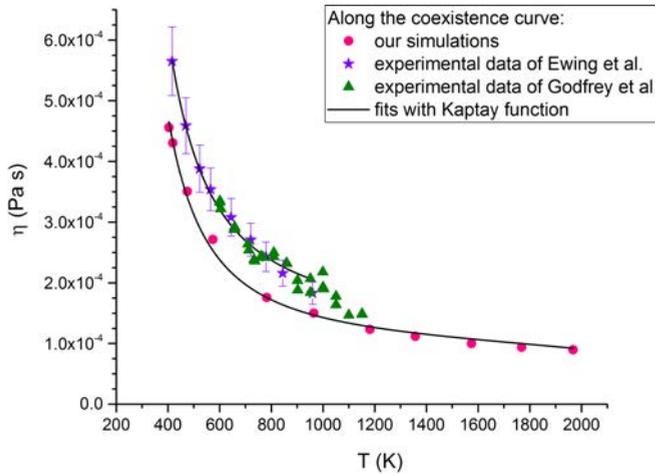


FIG. 5. Viscosity as a function of temperature along the liquid-gas coexistence border. Comparison between experimental (stars [8], triangles [32]) and our simulation data. Solid lines are fits obtained using Kaptay's expression.

close to the atmospheric one (as the sample was sealed into a container). Under normal pressure between melting and boiling points, the isobaric line is very close to the liquid-gas coexistence border. The simulation results were obtained along this coexistence line up to 2000 K. Data given by Ewing *et al.* [8] (stars) were presumably smoothed by these authors, in contrast to the results of Godfrey *et al.* [32] (triangles). Fluctuations in Godfrey *et al.* data are due to the low viscosity which makes accurate measurements difficult. Nevertheless, both experimental studies show similar results.

Comparing simulated and experimental shear viscosity, there clearly appears a shift between both sets of curves. The relative difference may seem rather high, but it should be considered that sodium viscosity is very low and the difference is in fact only about 4×10^{-5} Pa s. This difference may be due to inaccuracies in the description of the interactions. It should also be recalled that due to chemical reactivity of sodium, the viscosity is indirectly measured from the damping of the oscillations of a container filled with fluid. These measurements are very delicate and, surprisingly, date back to the 1960s for the most recent, to the best of our knowledge. Moreover, according to Kasama *et al.* [33], viscosity of liquid metals is very sensitive to impurities. For instance, the viscosity of Hg is increased 8% by the addition of 1 at. % of Ag. Similarly, adding 1 at. % of P or S divides iron viscosity by 2. Consequently, even if the pair potential is certainly the most important source of discrepancies, a need for updated experimental data of the viscosity of this metal is great.

On the other hand, notwithstanding the above-mentioned shift, our data nicely reproduce the variation of the viscosity along this line and we believe that they are appropriate to discuss temperature and density dependence of this physical quantity.

Kaptay [34] proposed an equation which is able to model the viscosity of pure liquid metals at their melting point and also its variation with temperature under normal pressure. Two competing concepts previously introduced to describe the temperature dependence of viscosity, namely activation energy

and free volume, have been unified and combined thanks to Andrade's equation [35] in order to elaborate the following relation:

$$\eta = A \frac{\rho^{2/3} T^{1/2}}{M^{1/6}} e^{BT_m/T}, \quad (7)$$

where η , M , and T_m are viscosity, molar mass, and melting temperature of a given metal, respectively, ρ and T being the mass density and temperature at the considered state point. The semiempirical parameters A and B appeared to be nearly the same for all the metals considered.

In Fig. 5, we have also drawn the curves fitted to the experimental data of Ewing and to ours using Eq. (7). This relation reproduces nicely the behavior of the shear viscosity along the coexistence line even up to temperature as high as 2000 K. Of course, parameters A and B have different values for each data set: we obtain $A = 1.50 \times 10^{-8}$ [$\text{J}^{1/2} (\text{K mol})^{-1/6}$] and $B = 2.63$ for Ewing's data and $A = 1.01 \times 10^{-8}$ and $B = 2.78$ for our simulation data. The slight difference between both sets of parameters values is first due to the shift existing between both curves, but also to the temperature range on which the fit was performed. Indeed, experimental data of Ewing are known on a much smaller range [416–959 K] than our simulations performed over the [370–2000 K] interval. If we restrict the fit of the simulation data to the same temperature range, we obtain $A = 1.125 \times 10^{-8}$ and $B = 2.66$. Consequently, Kaptay's relation seems to model correctly the behavior of the viscosity along the liquid-vapor coexistence curve.

However, there is an implicit dependence between temperature and density along this line and it appears that this expression is not able to separately take into account density and temperature dependence. In Fig. 6, we have plotted our results along an isochoric line and tried to fit them using Eq. (7). It appears that this relation does not properly reproduce the evolution of the viscosity over a large temperature range.

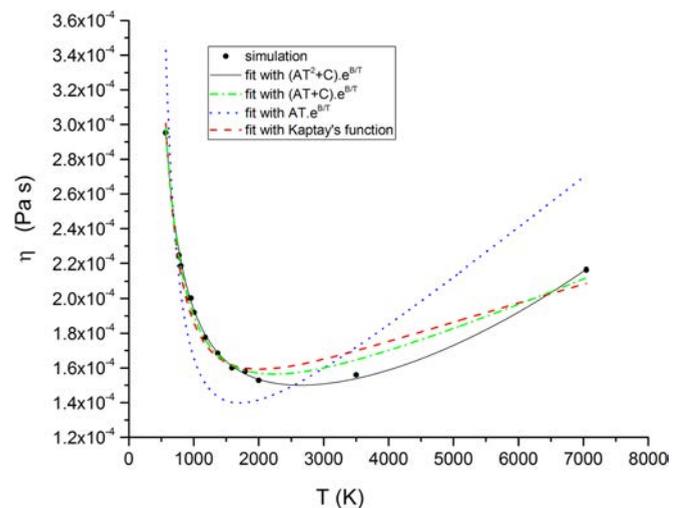


FIG. 6. Viscosity as a function of temperature along the isochoric line $\rho = 900 \text{ kg m}^{-3}$. Symbols are simulation results. Red dashed line corresponds to the fit with Kaptay function, while black solid line is the fit with the expression proposed in Eq. (8). Green dash-dotted and blue dotted curves correspond to other expressions discussed in the text.

In fact, the validity of this relation is limited to a specific range of the phase diagram, namely close to the melting point and under relatively low pressures. According to Kaptay, the validity of the expression is limited to pressures lower than 100 bars, i.e., close to the liquid-gas coexistence. Within the scope of our study, the pressures are much higher than this limit (at a density of 2000 kg m^{-3} , the pressure is about 0.2 Mbar). Equation (7) also does not correctly reproduce the very low density behavior. Along an isotherm, if density tends to zero, this function tends to zero. However, according to the Chapman-Enskog solution of the Boltzmann equation [35], the viscosity must tend to a finite constant.

Thus, Kaptay's relation can only be applied in a very limited region of the phase diagram and around the liquid-gas coexistence. In the following, we propose a relation that permits us to separately study the influence of temperature and density on the viscosity and that is valid in a large region covering the liquid state.

B. Temperature dependence

The shear viscosity of sodium is shown in Fig. 7 as a function of temperature. Nine isochoric lines are plotted corresponding to state points represented in Fig. 2. At $\rho \geq 900 \text{ kg m}^{-3}$ the curves have the same typical behavior: as temperature increases, viscosity decreases quickly at low temperatures, reaches a minimum, and increases slowly in the high-temperature region.

Such a qualitative behavior is expected from the asymptotic behaviors of Kaptay's relation and confirmed by experimental measurements [36] on argon. As explained by Meier *et al.* [37], it results from the interplay between three contributions to viscosity (kinetic-kinetic η_{kk} , kinetic-potential η_{kp} , and potential-potential η_{pp} terms). They showed

that η_{pp} (which quickly decreases with T) dominates at high densities, contrary to the gas region where η_{kk} (which slowly increases with T) is the largest contribution to the viscosity.

At low densities, where the interaction contribution becomes negligible, the kinetic part increasing with temperature prevails. Even if we could not reach too low densities due to the metal-to-nonmetal transition, this is clearly recovered at the lowest density displayed ($\rho = 637 \text{ kg m}^{-3}$) whose curve is parallel to the zero-density viscosity η_0 . These limiting values were determined from a linear function developed on the basis of several low-density data [38–40] and proposed by Verfaet *et al.* in Ref. [27] (Chap. 7.3, p. 822). The same slope is observed between both curves indicating how, at low densities, the viscosity depends on the temperature. Compared to η_0 , the shift shows the density dependence.

At higher densities, this kinetic contribution still dominates, provided that the temperature is high enough. On the other hand, at low temperatures, the potential contribution due to the interatomic interactions prevails. As this contribution decreases with T , an increase of the temperature leads to a fast decrease of the viscosity. This is a rather intuitive behavior if one considers that the increase of temperature leads to a raising of thermal excitation that hinders cohesion of the material.

Thus, except for the lower densities, a minimum in the viscosity is found for each isochoric line. In Fig. 7, they are indicated by stars that are located on the red dotted curve. In the work of Meier *et al.* [37] on the Lennard-Jones fluid (see inset in Fig. 7), the same behavior was observed along isochoric lines. However, Meier's data suggest that a minimum no longer exists at the highest densities. As they were limited to rather low temperatures, we have performed some simulations of Lennard-Jones fluids at $\rho^* = 0.95$ and temperatures up to $T^* = 10$. The viscosity values that we obtained are identical in the temperature range they studied (confirming if necessary that our calculations of the viscosity by the Green-Kubo method are correct). Moreover, a minimum is observed even at the highest density, provided that the temperature range is wide enough. Thus, the occurrence of a minimum in the temperature dependence of the viscosity at constant density seems to be a general feature exhibited by both metallic and rare gas fluids at liquid densities.

As we mentioned above, Kaptay's relation qualitatively reproduces the temperature dependence of viscosity, but it is not satisfactory on a quantitative point of view (see Fig. 6). This is also observed in the case of the Lennard-Jones fluid. This is partly due to the fact that part of the temperature dependence is implicitly included in the density term as it varies with T . Moreover, Kaptay's relation has been developed for a limited temperature range and it is not surprising that its extrapolation fails in reproducing the data. The discrepancy mainly concerns the high-temperature part of the curves where the $T^{1/2}$ term seems to be unsatisfactory. Let us consider the Stokes-Einstein relation which will be discussed in detail in Sec. III D. According to this relation, η is proportional to T/D , with D the self-diffusion coefficient. On restricted temperature ranges, the temperature dependence of D is often depicted as an Arrhenius law, $A \exp(-B/T)$. Thus, a first guess could be to consider the following relation: $AT \exp(B/T)$. In fact, it also appears to be unsatisfactory (see Fig. 6). This has to be

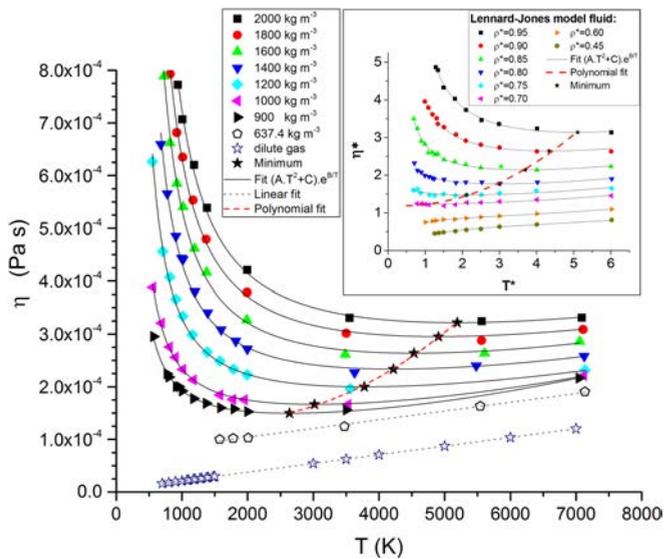


FIG. 7. Viscosity of sodium, η , as a function of temperature for different isochoric lines. Black solid lines correspond to the fitting by the relation proposed in Eq. (8). The minimum of each fit is pointed out by stars located on the red dotted line. Inset: Same study for Lennard-Jones model fluid as done by Meier *et al.* [37] and completed by us. Same color code and symbol are used.

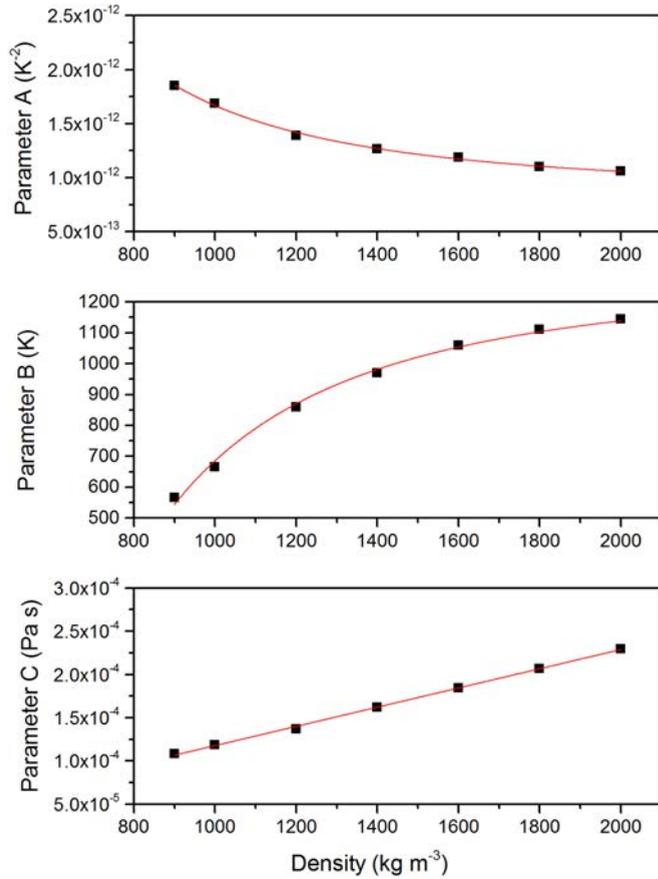


FIG. 8. Parameters A , B , C as functions of the density ρ . Red solid lines correspond to fit of the data as described in the text.

related to the known deviation of the $D = D(T)$ dependence from an Arrhenius law [16].

Having tried several expressions involving a limited number of adjustable parameters, we noticed that the best agreement was obtained over the whole density domain with the following expression:

$$\eta(T) = (AT^2 + C)e^{B/T}, \quad (8)$$

where A , B , and C are parameters depending on the density. As seen in Fig. 7, this function reproduces both qualitatively and quantitatively the temperature dependence of the viscosity of sodium as well as that of the Lennard-Jones fluid (see inset). Asymptotic behaviors are well accounted for in both the low and high density limits of the investigated temperature interval. We did not succeed in finding phenomenological or theoretical justification for this expression and we guess that this point could stimulate further research.

Each isochoric line was fitted by this new function and parameters A , B , and C are plotted as functions of density in Fig. 8. Such a smooth behavior of the fitting parameters with density leads us to believe that the agreement between simulation data and fitting function could be not fortuitous.

The parameter C has a linear behavior

$$C = \alpha_C + \beta_C \rho, \quad (9)$$

TABLE I. Parameter values of Eqs. (9), (10), and (11).

	$A(\text{K}^{-2})$	$B(\text{K})$	$C(\text{Pa s})$
α	8.12×10^{-7}	-6.03×10^8	6.56×10^{-6}
β	8.54×10^{-13}	1.289×10^3	1.11×10^{-7}

whereas both A and B are modeled by

$$A = \frac{\alpha_A}{\rho^2} + \beta_A, \quad (10)$$

$$B = \frac{\alpha_B}{\rho^2} + \beta_B. \quad (11)$$

The values of the parameters are summarized in Table I.

C. Density dependence

Replacing parameters A , B , and C by their expressions in Eq. (8) and rearranging it, we obtain a relation which depends simultaneously on temperature and density:

$$\eta(\rho, T) = \left[\left(\frac{\alpha_A}{\rho^2} + \beta_A \right) T^2 + (\alpha_C + \beta_C \rho) \right] e^{(\frac{\alpha_B}{\rho^2} + \beta_B)/T}. \quad (12)$$

In Fig. 9, shear viscosity is plotted as a function of density along ten isotherms. Viscosity increases with density. This is rather intuitive since increasing density implies that the particles are getting closer to each other, leading to an increase of collisions and, consequently, of viscosity. A linear behavior in the high-density range of each isotherm can also be noticed.

Since viscosity values at low density are not accessible below the metal-to-nonmetal transition ($\rho < 2.5\rho_c$), it is difficult to have a clear picture of the density dependence below this limit. However, the behavior of viscosity below 1000 kg m^{-3} seems to depart from linearity. This is consistent

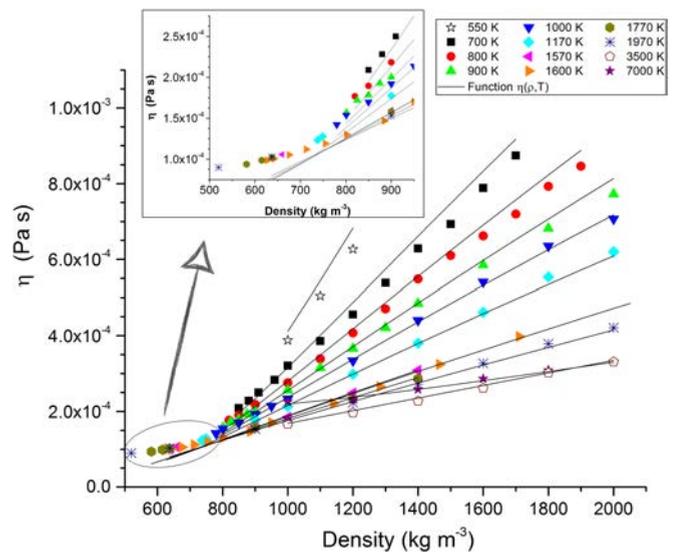


FIG. 9. Viscosity, η , of sodium as a function of density, ρ , along different isotherms. Symbols: Simulation results; black lines: results of Eq. (12) with parameters of Table I. Inset: Same plot, but for densities lower than 900 kg m^{-3} .

with the fact that viscosity must tend to a nonzero constant at zero density according to the Chapman-Enskog theory.

In order to clarify this tendency, we can consider the study of Meier *et al.* [37] on the Lennard-Jones fluid. In this system, there appears a transition between high and low density regimes. At low densities, the viscosity tends to a constant whereas at high densities, it increases sharply and seems to follow a linear law (this last point is difficult to confirm from their original figure). At intermediate densities (about $2\rho_c$ – $2.5\rho_c$), isotherm curves intersect and this is recovered in our results for sodium. But, in our case, this range is difficult to highlight as we are limited by both liquid-vapor and metal-to-nonmetal transitions. Below the crossing point, viscosity increases with temperature while it decreases at densities above this point, in full consistency with our results displayed in the previous section.

In Fig. 9, we have also drawn the curves obtained from Eq. (12) using parameter values deduced from the fit of isochoric lines and summarized in Table I. We first observe that viscosity values along isotherms predicted by this equation are in good agreement with our simulation data, except at the smallest densities. The discrepancies are due to a wrong asymptotic limit of this function which should tend to a nonzero value as the density tends to zero as we mentioned above. Indeed, if T is kept constant, Eq. (12) can be rewritten as

$$\eta(\rho) = \left(\frac{a}{\rho^2} + b + c\rho \right) e^{d/\rho^2}. \quad (13)$$

This equation is numerically consistent with a linear behavior of isotherms at high densities, but does not tend to a finite constant as the density tends to zero (here, $d < 0$).

Once again, this has to be attributed to the fact that we cannot investigate the low-density part of the phase diagram, so that our expressions of the density dependence of the parameters A , B , and C should not be extrapolated to this limit. However, with parameter values of Table I, Eq. (12) reproduces qualitatively and quantitatively well the viscosity of liquid sodium at any temperature between 700 and 7000 K (corresponding to $[0.28T_c, 2.8T_c]$) and any density between 900 and 2000 kg m^{-3} (corresponding to $[3.9\rho_c, 8.7\rho_c]$).

D. Stokes-Einstein relation

The well-known Stokes-Einstein (S-E) relation [41] relates two fundamental dynamic properties, the diffusion coefficient (D) of a particle and the viscosity (η) of the liquid. For a Brownian particle in a solvent, it states

$$D = \frac{k_B T}{C\pi\eta R}, \quad (14)$$

where $C = 6$ for the slip boundary condition, and $C = 4$ for the stick boundary condition [30], and R is the radius of the particle. In a dense fluid, this equation is found to be quite valid, when an appropriate definition of R (now called the hydrodynamic radius [30]) is taken, and with the constant C depending on the liquid considered [41]. An approximate theoretical investigation [41] suggests that with R being the so-called Wigner-Seitz radius

$$R_{WS} = (3/4\pi n)^{1/3}, \quad (15)$$

$n = N/V$ being the number density, Eq. (14) becomes

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta R_{WS}}. \quad (16)$$

Another theoretical proposition also suggests R_{WS} for the radius, but gives $C = 3$ for dense liquids [42,43]. Tests done on Lennard-Jones liquids give $C = 3.1$, very close to 3 [41,44]. On the other hand, for a hard-sphere fluid, predictions based on the Enskog kinetic theory indicate C depending slightly on the volume fraction, in the range $3.2 < C < 4.8$ [44]. Here we check this relation for liquid sodium, in the wide region of the phase diagram explored. Besides R_{WS} , we also explore two other possibilities for R , namely $R_1 = r_{\min}/2$, or $R_2 = r_{\max}/2$, with r_{\min} the distance at which $g(r)$ takes off from 0, and r_{\max} the location of its main peak.

The diffusion coefficient (D) is obtained from the mean-squared displacement of the atoms. Unlike the viscosity, D depends on the system size [45]; the corrected expression for D is

$$D = D_{PBC} + 2.837k_B T n^{1/3}/(6\pi\eta N^{1/3}), \quad (17)$$

where D_{PBC} is the finite-size diffusion coefficient (using the periodic boundary conditions). We rewrite Eq. (14) as

$$C = \frac{k_B T}{\pi\eta R_{WS} D}, \quad (18)$$

and we investigate the values of C obtained from different hypothesis for R , using D_{PBC} and the corrected D .

Our results are gathered in Fig. 10. Panel (a) shows the C values vs T along the liquid-gas coexistence line. We can see that using $R = R_{WS}$ and the corrected D , we obtain C values which are relatively constant, and included in the range $3.5 < C < 4.7$. There is a slight tendency for C to increase with T , but this increase is not strong (not exceeding 1.2). The other hypotheses for R , on the other hand, seem to predict C values that are too large compared to the known values for the Lennard-Jones dense liquids. Furthermore, criteria based on $g(r)$ are less handy than the one based on n , for a given system.

Panel (b) displays C values vs T obtained along an isochoric line ($\rho = 900 \text{ kg/m}^3$). This time again, using $R = R_{WS}$ and corrected D , we obtain C values which are stable, with C about 3.5.

In panel (c) is shown C vs ρ for one isotherm ($T = 700 \text{ K}$). Except the first few points, C is remarkably stable and is about 3.3 for a relatively large range of density ($1000 < \rho < 1800 \text{ kg/m}^3$).

In conclusion, our investigation on the S-E relation indicates that such a relation, although not rigorously valid in dense liquid sodium, is however semiquantitatively correct. More precisely, if we adopt the Wigner-Seitz radius for the hydrodynamic radius, using a value of $C = 3.6$, we can obtain the diffusion coefficient D within about 30% error, knowing η and using the S-E relation Eq. (14).

Thus, this relation can be quite useful for experimentalists investigating these liquids as viscosity is easier to measure than the diffusion coefficient, but also conversely for simulations as the diffusion coefficient can easily be computed.

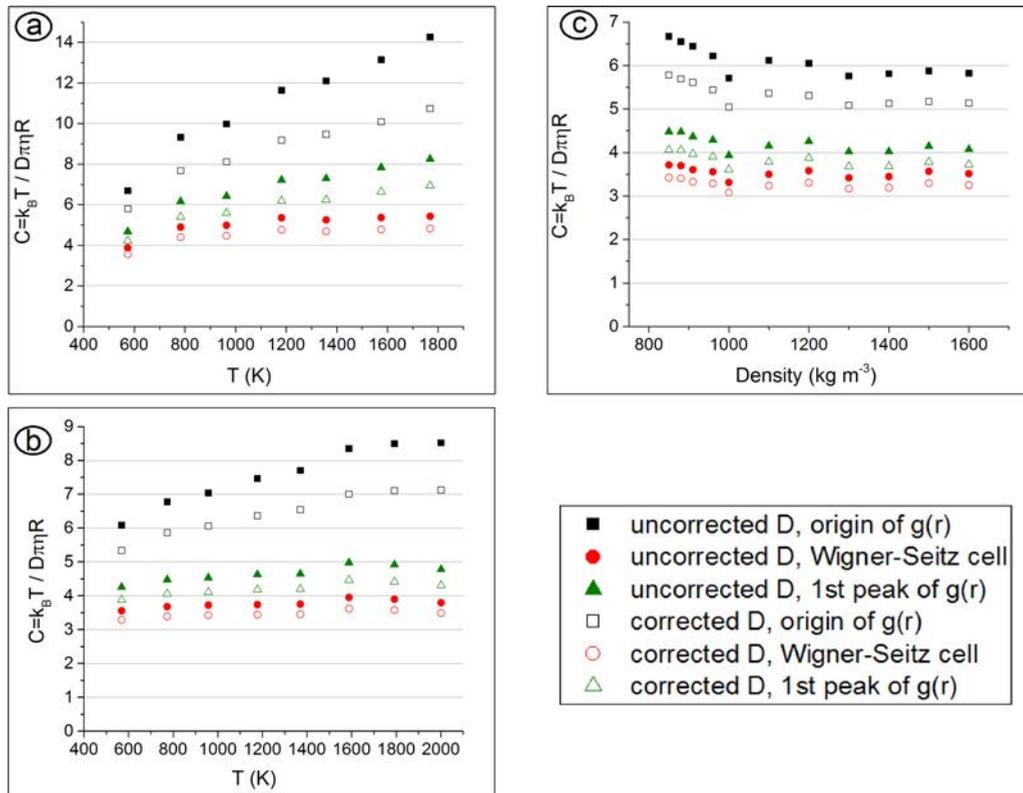


FIG. 10. Parameter C vs T along the liquid-gas coexistence line (a); vs T along the isochoric line $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ (b); vs ρ along the isotherm $T = 700 \text{ K}$ (c).

IV. CONCLUSION

In this study, we have applied equilibrium molecular dynamics simulations to the study of viscosity of liquid sodium over a wide range of the phase diagram. We estimate the statistical accuracy of our results to 5%. Close to the liquid-gas coexistence, they fairly well agree with experimental data. The accuracy of the description of the interactions is surely the main cause of the difference. Nevertheless, the need for updated experimental data is patent.

Along isochoric lines, viscosity presents a minimum as temperature increases, except at the lowest densities investigated. On the other hand, it monotonically increases along isotherms. While Kaptay's relation satisfactorily describes the evolution of viscosity along the liquid-vapor coexistence curve, it fails to disentangle temperature and density influences. Therefore, we proposed a relation which, in the investigated range, qualitatively and quantitatively describes the viscosity of liquid sodium.

Interestingly, the same qualitative behavior has been reported for the Lennard-Jones fluid and the relation proposed in this study seems also able to describe the viscosity of rare gas fluids. Universal behaviors of many physical properties of liquid alkali metals have already been reported. It could be interesting to further extend the study of the influence of temperature and density on the viscosity to other fluids, especially metallic ones, because of their potential practical use.

Finally, we also investigated the validity of the Stokes-Einstein relation. We observed that it applies to liquid sodium within 30% accuracy with $C = 3.6$ provided that the Wigner-Seitz radius is used as the effective hydrodynamic radius.

ACKNOWLEDGMENT

The PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) is gratefully acknowledged for providing us with computer time.

- [1] M. L. Rudolph, V. Lekić, and C. Lithgow-Bertelloni, *Science* **350**, 1349 (2015).
 [2] M. Berhanu, R. Monchaux, S. Fauve, N. Mordant, F. Pétrelis, A. Chiffaudel, F. Daviaud, B. Dubrulle, L. Marié, F. Ravelet, M. Bourgoin, P. Odier, J.-F. Pinton, and R. Volk, *Europhys. Lett.* **77**, 59001 (2007).
 [3] J. P. Poirier, *Geophys. J.* **92**, 99 (1988).

- [4] D. E. Smylie, V. V. Brazhkin, and A. Palmer, *Phys. Usp.* **52**, 79 (2009).
 [5] D. Alfè, G. Kresse, and M. J. Gillan, *Phys. Rev. B* **61**, 132 (2000).
 [6] M. D. Dickey, R. C. Chiechi, R. J. Larsen, E. A. Weiss, D. A. Weitz, and G. M. Whitesides, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1097 (2008).

- [7] V. Sobolev, Scientific Report of the Belgian Nuclear Research Centre, SCK-CEN-BLG 1069, 2011.
- [8] C. T. Ewing, J. A. Grand, and R. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **58**, 1086 (1954).
- [9] I. I. Novikov, A. N. Soloviev, E. M. Khabaknasheva, V. A. Gruzdev, A. I. Pridantzev, and M. Ya. Vasenina, *J. Nucl. Energy* **4**, 387 (1957).
- [10] E. E. Shpilrain, Y. A. Soldatenko, K. A. Yakimovich, V. A. Fomin, V. A. Savchenko, A. M. Belova, D. N. Kagan, and I. F. Krainova, *High Temp.* **3**, 930 (1965).
- [11] Y. S. Chiong, *Proc. R. Soc. London A* **157**, 264 (1936).
- [12] J. Cheng, J. Gröbner, N. Hort, K. U. Kainer, and R. Schmid-Fetzer, *Meas. Sci. Technol.* **25**, 062001 (2014).
- [13] L. M. Berezhkovsky, A. N. Drozdov, V. Yu Zitserman, A. N. Lagar'kov, and S. A. Triger, *J. Phys. F* **14**, 2315 (1984).
- [14] T. Koishi, Y. Shirakawa, and S. Tamaki, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 245 (1996).
- [15] C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren, and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995); **53**, 13193(E) (1996).
- [16] J.-F. Wax, R. Albaki, and J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **65**, 014301 (2001).
- [17] J.-F. Wax and N. Jakse, *Phys. Rev. B* **75**, 024204 (2007).
- [18] J.-F. Wax, *Physica B* **403**, 4241 (2008).
- [19] J.-F. Wax and T. Bryk, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 325104 (2013).
- [20] S. Ichimaru and K. Utsumi, *Phys. Rev. B* **24**, 7385 (1981).
- [21] A. Yamane, F. Shimojo, and K. Hoshino, *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**, 012024 (2008).
- [22] J.-Y. Raty, E. Schwegler, and S. A. Bonev, *Nature (London)* **449**, 448 (2007).
- [23] G. H. Golden and J. V. Tokar, AEC Research and Development Report, ANL 7323, 1967.
- [24] J. B. Neaton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2830 (2001).
- [25] M. Hanfland, I. Loa, and K. Syassen, *Phys. Rev. B* **65**, 184109 (2002).
- [26] L.-D. Lucas, *Techniques de l'ingénieur: Matériaux métalliques M65* (1984).
- [27] R. W. Ohse, *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals* (Blackwell, Oxford, 1985).
- [28] D. Nevins and J. Spera, *Mol. Simul.* **33**, 1261 (2007).
- [29] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [30] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, 1986).
- [31] B. L. Holian and D. J. Evans, *J. Chem. Phys.* **78**, 5147 (1983).
- [32] G. W. Thomson and E. Garelis, in *Physical and Thermodynamic Properties of Sodium*, ACS Monograph Series, No. 133 (Reinhold Pub. Corp., New York, 1956), p. 12.
- [33] A. Kasama, T. Iida, and Z.-I. Morita, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **16**, 527 (1975).
- [34] G. Kaptay, *Z. Metallkd.* **96**, 24 (2005).
- [35] E. N. Andrade, *Philos. Mag.* **17**, 497 (1934).
- [36] R. Vogelsang and C. Hoheisel, *Phys. Chem. Liq.* **18**, 141 (1988).
- [37] K. Meier, A. Laesecke, and S. Kabelac, *J. Chem. Phys.* **121**, 3671 (2004).
- [38] B. I. Stefanov, D. L. Timrot, E. E. Totsky, and Chu Ven-Hao, *Teplofiz. Vys. Temp.* **4**, 141 (1966).
- [39] D. L. Timrot and A. N. Varava, *Teplofiz. Vys. Temp.* **15**, 750 (1977).
- [40] N. I. Sidorov, Y. V. Tarlakov, and V. S. Yargin, *Izv. VUZov. Energetica* **11**, 93 (1976).
- [41] U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State* (Clarendon, Oxford, 1994).
- [42] H. Eyring and T. Ree, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **47**, 526 (1961).
- [43] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **79**, 4507 (1983).
- [44] N. Ohtori and Y. Ishii, *Phys. Rev. E* **91**, 012111 (2015).
- [45] I.-C. Yeh and G. Hummerl, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15873 (2004).

Shear Viscosity of Liquid Potassium and Cesium: a Simulation Study

Nadège Meyer¹, Hong Xu¹, and Jean-François Wax^{1*}.

¹Laboratoire de Chimie et de Physique - A2MC, Université de Lorraine - Metz, 1, boulevard Arago
57078 Metz Cedex 3, France

Abstract. The density and temperature dependences of the shear viscosity of liquid potassium and cesium are studied. The stress autocorrelation function is calculated from equilibrium molecular dynamics simulations. Using the Green-Kubo formula, the shear viscosity is obtained. Interionic interactions are calculated by Fiolhais potential and are validated by comparison between simulation and experimental data along the liquid-gas coexistence curve for K and Cs. For both metals, three isochors and one isotherm are investigated. The recently proposed relation in [*Phys. Rev. B* **93**, 214203 (2016)] is tested in the cases of K and Cs and it appears that this function reproduces qualitatively and quantitatively well the behavior of each element.

1 Introduction

In our recent article [1], the density and temperature dependences of the shear viscosity of liquid sodium were studied. Along isochoric lines, the viscosity presents a minimum, while it monotonically increases along isotherms. An expression was proposed for the viscosity as a function of temperature and density which reproduced our data for liquid sodium at any density in the range [1000; 2000 kg.m⁻³] and any temperature in the range [700; 7000 K].

Sodium is one of the alkali metals and it was reported that several properties such as the diffusion coefficient have an universal behavior among these metals. In this spirit, potassium and cesium are now studied. These metals have a high chemical reactivity especially at high temperatures. As a consequence, there are little or no experimental measurements of transport properties in the literature, even near the triple point. Adding to this difficulty, an increase of the density makes measurements very impractical to do. In this context, prediction of these properties using numerical simulation appears to be an interesting alternative to the experimental determination.

The purpose of this work is threefold: (1) investigate the behavior of the density and temperature dependences of the viscosity for K and Cs, (2) compare them with the results of sodium and (3) test the relation proposed for sodium on its counterparts.

*e-mail: jean-francois.wax@univ-lorraine.fr

2 Formalism

2.1 Simulation method

We performed equilibrium molecular dynamics simulations, carried out in the *NVE* ensemble with $N=2048$ particles. The velocity Verlet algorithm was used to calculate positions and velocities of each particle. Fiolhais potential [2] has been chosen for our simulations, given that it has proven its capability to describe the alkali metals in the liquid state [3]. In addition, the previous study on sodium showed its validity even in the high density region. The effective interionic potential in the metal can be expressed, in atomic units, by

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

where Z is the ionic valency. This potential is density dependent, but does not depend on the temperature. It displays a minimum, followed by Friedel oscillations due to the electron gas screening. The first term in the right side of Eq. 1 corresponds to the direct Coulomb repulsive interaction between two ions while the second one describes electron-ion and electron-electron interactions. The total expression behaves asymptotically as r^{-3} , so that there is no need to take into account long range interactions and that the potential can be truncated (at the node just below half the box size in our case). Complete analytical expressions, as well as references to earlier studies, can be found in Ref. [1].

Viscosity values are obtained by integration of the stress autocorrelation function (SACF) thanks to the Green-Kubo relation:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \delta\sigma_{\alpha\beta}(0) \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad (2)$$

where V is the volume of the system, T , its temperature and k_B , the Boltzmann constant. $\delta\sigma_{\alpha\beta}(t)$ denotes the difference between the instantaneous value of the stress tensor $\alpha\beta$ component, $\sigma_{\alpha\beta}(t)$, and its statistical average value $\langle \sigma_{\alpha\beta} \rangle$ (with $\alpha, \beta = x, y, z$) [1]. The thermalisation stage lasted at least 60 000 steps during which the velocities were rescaled to the desired temperature every 50 steps. In order to reach the required accuracy when computing the viscosity, production steps are about 6 000 000 for K and Cs, that is a duration of 1 and 2 ns, respectively. During the production stage, we observed that the drift of the temperature was less than 1%. As a consequence, it was not necessary to perform simulation within *NVT* ensemble in order to control the temperature. The SACF fluctuates strongly and three techniques were used to improve its accuracy. (1) We considered many time origins (at least 590 000 in Eq. 2). (2) An average was done over three off-diagonal elements of the stress tensor σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{xz} , and three directions obtained by 45 degrees rotations of the axes, namely $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})$, $\frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})$, and $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{zz})$. (3) 8 independent microscopic states corresponding to the same macroscopic state point were considered. Thus, we reach an error of less than 5%. For further details about this point, see Ref. [1] where the method for viscosity calculation is exactly the same and more detailed.

2.2 Phase diagram

At ambient conditions, alkali metals are considered as simple because they only have one valence electron and crystallize in the body-centered cubic structure. Under pressure, they transform first into face-centered cubic. On further compression, a wide variety of more or less complex phases has been observed and reviewed in recent years. Degtyareva [4] summarized all the sequences of structural transformations on pressure increase for each

Table 1. Experimental critical (T_c, ρ_c) and melting (T_f, ρ_f) points values [7] of K and Cs.

		T (K)	ρ (kg.m ⁻³)
K	Critical point	2239	192
	Melting point	337	829
Cs	Critical point	1924	380
	Melting point	301	1835

alkali element. In the work of Falconi *et al.* [5], the phase diagram of cesium is presented in the (T, P) plane. The Cs melting curve shows drastic changes in slope with pressure. Starting from ambient pressure, a positive slope is observed then two maxima at (2.25 GPa; 470 K) and (3.05 GPa; 471 K). Further increase of the pressure induces a strongly negative slope of the melting curve until (4.2 GPa; 361 K) before again becoming strongly positive. This study ends at the highest pressure investigated by experimental measurements, equivalent to 9.8 GPa. The phase diagram of K is drawn up to 22 GPa by Narygina *et al.* [6]. From the melting point, the positive gradient of the melting temperature plateaus at (5.8 GPa; 550 K). The melting curve decreases up to the bcc-fcc-liquid triple point found at (13.6 GPa; 466 K). For pressures higher than this point, the melting temperature remains constant up to 15.6 GPa. Further pressure increase induces a negative slope up to a clear minimum (19 GPa; 390 K). The experimental critical and melting points of K and Cs are summarized in the Table 1. For all alkali metals, simulations are prevented in the low density region by the metal - non metal transition at about $2\rho_c$. In order to remain in the metallic region, densities lower than $2.5\rho_c$ are not considered in this study.

In the framework of molecular dynamics simulation, it is more convenient to use temperature T and density ρ . However, published experimental and ab-initio studies do not specify the density values as a function of T and P . Knowledge of the density values is needed because above a given pressure, the physical properties of liquid potassium and cesium are expected to change, namely above 19 GPa [6] and 3.9 GPa [5], respectively. The potential we used to describe the atomic interactions is a priori not able to account for these changes. To our knowledge, the only study which indicates approximately the density at high pressures was made by molecular dynamics simulation on liquid cesium using embedded atom model [8]. At 493 K and 3330 kg.m⁻³, the authors found a pressure corresponding to 2.98 GPa. This justifies our study of density dependence up to 3600 kg.m⁻³. Concerning potassium, density specifications do not exist in the literature to the best of our knowledge.

3 Results

3.1 Comparison with literature

In Figure 1, we compare the calculated shear viscosity with the experimental data of K (panel a) and Cs (panel d) along the liquid-gas coexistence. We can see that there exists a slight shift of the same order between both sets of curves. As outlined in our study of Na, the difference can be explained by the possible inaccuracies in the description of the interactions. However, it is important to note that measurements are done indirectly and that the uncertainties are very large. Moreover, other parameters such as the presence of impurities in the material can influence the viscosity value. Measures date back to the sixties or earlier and to our knowledge, there are no updated data available in the literature. So, these experimental data should be confirmed. Nevertheless, experimental and numerical studies show similar results

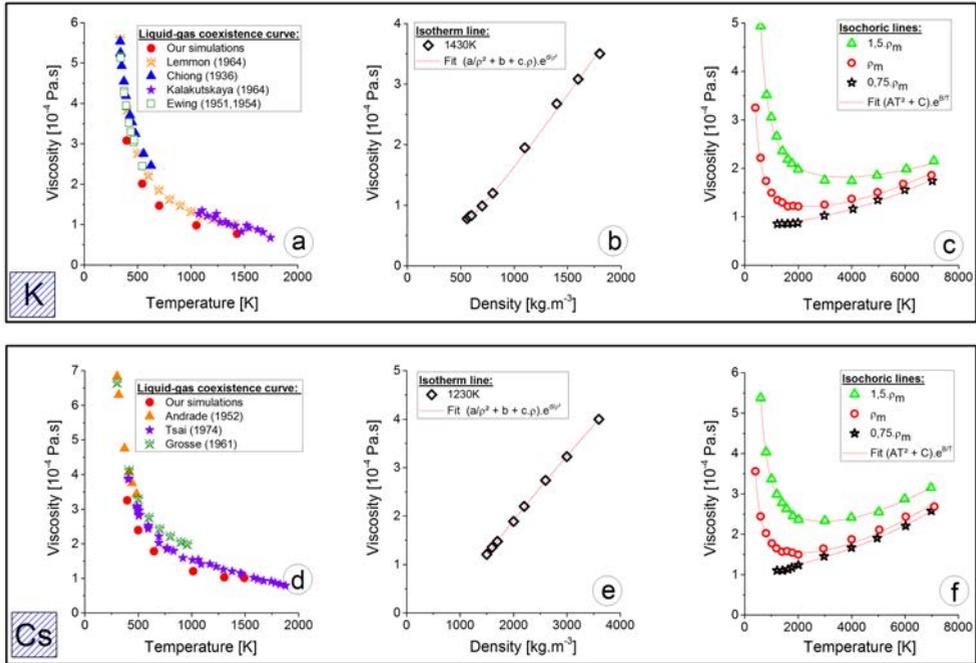


Figure 1. Shear viscosity along the liquid-gas coexistence line (panel a for K, panel d for Cs); along an isotherm line (panel b for K, panel e for Cs); along isochoric lines (panel c for K, panel f for Cs). Experimental data correspond to Refs [9] - [16].

and the same trend is observed along this line. This constitutes the required condition for discussing the density and temperature dependences of the viscosity in the following.

3.2 Temperature dependence

Panels c and f of Figure 1 show the temperature dependence of the viscosity of K and Cs respectively. For both, the viscosity is studied along three isochors: at the density of the melting point ρ_m , at a lower density corresponding to $0.75\rho_m$ and at a higher density equal to $1.5\rho_m$. For densities equal or higher than ρ_m , we obtain the same qualitative behavior of the viscosity. As temperature increases, viscosity decreases quickly at low temperatures, reaches a minimum, and increases slowly in the high-temperature region. At low densities, the viscosity behavior of these metals can be modeled by a simple linear law. For both density ranges, the same typical behaviors were observed in the case of Na. Each isochoric line was fitted by the empiric relation proposed in the study of Na [1]:

$$\eta(T) = (AT^2 + C).e^{B/T}. \quad (3)$$

As we can see, a very good agreement between the data and the fit over the whole temperature interval is found. Thus, in addition to the results of Na, this expression is also able to reproduce qualitatively and quantitatively the temperature dependence of the viscosity for K and Cs over the whole temperature range studied.

Table 2. Parameters values of Eq. 3 for K and Cs.

	K			Cs		
	A (K^{-2})	B (K)	C (Pa.s)	A (K^{-2})	B (K)	C (Pa.s)
$0.75\rho_m$	$1.84.10^{-12}$	-144.6	$0.90.10^{-5}$	$2.99.10^{-12}$	-204.3	$1.24.10^{-5}$
ρ_m	$1.84.10^{-12}$	527.8	$0.87.10^{-5}$	$2.99.10^{-12}$	466.5	$1.10.10^{-5}$
$1.5\rho_m$	$1.37.10^{-12}$	850.0	$1.22.10^{-5}$	$2.59.10^{-12}$	728.5	$1.59.10^{-5}$

3.3 Density dependence

In panels b and e of Figure 1, shear viscosity is represented as a function of density for K and Cs. The density dependence is studied along an isotherm corresponding approximately to $0.64T_c$ (at 1430 K for potassium and 1230 K for cesium). For both elements, an increase of the density implies a higher viscosity. At high density, the behavior of the viscosity is linear while in the low density region, viscosity values are not accessible due to the metal-non metal transition. Nevertheless, at intermediate densities, the behavior does not follow a linear law anymore. According to Chapman-Enskog theory [17], the viscosity must remain positive as ρ tends to zero; this would not be recovered by extrapolating our high density results. In our study of Na, we obtained a relation from Eq. 3 which accounts for the density dependence as

$$\eta(\rho) = \left(\frac{a}{\rho^2} + b + c.\rho \right) . e^{d/\rho^2}, \quad (4)$$

where a , b , c , and d were obtained from the density dependence of A , B , and C [1]. In Figure 1, the isotherms are directly fitted using Eq. 4. At high density, the above mentioned linear behavior is recovered. For K and Cs, a good agreement between our simulations and Eq. 4 is observed. As in the case of Na, we are able to model the density dependence of the viscosity. Consequently, we believe that this relation can be applied to the different alkali metals.

4 Conclusion

We have presented a systematic investigation of shear viscosity for K and Cs, obtained by equilibrium MD simulations. We confirmed that the relation proposed previously (Eq. 3) for Na is able to reproduce quantitatively the behavior of the viscosity for K and Cs over the wide temperature and density ranges studied. For both elements, the behavior of the temperature and density dependences is in qualitative agreement with those of Na. Investigations about the universality of viscosity behavior among the alkali metals are underway.

Acknowledgments The PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) is greatly acknowledged for providing us with computer time.

References

- [1] N. Meyer, H. Xu, J.-F. Wax *Phys. Rev. B* **93**, 214203 (2016).
- [2] 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 (E) (1996).
- [3] J.-F. Wax, R. Albaki, J.-L. Bretonnet *Phys. Rev. B* **65**, 014301 (2001).
- [4] V. F. Degtyareva *Solid State Sciences* **36**, 62 (2014).
- [5] S. Falconi, L. F. Lundegaard, C. Hejny, M. I. McMahon *Phys. Rev. Lett.* **94**, 125507 (2005).
- [6] O. Narygina, E. E. McBride, G. W. Stinton, M. I. McMahon *Phys. Rev. B* **84**, 054111 (2011).
- [7] R. G. Chapman, N. H. March *Phys. Chem. Liq.* **16**, 77 (1986).
- [8] D. K. Belashchenko, N. Yu Nikitin *Journal of Physics: Conference Series* **98**, 042020 (2008).
- [9] A. W. Lemmon, H. W. Deem, E. H. Hall, J. F. Walling *ORNL Report* **3605**, (1964).
- [10] Y. S. Chiong *Proc. Roy. Soc.* **A156**, 264 (1936).
- [11] N. A. Kalakutskaya *Teplofizika vysokikh temperatur* **6 3**, 455 (1968).
- [12] C. T. Ewing, J. A. Grand, R. R. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1168 (1951).
- [13] C. T. Ewing, J. A. Grand, R. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **58**, 1086 (1954).
- [14] E. N. Andrade, E. R. Dobbs *Proc. Roy. Soc.* **A211**, 12 (1952).
- [15] H. C. Tsai, D. R. Olander, *High Temp. Sci.* **6 2**, 142 (1974).
- [16] A. V. Grosse *Science* **147**, 1438 (1965).
- [17] E. N. Andrade *Phil. Mag.* **17**, 497 (1934).

Universality of the shear viscosity of alkali metals

N. Meyer, H. Xu, and J.-F. Wax*

Laboratoire de Chimie et de Physique - A2MC, Université de Lorraine - Metz, 1, boulevard Arago 57078 Metz Cedex 3, France

(Received 8 March 2017; revised manuscript received 28 July 2017; published 1 September 2017)

The universality of the shear viscosity of alkali metals is studied up to high pressure. Equilibrium molecular dynamics simulations are used to calculate the stress autocorrelation function, which allows us to obtain the value of shear viscosity using the Green-Kubo formula. Atomic interactions are computed from Fiolhais pseudopotential and are validated by comparison between pair distribution functions and mean-squared displacements obtained from classical and *ab initio* molecular dynamics simulations. The description of the interactions is accurate at least up to 12 GPa, 9.4 GPa, 6.6 GPa, and 3 GPa for Na, K, Rb, and Cs, respectively, and to a lesser extent up to 4.8 GPa for Li. A good agreement between simulation and experimental viscosity results along the liquid-gas coexistence curve is found. The viscosity appears to be a universal property over a wide range of the liquid phase of the phase diagram, between 0.85 and 1.5 times the ambient melting density and up to seven times the ambient melting temperature. Scaling laws are proposed following relations formulated in [Meyer, Xu, and Wax, *Phys. Rev. B* **93**, 214203 (2016)] so that it is possible to predict the viscosity value of any alkali metal with an accuracy better than 10% over the corresponding density and temperature range.

DOI: [10.1103/PhysRevB.96.094201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.094201)

I. INTRODUCTION

Over the last decade, the high pressure topic has become considerably attractive, especially in the case of alkali metals because they undergo several structural transformations [1,2] under very high pressure. Strikingly, it even happens that Na becomes transparent at about 200 GPa [3]. At ambient conditions, alkali metals are considered as simple ones whereas application of high pressures induces changes in the electronic distribution which turns to nonspherical. Given these changes, numerous studies on structural transformations under pressure were done, but rarely on other physical properties.

Among the properties that are not investigated under high pressure is the shear viscosity. Indeed, the viscosity of alkali metals has never been studied experimentally beyond normal pressure conditions. However, for some technological issues such as the use of alkali metals as heat transfer fluid in nuclear power plants [4] or for geophysical purposes where liquid alkali are models of the earth's core [5], it is necessary to know the behavior of the viscosity of alkali elements with respect to the different state variables such as temperature, pressure, or density. Measuring viscosity at such pressures or temperatures still remains impossible for the moment, except a few noticeable feats like Ref. [6] (see also references therein) on Fe and Fe-S up to 6.4 GPa. Moreover, alkali metals react chemically and their viscosity is very low (lower than water); this induces additional difficulties.

An interesting feature of the group of alkali metals is the universality of some properties such as static [7] and dynamic structure [8,9] or the self-diffusion coefficient [10,11] along the liquid-gas coexistence curve. Beyond a qualitative analogy of their behavior, these studies have demonstrated the existence of real quantitative scaling properties between the alkali metals. In the present study, the universality of the shear viscosity of Li, Na, K, Rb, and Cs is investigated. If confirmed, such a property would be interesting as it would allow to quantitatively estimate the viscosity of any alkali

metal from the knowledge of the data for one of them. This issue was already suggested by Kaptay [12], but for all the metals of the periodic table and at ambient pressure.

Taking into account the thermodynamic conditions considered, numerical simulation appears to be an efficient predictive tool and permits to develop models useful to conveniently determine the viscosity value. In our previous work on Na [13], we explored a wide range of the liquid phase of this system. We also studied K and Cs [14] and revealed a qualitative analogy between the viscosity of these elements. Along isochoric lines, viscosity presents a minimum as temperature increases, except at the lowest densities investigated. On the other hand, it monotonically increases along isotherms.

Furthermore, we proposed relations [13], which qualitatively and quantitatively describe the viscosity of liquid sodium, even up to high densities corresponding to pressures about 12 GPa. The behavior of viscosity η versus temperature T is well reproduced by

$$\eta(T) = (AT^2 + C)e^{B/T}, \quad (1)$$

where A , B , and C are parameters depending on the density. By replacing parameters A , B , and C by their expressions as functions of the density ρ in Eq. (1), we obtained

$$\eta(\rho, T) = \left[\left(\frac{\alpha_A}{\rho^2} + \beta_A \right) T^2 + (\alpha_C + \beta_C \rho) \right] e^{(\frac{\alpha_B}{\rho^2} + \beta_B)/T}, \quad (2)$$

where α s and β s are parameters characteristic of sodium. Finally, when T is kept constant and by rearranging terms in Eq. (2), we obtained the following dependence on density:

$$\eta(\rho) = \left(\frac{a}{\rho^2} + b + c\rho \right) e^{d/\rho^2}, \quad (3)$$

where a , b , c , and d are temperature dependent parameters. In this study, the shear viscosity is simulated for the five alkali metals. This collective property is calculated from the stress autocorrelation function (SACF) using the Green-Kubo relation. The correlation functions are computed from microscopic configurations generated by molecular dynamics (MD) simulations.

*Corresponding author: jean-francois.wax@univ-lorraine.fr

Classical simulations imply getting accurate atomic interactions in order to realistically describe the properties of the material. It is *a fortiori* true in the case of metallic materials where the density strongly influences the interactions. Usually, alkali metals are studied at ambient conditions with an effective pair potential because the electronic structure is simple. Each atom has only one valence electron which is only loosely bound, that induces a monatomic structure with a homogeneous cloud of nearly-free electrons. However, above the normal pressure, it is commonly accepted that *ab initio* methods are more reliable because alkali metals have very nonuniform and nonspherical distribution of electron density around ions that does not allow the application of spherical effective pair potentials at high pressures anymore. However, in fact, the use of an effective pair potential derived from Fiolhais pseudopotential [15] still remains possible up to a certain density, as shown in Ref. [13]. *Ab initio* simulations are more accurate, but much more demanding from the computation time point of view. This prohibits the extensive study of some properties such as the shear viscosity which requires a rather long simulated time in order to improve statistical accuracy.

Consequently, in this study, our simulations are performed using Fiolhais potential. Nevertheless, we will first confirm the reliability of the description of the interactions for the five alkali metals up to a certain density/pressure by comparing the pair distribution functions and mean-squared displacements (MSD) obtained from our MD simulations with those from *ab initio*. The only available experimental data for viscosity are obtained at ambient conditions and we will check the

agreement with our simulations. Then, in order to investigate the universality of the viscosity, we will extend the study to reduced thermodynamics states for Li, Na, K, Rb, and Cs, namely, along three isochoric lines ($0.75 \rho_m, \rho_m, 1.5 \rho_m$) and along an isotherm ($4.3 T_m$) where ρ_m and T_m denote the density and temperature at the melting point under ambient pressure. In order to demonstrate the universal behavior of the viscosity, we will then define reduced quantities to reveal scaling laws. The possibility to determine the viscosity of any alkali metal from the known viscosity of only one will be discussed.

This paper is laid out as follows. Section II is devoted to the description of phase diagrams of each alkali metal from the literature data. We will point out the analogies and differences that exist. In Sec. III, the formalism is developed. We will give relevant computational details in order to obtain the shear viscosity from the SACF and check the validity of Fiolhais potential, essential ingredient in the use of MD simulation. In Sec. IV, we will analyze the results of shear viscosity for Li, Na, K, Rb, and Cs. A comparison with experimental data available in the literature will be done. Then, the temperature and density dependence of the viscosity will be qualitatively discussed. Lastly, we will examine the issue of its quantitative universality. Finally, in Sec. V, we will give the conclusions and the perspectives of this work.

II. UNIVERSALITY OF PHASE DIAGRAM

Observing a universal behavior among several systems presupposes that some thermodynamic states of these different

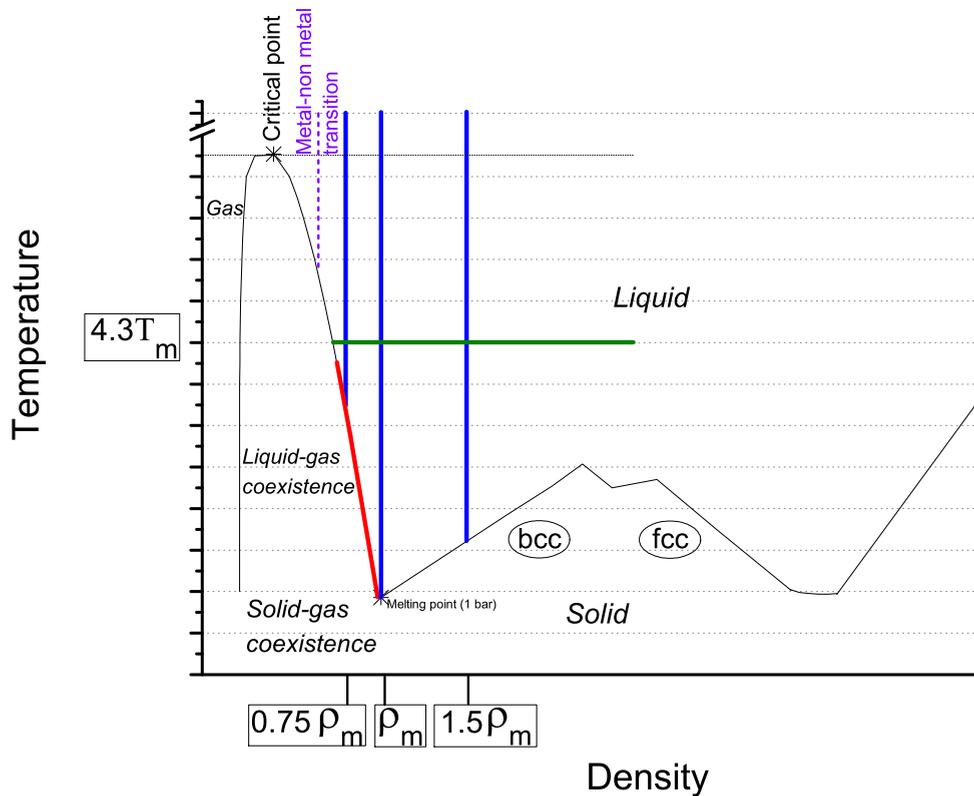


FIG. 1. Schematic universal phase diagram of alkali metals. Thick solid lines correspond to the investigated state points. The red one is along the liquid-gas coexistence curve, while the green and blue ones correspond to an isotherm at $4.3 T_m$ and 3 isochoric lines ($0.75 \rho_m, \rho_m, 1.5 \rho_m$), respectively. Thin solid black lines separate transitions between two different phases.

TABLE I. Experimental melting [16] and critical [17] points values of alkali elements.

	T_m (K)	T_c (K)	ρ_m (kg m ⁻³)	ρ_c (kg m ⁻³)	T_c/T_m	ρ_c/ρ_m
Li	453	3500	519	118	7.73	0.227
Na	371	2508	925	230	6.76	0.249
K	337	2239	829	192	6.64	0.231
Rb	312	2017	1459	290	6.46	0.198
Cs	301	1924	1835	380	6.39	0.207

systems can be considered as equivalent. Therefore we first compare the phase diagrams of the five alkali metals in order to point out the similarities and differences as well.

Deptyareva [1] summarized the sequences of structural transformations on pressure increase for all the alkali elements. From these observations, we can find similarities that we schematize in a universal (T, ρ) phase diagram in Fig. 1. The solid, liquid, and gas phases are separated by thin solid lines. At low densities, the liquid-gas coexistence is recovered with a critical point corresponding to temperatures higher than 1900 K. The critical and melting points of the five alkali elements are summarized in Table I. For all alkali metals, a metal-nonmetal (M-NM) transition is observed at about $2\rho_c$ [18]. In order to remain in the metallic region, densities lower than $2.5\rho_c$ will not be investigated in our study.

At ambient conditions, alkali metals are considered as simple because they only have one valence electron and crystallize in the body-centered cubic (bcc) structure type. Under pressure, they transform first into face-centered cubic (fcc) structure. On further compression, a wide variety of more or less complex phases has been observed and reviewed in recent years.

Considering the melting curve of each element, starting from the melting point, a positive gradient is first observed that indicates that the solid phase is denser than the corresponding liquid. Then, two maxima are found (except perhaps for Na where the second one is under debate), which separate the structural transition from a bcc to a fcc crystal. These maxima correspond to temperatures lower than T_c . Then, the curve has a negative gradient meaning that the liquid phase is denser than the solid fcc one. At higher pressure, the fcc structure transforms into more exotic structures. The presence of a minimum corresponds to this transition.

We now can look in more details at each element. Lithium is the lightest and simplest of all the alkali elements (only three electrons and no p electron in the core). At high pressure, a possible analogy with metallic hydrogen [19] could be done which explains part of the broad interest for this element. Recently, the melting curve of Li under pressure was determined by x-ray diffraction [20] and electrical resistivity measurements [21]. From the melting point, a positive slope of the melting temperature is observed up to (10 GPa; 535 K). At this pressure, a jump in the melting temperature is noted [21] and could indicate the structural phase transition bcc-fcc. From 11 GPa, the melting temperature declines sharply when the underlying solid is in the fcc phase, down to a minimum located at (190 K; 40 GPa) or at 310 K according to Refs. [20] or [21], respectively. Then, these two studies showed that this minimum extends over a broad pressure range between

40–64 GPa. Consequently, the general trend of the melting temperature is the same and the difference in the minimum temperature could come from the cooling speeds of samples, which could be different and might form glassy states [22].

Concerning sodium, its melting curve is drawn in the thesis of Mc Bride [2] from the studies of Gregoryanz *et al.* [23] and Marques *et al.* [24]. As the pressure increases, solid sodium undergoes a structural transition from a bcc to a fcc crystal. A pressure-induced drop of the melting temperature from 1000 K at approximately 30 GPa down to room temperature at more than 100 GPa was predicted by simulation [25] and confirmed experimentally [26]. At higher pressures, the temperature of the liquid-solid transition is thought to increase again and solid sodium is thought to undergo further transitions to more exotic structures.

The phase diagram of potassium is drawn up to 22 GPa by Narygina *et al.* [27]. From the melting point, the positive gradient of the melting temperature plateaus at (5.8 GPa; 550 K). The melting curve decreases up to the bcc-fcc-liquid triple point found at (13.6 GPa; 466 K). For pressures higher than this point, the melting temperature remains constant up to 15.6 GPa. Further pressure increase induces a negative slope up to a clear minimum (19 GPa; 390 K).

Among the alkali group, the phase diagram of rubidium is the least well known and the last melting study dates back to 1986 [28]. Two melting maxima in the bcc phase were found at (7 GPa; 550 K) and (11 GPa; 520 K). Between those, the bcc-fcc-liquid triple point was located at (9.5 GPa; 500 K). After the second maximum, a decrease of the melting temperature was observed down to a minimum which could be at about (13 GPa; 500 K). After that, the melting temperature may continue to rise.

In the work of Falconi *et al.* [29], the phase diagram of cesium is presented in the (T, P) plane. The Cs melting curve shows drastic changes in slope with pressure. A positive slope followed by two maxima at (2.25 GPa; 470 K) and (3.05 GPa; 471 K) was found. Further increase of the pressure induces a strongly negative slope of the melting curve until (4.2 GPa; 361 K) it becomes strongly positive again. This study reached the highest pressure investigated by experimental measurements, equivalent to 9.8 GPa.

So, a common shape of the phase diagrams emerges from this description even if differences can be observed on a quantitative point of view (see T_c/T_m or ρ_c/ρ_m values, for instance).

III. FORMALISM

A. Simulation method

From MD simulations, we obtain atomic trajectories and velocities of each particle. This allows to calculate the instantaneous stress-tensor elements $\sigma_{\alpha\beta}(t) = \overline{\sigma_{\alpha\beta}} + \delta\sigma_{\alpha\beta}(t)$. Using the Green-Kubo relation, by integration of the time-autocorrelation function of the off-diagonal elements of the stress tensor, the value of the shear viscosity is obtained as

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \delta\sigma_{\alpha\beta}(0) \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad (4)$$

where V is the volume of the system, T , its temperature, k_B , Boltzmann's constant. Notation $\langle \dots \rangle$ refers to an average

over a sufficiently large number of phase-space trajectories in order to reach the thermodynamic mean and $\langle \delta\sigma_{\alpha\beta}(0) \cdot \delta\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$ is called the stress autocorrelation function (SACF). $\delta\sigma_{\alpha\beta}(t)$ denotes the fluctuating part of the instantaneous $\alpha\beta$ component of the stress tensor (with $\alpha, \beta = x, y, z$) [30]

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = -\frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{ij})_\beta \right) + \sigma_{\alpha\beta}^{(0)}(\rho, T). \quad (5)$$

In this expression, $\sigma_{\alpha\beta}^{(0)}(\rho, T)$ is a density dependent term that is specific to metals as it stems from the electron gas and is nonzero only for diagonal terms (see Appendix). The two other contributions have kinetic and interatomic origins. Note that in the thermodynamic limit, the diagonal terms, $-\overline{\sigma_{\alpha\alpha}}$, identify with the pressure, while the off-diagonal terms, $-\overline{\sigma_{\alpha\beta}}$, are zero.

Equilibrium simulations were carried out in the micro-canonical NVE ensemble, in which the number of particles, N , the volume and the total energy E of the system are kept constant. Cubic simulation boxes of side L contained 2048 atoms and their walls were replaced by periodic boundary conditions. The interaction cutoff radius was chosen at the position of the node of the force directly smaller than $L/2$, in order to limit truncation errors. To calculate the trajectories and velocities of the particles, Verlet's algorithm in its velocity form was used to solve Newton's equations of motion.

To reach the required accuracy when computing the viscosity, an important computational effort is required. 6 000 000 production steps corresponding to at least 1 ns depending on the metals appeared to be large enough a number to sample the whole phase-space. In order to reduce the strong fluctuations of the SACF and improve its convergence, three techniques were used. (1) We considered a large number of time origins [at least 590 000 in Eq. (4)]. (2) An average was done over three off-diagonal elements of the stress tensor σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{xz} , and three directions obtained by 45° rotations of the axes, namely $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})$, $\frac{1}{2}(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})$, and $\frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{zz})$. (3) Eight independent microscopic states corresponding to the same macroscopic state point were considered. Thus we reach an uncertainty of less than 5%. For further details about this point, please refer to our previous work [13] where the method for viscosity calculation is exactly the same and developed in more details.

For calculations on alkali metals, Fiolhais potential [15] has been chosen. From a perturbation development of the energy and using self-consistent screening, the effective pair potential can be written as

$$u(r) = \frac{Z^2}{r} \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qr}{q} dq \right], \quad (6)$$

which comprises a direct Coulombic repulsion between ions of valency Z plus an indirect attraction involving the electron gas. This last term is expressed using the energy-wave number characteristic

$$F_N(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{Z^2} w^2(q) \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(q)} \right] [1 - G(q)], \quad (7)$$

accounting for the electron-ion interactions [$w(q)$, Fiolhais pseudopotential] and the electron-electron contribution [$\varepsilon(q)$ and $G(q)$, screening functions]. It is responsible for the density dependence of the effective pair potential $u(r)$. This explains why MD simulations at constant pressure can not easily be undertaken. Complete analytical expressions, as well as references to earlier studies, can be found in Ref. [31].

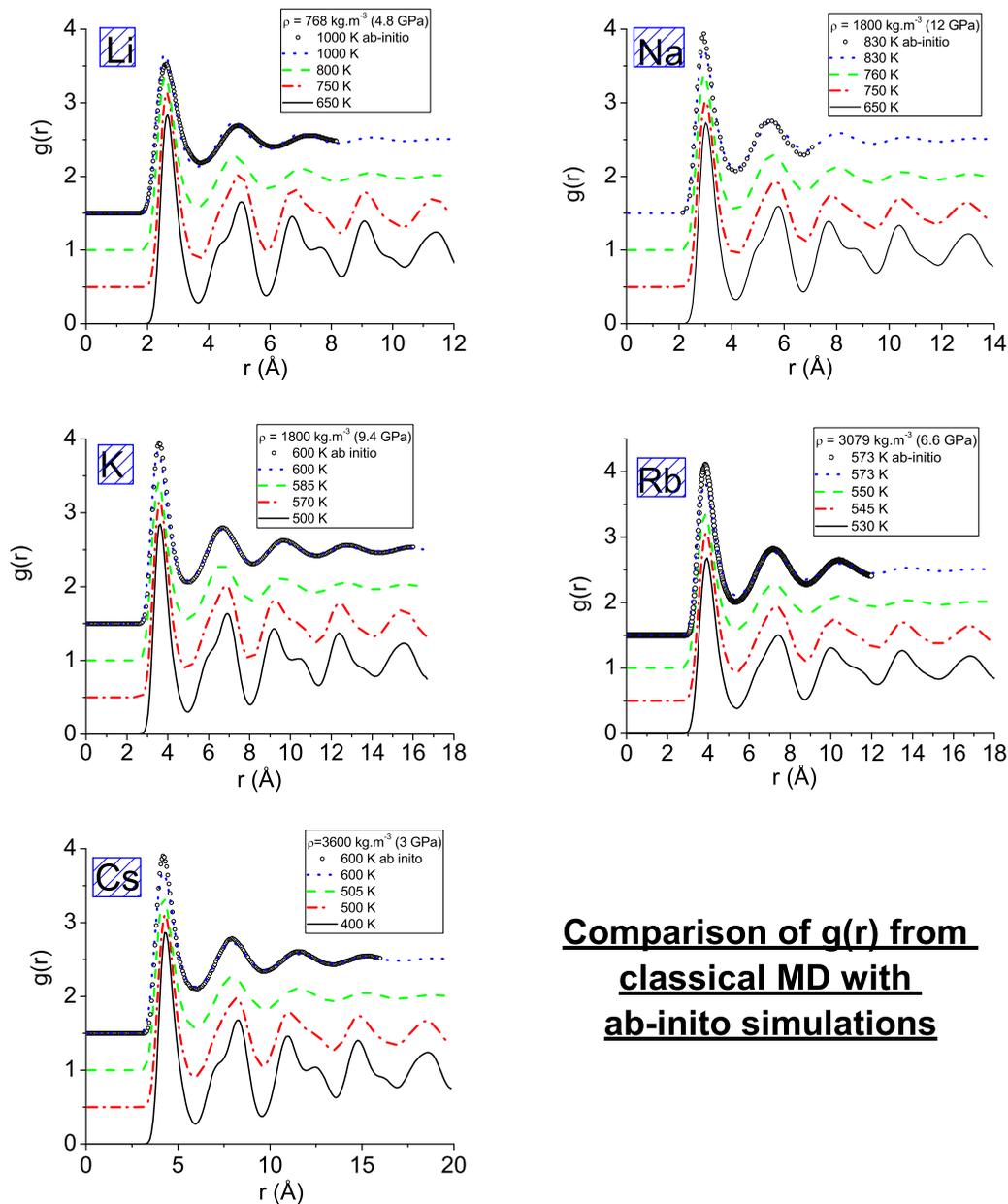
B. Validity of Fiolhais potential

The use of a realistic potential is one of the main conditions to run accurate MD simulations and allows the analysis of properties of real materials such as the shear viscosity. The potential used to describe the atomic interactions in this study was initially developed for the solid state at ambient pressure and has proven its capability to describe the liquid state near the liquid-vapor coexistence [10,31–33]. The lower limit of our interaction model corresponds to the M-NM transition in the low-density direction. Indeed, at about twice the critical density, there is a continuous increase in the electron localization leading to ion clustering [34]. Near or below the critical density, all the conduction electrons are localized and it has been observed the presence of dimers, feature of a dilute gas. Consequently, near the M-NM transition, electronic distribution can not be considered as nearly free anymore and this implies that the self-consistent screening formalism (and consequently Fiolhais potential) can not be used below $2\rho_c$.

On the other hand, for the high densities or pressures, it cannot be stated a priori with certainty that this potential is able to account for these changes. Usually, the liquid metals under very high pressure have nonuniform and especially nonspherical distribution of electron density around ions. The overlapping atoms force their outer electrons into the interstices [3,35], that does not allow the application of self-consistent screening at high pressures.

In order to test the reliability of the interaction description in the high-density range, we considered the following. For each alkali metal, at a density close to the estimated value of the maximum of its melting curve, we performed several classical simulations by increasing gradually the temperature. The MD simulations were initialized with a perfect body-center cubic (bcc) lattice structure at a temperature slightly below the melting temperature. The temperature was increased gradually until melting in order to determine the transition temperature by considering the MSD. At each temperature, the thermalization stage lasted 60 000 time steps and the production stage 90 000. Even if superheating is expected to occur, the renormalization of the velocities during the thermalization stage strongly reduces the extent of the phenomenon [36].

Then, in the liquid state, we compared the pair distribution function, $g(r)$, obtained with our model to *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations. For Li, Na, and Rb, $g(r)$ from AIMD results at high pressure were found in the literature [37–39] where the atomic volume or density is indicated, allowing us to perform classical MD simulations at the same density. Concerning K and Cs, there are neither experimental nor *ab initio* studies done at high pressure, which give $g(r)$ or, if they exist, the corresponding densities are not specified. In this context, we performed AIMD simulations



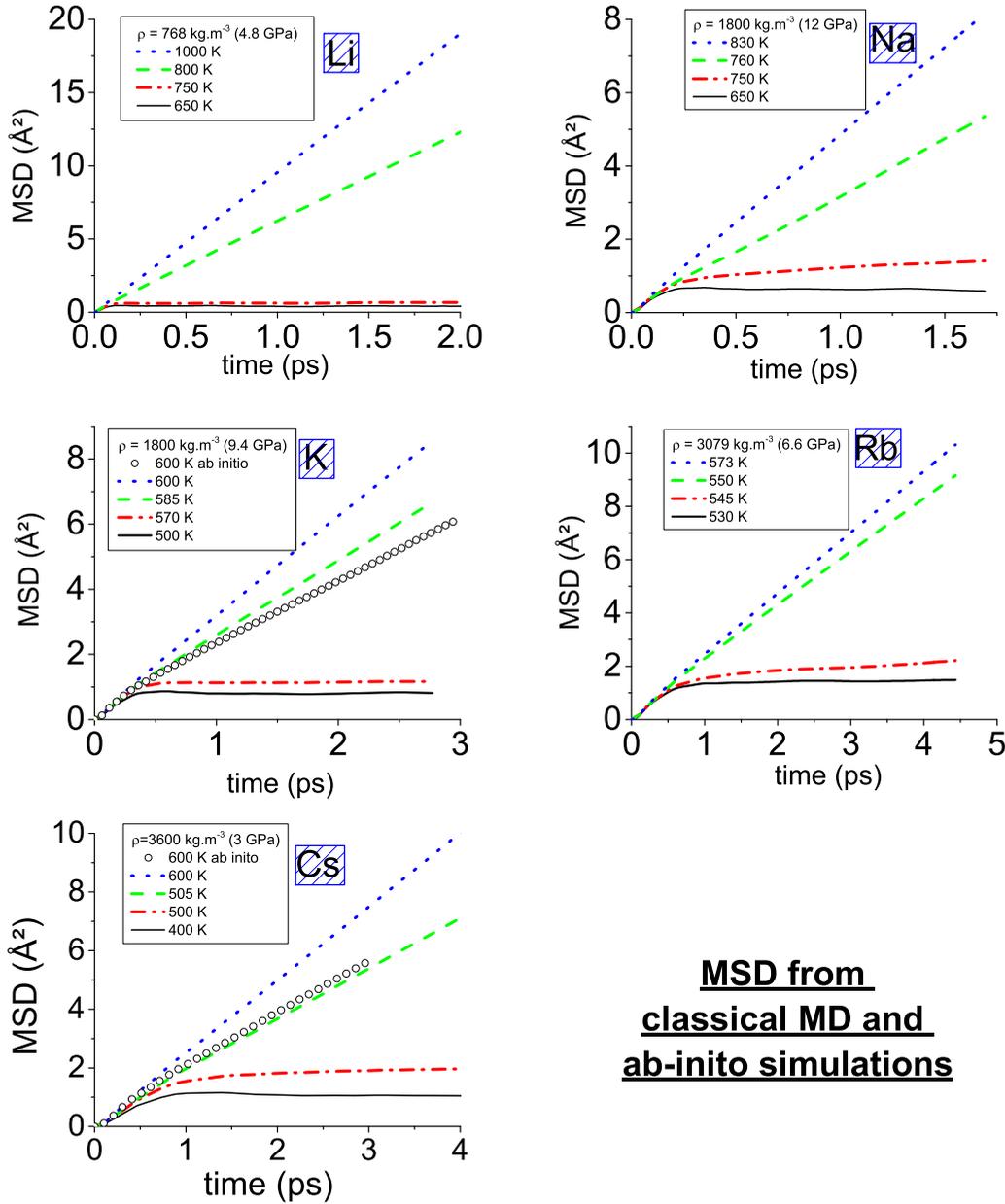
Comparison of $g(r)$ from classical MD with ab-initio simulations

FIG. 2. Validity of Fiolhais potential at high densities. Pair distribution function, $g(r)$, at several temperatures. Classical MD results of $g(r)$ are also compared with AIMD in order to check the reliability of the description of the interactions. Lines correspond to data obtained from classical MD simulations while circles are AIMD results. *Ab initio* simulations are performed in this study for K and Cs, whereas data of Li, Na, and Rb are those of Refs. [37–39]. Red, green, and blue curves of $g(r)$ are shifted 0.5, 1, and 1.5 up compared to the black one, respectively. Pressure values correspond to AIMD simulations.

using VASP code [40] with 300 atoms at a temperature of 600 K for K and Cs in canonical NVT ensemble. After thermalization stage, the production lasted 10 000 time steps 3-fs long in order to compute $g(r)$ and check that the system is liquid. We used projector-augmented-wave (PAW) pseudopotentials [41] treating p and s semi-core states as valence states. Exchange and correlation were described within the generalized gradient approximation (GGA) using the PBE functional [42].

The pair distribution functions, $g(r)$, are plotted in Fig. 2 and the MSD in Fig. 3 along the isochoric line corresponding to density 768, 1800, 1800, 3079, and 3600 kg m⁻³ for

Li, Na, K, Rb, and Cs, respectively. We observe that the effective pair potentials recover the AIMD results of $g(r)$ at temperatures where the metal is liquid. Except a small phase shift in the case of Li, the agreement is excellent between the predictions of both kinds of simulations. We also plot the MSD obtained from our *ab initio* simulations of K and Cs (Fig. 3). The agreement is only qualitative. We recall that self-diffusion coefficient related to the MSD slope is very sensitive to the temperature. Surely, most of the difference can be attributed to the interactions even if differences between the way simulations are performed (statistical ensemble, size, time step, ...) should also be considered.



**MSD from
classical MD and
ab-inito simulations**

FIG. 3. Validity of Fiolhais potential at high densities. For each element, mean-squared displacement are displayed at several temperatures in order to evaluate the melting temperature. Same legend as in Fig. 2 for $g(r)$.

At these densities, we observe melting between [750–800 K], [750–760 K], [570–585 K], [545–550 K], [500–505 K] for Li, Na, K, Rb, and Cs, respectively. To our knowledge, the only available data of density at the melting temperature as a function of pressure are those provided by *ab initio* simulations. Na is well documented (see Ref. [13]), but not the other alkali metals so that performance of our potentials in determining the melting temperature can only be evaluated indirectly. Looking for instance at Cs, the experimental melting curve plateaus at 470 K between 2.25 and 3.05 GPa. At 3600 kg m⁻³ and 600 K, *ab initio* simulations predict that it is liquid at a pressure of 3 GPa. Thus it is reasonable to believe that this density is part of the plateau. At this density, Fiolhais potential estimates the melting temperature between 500 and 505 K. Considering the existence of overheating, we can assert that

the agreement with experimental data is probably good. Such an argument is effective for K, Rb, and Cs, but not for Li. As for Na, it has already been discussed favorably in Ref. [13].

The pressures estimated from AIMD simulations (see Table II) are consistent with the experimental phase diagram data reported above. With density-dependent potentials, the evaluation of pressure has to be performed carefully. Indeed, additional terms appear in its expression due to the existence of the electron gas. To cut the long story short (see Appendix for more details), the energy reads

$$\begin{aligned}
 E &= E_k + U(V) + U(R, V) \\
 &= \frac{3}{2} N k_B T + N u_0(n) + 2\pi N \rho_N \int_0^\infty r^2 u(r, n) g(r) dr, \quad (8)
 \end{aligned}$$

TABLE II. Pressure corresponding to the thermodynamic states at which AIMD simulations are performed. Top part corresponds to classical MD simulations with Fiolhais pseudopotential: P_{id} , P_0 , and P_{i-i} are contributions to the total pressure, P_{Fiol} . Bottom part compares AIMD (P_{AIMD}) and classical MD values obtained from Eq. 9 (P_{Fiol}) and from the stress-tensor (P_{xyz}).

	T (K)	ρ (kg m ⁻³)	P_{id} (GPa)	P_0 (GPa)	P_{i-i} (GPa)	P_{Fiol} (GPa)
Li	1000	768	0.92	-7.60	19.88	13.20
Na	830	1800	0.54	-4.17	16.49	12.86
K	600	1800	0.23	-2.72	10.85	8.36
Rb	573	3079	0.17	-1.93	7.58	5.82
Cs	600	3600	0.13	-1.39	4.91	3.63
	T (K)	ρ (kg m ⁻³)	P_{AIMD} (GPa)	P_{Fiol} (GPa)	P_{xyz} (GPa)	$P_{xyz} + P_0$ (GPa)
Li	1000	768	4.8	13.20	19.98	12.38
Na	830	1800	12	12.86	17.08	12.91
K	600	1800	9.4	8.36	10.86	8.13
Rb	573	3079	6.6	5.82	7.30	5.37
Cs	600	3600	3	3.63	4.87	3.48

where ρ_N and n are the atomic and electronic densities, respectively. In this expression, the term $U(V)$ is due to the electronic gas, as well as the explicit density dependence of the effective pair potential (which is usually omitted). Consequently, the pressure has the following expression:

$$P = \rho_N k_B T + \rho_N n \frac{du_0}{dn} - \frac{2\pi\rho_N^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{\partial u(r,n)}{\partial r} g(r) dr + 2\pi\rho_N^2 \int_0^\infty nr^2 \frac{\partial u(r,n)}{\partial n} g(r) dr. \quad (9)$$

In the right-hand side of this equation, the first term is the ideal pressure P_{id} , the second one is volume-dependent and noted P_0 , while the last two terms correspond to the structure-dependent part which sum is noted P_{i-i} . For consistency, these last terms are evaluated by taking the cutoff radius of the interactions used in MD simulations into account. As can be seen in Table II, except for lithium, the pressure obtained from our description of the interactions is close to the AIMD value. So, we believe that, except for Li, the melting temperature is well predicted by our description of the interactions.

The pressure may also be obtained from the diagonal elements of the stress-tensor. However, as can be seen in Table II, care must be taken as the volume-dependent contribution P_0 must be accounted for. Anyway, this does not prevent us to compute the viscosity from the diagonal terms as the this contribution vanishes when computing difference such as $P_{xx} - P_{yy}$.

Our previous study of sodium had already shown the validity of Fiolhais potential even in the high-density region for this element and we can draw the same conclusion for the other alkali metals. We consider that our interaction description is reliable up to the highest density investigated. At higher densities and pressures, electron localization appears which is not compatible with self-consistent screening. This corresponds to the upper limit of our interaction model. Consequently, the investigated thermodynamic states are all located below the pressure where the structure and physical properties of liquid alkali metals are expected to change, namely, 60 GPa [43] for Na, 19 GPa [27] for K, 12.5 GPa [37] for Rb, and 3.9 GPa [29,44] for Cs. They are represented schematically in Fig. 1. The red line corresponds to the

liquid-gas coexistence. Three isochors were studied (blue lines): at the density of the melting point ρ_m , at a lower density corresponding to $0.75 \rho_m$, and at a higher one equal to $1.5 \rho_m$. The temperature ranges from the liquid-gas coexistence curve at $0.75 \rho_m$ or in other cases from the melting curve, up to 7000 K. For the density dependence, we investigated state points along an isotherm (green line) with density ranging from the liquid-gas coexistence limit up to $2 \rho_m$. To summarize, Fiolhais potential can accurately describe the behavior above the M-NM transition and up to at least 12, 9.4, 6.6, and 3 GPa for Na, K, Rb, and Cs, respectively, and to a lesser extent up to 4.8 GPa for Li.

IV. RESULTS

We turn now to the presentation of our results which we will especially discuss in the scope of the universality issue.

A. Comparison with experimental data

Before discussing the universality of the shear viscosity between alkali metals, we compare our results with experimental data available in the literature in Fig. 4 for each metal. Red circles correspond in each case to the simulations while the color symbols are the measurements. These experimental data were obtained under atmospheric pressure, i.e., close to the liquid-gas coexistence line. Our simulations were performed along this line.

In each case, a shift clearly appears between experimental and simulated data, of the order of 40% for Li (compared to Novikov's data [45]), 18% for Na (Ewing [49]), 25.8% for K (Lemmon [51]), 9% for Rb (Genrikh [54]), and 21.5% for Cs (Tsai [55]). Due to the very low viscosity of alkali metals, these relative differences seem to be rather high, but in fact the difference is only about 4×10^{-5} Pa s for Na, K, Rb, and Cs.

Inaccuracies in the description of the interactions may be one of the reasons for this difference and it could also explain why the melting temperature found for Li is in slightly worse agreement with the experimental one. Nevertheless, it should be recalled that due to chemical reactivity of alkali elements, the viscosity is indirectly measured from the

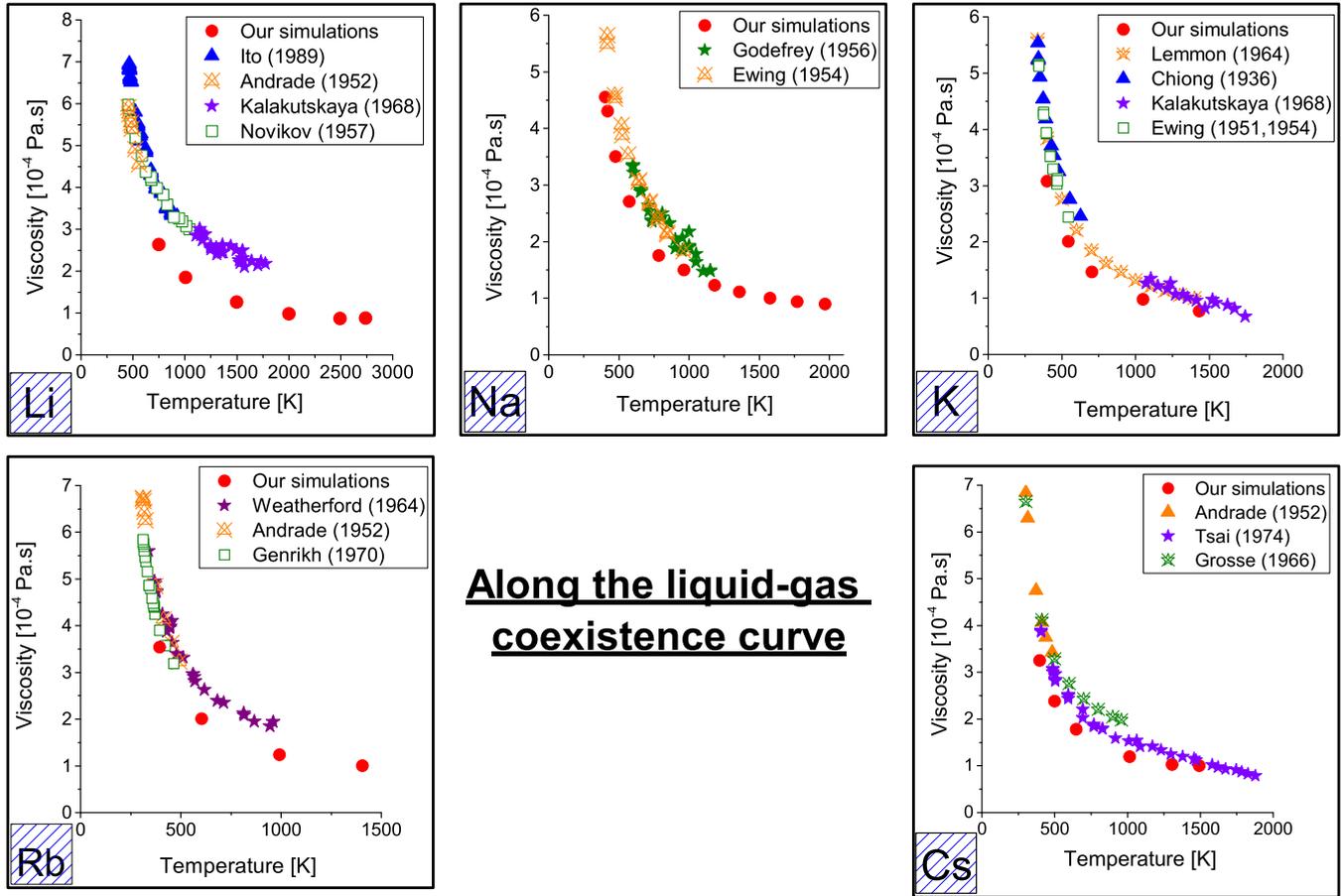


FIG. 4. Viscosity as a function of temperature along the liquid-gas coexistence for Li, Na, K, Rb, and Cs. Comparison between experimental data and our simulation results (red circles). For Li, Novikov [45], Kalakutskaya [46], Andrade [47], and Ito’s [48] data are represented by squares, stars, X-triangles, and triangles, respectively. For Na, X-triangles and stars correspond to Ewing [49] and Godfrey’s data [50]. For K, Lemmon [51], Chiong [52], Kalakutskaya [46], and Ewing’s data [49] are symbolized by X-triangles, triangles, stars, and squares, respectively. For Rb, Weatherford [53], Andrade [47], and Genrikh’s [54] data correspond to stars, X-triangles, and squares. Lastly, measurements for Cs were done by Andrade [47] (triangles), Tsai [55] (stars), and Grosse [56] (X-stars).

damping of the oscillations of a container filled with fluid. These measurements are very delicate and, surprisingly, date back to the 1970’s for the most recent (apart from Ref. [48], to the best of our knowledge). Moreover, some studies showed that the viscosity of liquid metals is very sensitive to metallic impurities [57] or to the presence of air introduced into the atmosphere over the metal (gaseous impurities) [54]. For instance, an oxygen concentration of 0.15 wt.% in Rb leads to an increase of 20% of the viscosity. Except Genrikh *et al.* [54], authors did not take specific measures to purify the metal of gaseous impurities. The occurrence of these impurities, particularly atmospheric oxygen, might have caused part of the difference between our data and those in the literature. Thus it could explain why taking into account the viscosity values of Genrikh, the relative difference is much smaller for Rb contrary to other metals. Consequently, even if the pair potential is certainly the most important source of discrepancies, an updating of the experimental measurements of the viscosity of these metals is clearly needed. However, lithium differs from others and shows a greater discrepancy. As it has already been mentioned above, this difference could be related to its unique electronic structure (no p electron in the core).

On the other hand, notwithstanding the above-mentioned shift, our data nicely reproduce the variation of the viscosity along this line and we believe that they are appropriate to discuss temperature and density dependence of this physical quantity.

B. Qualitative analysis

Similar qualitative behaviors of the viscosity of the different elements is a necessary condition for universality. In panel (a) of Fig. 5, the temperature dependence of the shear viscosity of all alkali metals is studied along three well specified isochoric lines: $0.75 \rho_m$, ρ_m , $1.5 \rho_m$. For densities equal or higher than ρ_m , the same qualitative behavior of the viscosity is found for all elements. As temperature increases, viscosity decreases quickly at lower temperatures, reaches a minimum, and increases slowly in the high-temperature region. In the low-temperature region, near freezing, the viscosity is determined mainly by interaction effects. As the temperature increases, these effects go down and η is determined by the kinetics of pair collisions. The minimum is predicted to occur in the intermediate region. This behavior has been discussed in

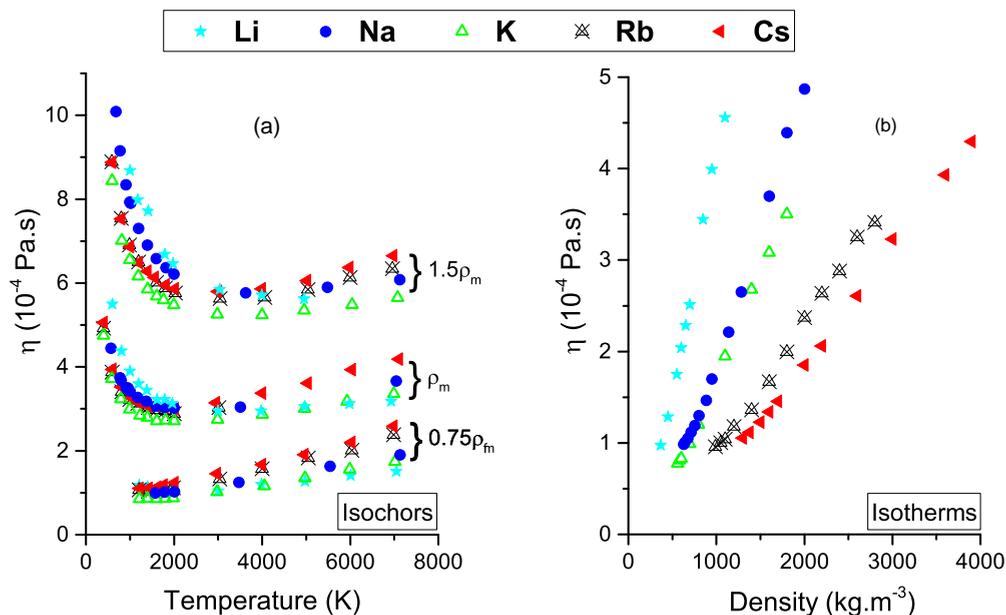


FIG. 5. Viscosity of Li (stars), Na (circles), K (triangles), Rb (X-triangles), and Cs (left-triangles) as a function of temperature along three isochoric lines $0.75 \rho_m$, ρ_m , and $1.5 \rho_m$ (a) and as a function of density along an isotherm $4.3 T_m$ (b). In (a), curves at ρ_m and $1.5 \rho_m$ are shifted 1.5×10^{-4} and 3.5×10^{-4} Pa s up, respectively.

details in our study of Na [13] and already confirmed for K and Cs [14]. It has been shown that the occurrence of a minimum which is first counter-intuitive, is not solely typical of alkali metals since the viscosity behaves in the same way in other systems like rare gas at liquid densities [58]. Experimental and simulation studies on argon have shown this feature. Moreover, Rosenfeld [59] predicted a minimum of the viscosity as a function of temperature on the basis of the entropy scaling. At low densities ($0.75 \rho_m$), we can model this group of isochors by a simple linear law. Indeed, the liquid-gas coexistence line prevents from giving a clear overview of the viscosity behavior at lower temperatures.

In panel (b) of Fig. 5, the density dependence of the shear viscosity of alkali elements is studied along an isotherm corresponding to $4.3 T_m$. For all elements, the viscosity increases with the density, due to the increase of atomic interaction effects. In the high-density region, the behavior of the viscosity is linear while viscosity values are not accessible at lower densities due to the liquid-gas coexistence line.

For both kinds of dependence, the same behavior was recovered for each alkali elements. This raises the question of whether a universality exists both for the temperature and for the density dependence on a quantitative level.

C. Universality of the shear viscosity

In order to establish the universality of the viscosity among the alkali metals, we need to define reduced quantities and check if they quantitatively obey the same law. One possible procedure could consist in plotting pair potentials in proper reduced units to state their scalable shapes; then define reduced length and energy units in order to reduce the viscosity. This is what we have done in a former study about self-diffusion coefficient [11]. However, this would only be relevant for people using pair potentials. We prefer to consider more

general features that are also meaningful to experimentalists, as well as in the framework of *ab initio* simulations. Thus the proposed relations will be relevant in all these contexts.

Two possible choices can be used to reduce the data: the melting point (T_m, ρ_m) or the critical point (T_c, ρ_c). The viscosity values corresponding to both particular points are summarized for the five alkali metals in Table III.

1. Reduced viscosity

In panel (a) of Fig. 6, the shear viscosity is shown as a function of temperature as obtained in our simulations for Li, Na, K, Rb, and Cs, along the liquid-gas coexistence line. Reduced by the appropriate parameter, i.e., the melting point, we see that there is no doubt about the universality of viscosity of alkali along the coexistence curve. If the viscosity is reduced by the critical point then the curves do not start at the same value of T_m/T_c , given that the ratio is different according to the metals.

In panel (b) of Fig. 6, isotherms are drawn corresponding to $4.3 T_m$ and reduced by the melting point for Li, Na, K, Rb, and Cs. Once again, an obvious universal behavior of viscosity arises along reduced isotherms up to $1.6 \rho_m$. From this density,

TABLE III. Experimental values of the shear viscosity at the melting point for Li [48], Na [52], K [51], Rb (as cited in Ref. [60]), and Cs [47]; estimated values at the critical point from Ref. [17].

	η_m (10^{-4} Pa s)	η_c (10^{-4} Pa s)
Li	6.96	0.62
Na	7.20	0.58
K	5.60	0.49
Rb	6.44	0.62
Cs	6.80	0.64

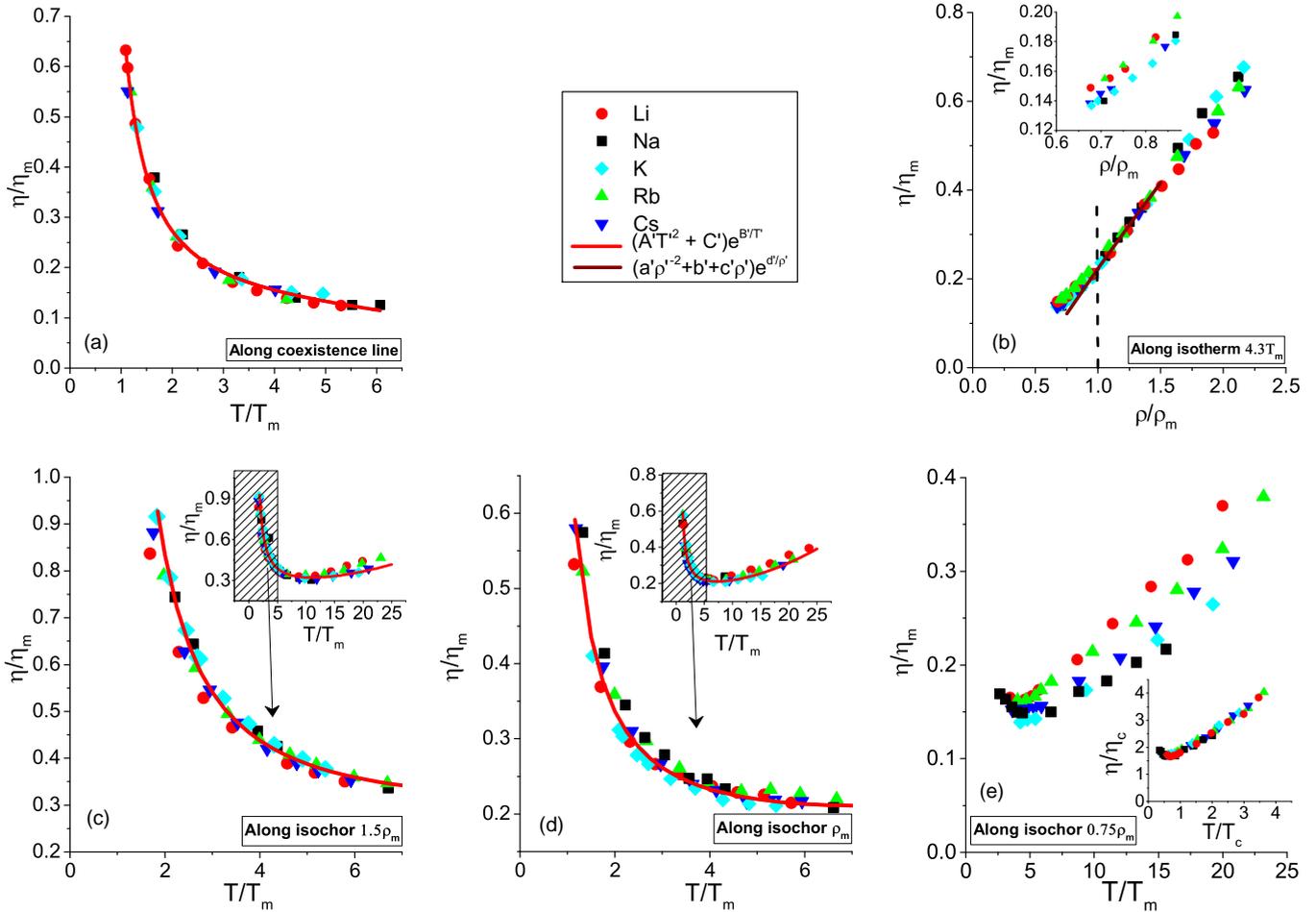


FIG. 6. Reduced viscosity of Li, Na, K, Rb, and Cs. (a), (b), (c), (d), and (e) represent the viscosity values reduced by the melting point along the coexistence line, isotherm $4.3 T_m$, and isochors $1.5 \rho_m$, ρ_m , and $0.75 \rho_m$, respectively. The viscosity values of Li, Na, K, Rb, and Cs, are represented by black squares, sky blue diamonds, blue down-triangles, red circles, and green triangles, respectively. Inset in (b) corresponds to an enlargement of the low-density range, while in (c) and (d), they show the curves over the full temperature range; in (e), it displays the data reduced by the critical point. Solid lines are fit as explained in the text.

the isotherms seem to split into two groups. The lightest metals, lithium, and sodium, tend to separate from the heaviest ones. Even if the phase diagrams of elements are qualitatively the same, they are quantitatively very different at high density. Thus it is not surprising that the splitting occurs in this density range. At ordinary densities, the band structure of alkali metals is free-electron like, but at higher densities their electronic structures depart from this behavior due to the core electrons which start to overlap [61]; this implies changes in the valence electron configuration that may not occur at the same relative pressure/density. The highest densities at which we work are lower than the densities where these electronic transitions occur. Nevertheless, viscosity behavior under pressure could be sensitive to germs of these modifications. Moreover, an s - d transition occurs for heavy metals while it is a s - p transition for Li and Na [1]. The two kinds of transitions could also be the origin of the separation between light and heavy metals.

Below ρ_m , a splitting is also recovered [see inset of panel (b)]. Its origin could be explained by the fact that, near to the M-NM transition, there are changes in the electronic distribution and the viscosity reflects it. However, the splitting into two groups in this density region is only about 7%. So, the

discussion about the universal feature of the viscosity remains relevant.

In panels (c) and (d) of Fig. 6, the simulated viscosity is represented along two well-defined isochors: at the melting density, ρ_m , and at a higher density, $1.5 \rho_m$. For both, the viscosity was calculated for Li, Na, K, Rb and Cs, up to 7000 K. First, it appears that the best way to reduce these data is to draw them as a function of the melting point. We observe that all alkali elements exhibit a clear universality along both isochoric lines, but only within a specific temperature range. Indeed, up to $7 T_m$, the behavior of the viscosity is quantitatively the same whatever the metal considered. As cited above, it is mainly the interaction effects which dominate in this range. In the study of Wax *et al.* [10], atomic interactions of alkali metals were calculated using Fiolhais potential and a universal behavior of the diffusion properties was also found near the melting point. Here, the same is observed for viscosity at ρ_m , but also at $1.5 \rho_m$.

In the low-temperature range, the potential part prevails over the kinetic one. Looking at the shape of the potential $u(r)$ for the alkali metals (Fig. 7), it could be objected that this is a consequence of the use of the same expression for the

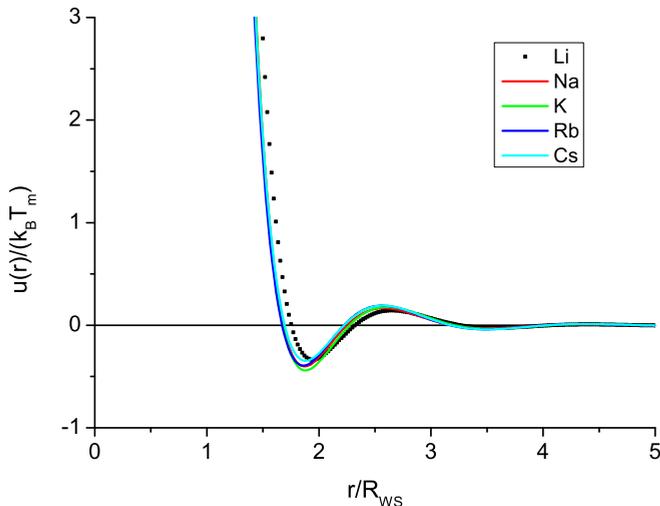


FIG. 7. Effective pair potentials in reduced units at the melting point under ambient pressure; T_m and R_{WS} are the corresponding melting temperature and Wigner-Seitz radius.

pseudopotential, namely that proposed by Fiolhais. Knowing this universal behavior of the interactions of alkali metals, it would not be surprising to recover a universal behavior of the viscosity in this density range. In other words, one may think that the viscosity is universal because the shape of the potential is universal due to the use of the same pseudopotential for all alkali metals. However, in the work of Wax *et al.* [62], Fiolhais pseudopotential has been used to calculate the effective interactions, $u(r)$, of alkaline-earth metals. It has been shown that this potential describes accurately the interactions in these metals, but it appears that there does not exist a universal behavior of $u(r)$. So, Fiolhais potential is not the cause of the scalability of the effective pair interactions (and of the universality of the viscosity) which is a feature of alkali metals. This scalability already mentioned for Fiolhais potential in Ref. [11] was also observed by Balucani *et al.* [8] with Price's pseudopotential.

In contrast, at higher temperatures, the ratio is reversed and the interactions effect becomes negligible compared to the thermal excitation. Given that the kinetic part depends of the particle mass, it explains the small difference of viscosity behaviors at high temperatures between the metals.

Along isochor $0.75 \rho_m$ [panel (e)], the universal behavior is not quantitatively recovered. This can be attributed to differences in the density and temperature ratios between melting and critical points among the five alkali metals. As a first consequence, in the low-temperature region, the viscosity of the elements seem to follow qualitatively the same behavior but do not coincide. Indeed, as Li has the highest ratio between critical and melting temperatures, this leads to consider lower T/T_m values than for the others. Moreover, the coexistence curves of alkali metals are extremely asymmetric compared to those of rare gases, for instance. This could be due to the “principle of corresponding states” [63], which is not respected in the alkali group since the type of bonding are not similar in the liquid or vapor states. Near the M-NM transition, most of the electrons are attached to their parent atoms, occupying spatially localized atomic orbitals [64].

TABLE IV. Universal parameters of Eq. (10).

	A	B	C
α'	1.814×10^{-4}	-1.900	9.111×10^{-3}
β'	1.633×10^{-4}	3.474	0.143

So, the nature of the electronic interactions between atoms changes with the decrease of the density and the increase of the temperature (along the coexistence curve). Again, the different ratio between critical and melting densities implies that for densities quite low when compared with ρ_m , the M-NM transition may be at a more or less advanced stage, depending on the metal.

Reducing the data with the critical point [inset of panel (e)] leads to a better agreement. However, this may be fortuitous, first because the viscosity at the critical point is only estimated, so that uncertainty about these values is high. Second, the critical points may not be accurately located, specifically for Li where it is the highest among alkali metals. The accuracy of measurements is severely limited by the highly reactive nature at high temperatures, but also by the control and measurement of temperature in any high-temperature experiment. The measure of the temperature becomes particularly difficult close to the critical point due to the presence of spurious effects caused by the temperature gradients [65]. Anyway, in any other situation, reducing data by the critical point leads to results worse than by the melting point.

Consequently, the viscosity has a quantitative universal behavior over a wide range of temperature (up to $7 T_m$), of density (up to $1.6 \rho_m$). However, it seems not be the case at low densities (lower than $\simeq 0.85 \rho_m$), mainly because of the different ratios between critical and melting points which do not permit to accurately define corresponding states between alkali metals.

2. Universal expression

As we mentioned before, by universality, we mean that it is possible to define a set of reduced (universal) variables which allow to obtain quantitatively the behavior of the viscosity for any alkali metal in any thermodynamic state. Given the difficulty to measure experimentally the viscosity, this possibility would be helpful as it would allow to evaluate the viscosity of a metal from the data of another one. This should of course also be possible from simulation results.

Considering Eq. (2), which explicitly accounts for temperature and density, and reducing it with respect to the melting point, i.e., introducing the reduced quantities $\eta' = \frac{\eta}{\eta_m}$, $T' = \frac{T}{T_m}$, and $\rho' = \frac{\rho}{\rho_m}$, we obtain

$$\eta'(\rho', T') = \left[\left(\frac{\alpha'_A}{\rho'^2} + \beta'_A \right) T'^2 + (\alpha'_C + \beta'_C \rho') \right] e^{\frac{\alpha'_B}{\rho'^2} + \beta'_B} / T'. \quad (10)$$

In this expression, $\alpha'_A = (\alpha_A T_m^2) / (\rho_m^2 \eta_m)$, $\beta'_A = (\beta_A T_m^2) / \eta_m$, $\alpha'_B = \alpha_B / (\rho_m^2 T_m)$, $\beta'_B = \beta_B / T_m$, $\alpha'_C = \alpha_C / \eta_m$, and $\beta'_C = (\beta_C \rho_m) / \eta_m$ are universal parameters valid for any alkali metal, of which values are deduced from our study of sodium [13] and summarized in Table IV.

TABLE V. Values of fit parameters. A' , B' , and C' are parameters from Eq. (11), while a' , b' , c' , and d' stem from Eq. (12). Except in the case of the coexistence curve where the parameters were obtained by fitting simultaneously the reduced data of the five alkali metals, the values are obtained from a' and b' of Table IV.

	a'	b'	c'	d'
isotherm $4.3 T_m$	7.51×10^{-3}	0.0272	0.319	-0.441
	A'	B'	C'	-
coexistence	-5.72×10^{-4}	1.98	0.104	-
isochor ρ_m	3.45×10^{-4}	1.57	0.152	-
isochor $1.5 \rho_m$	2.43×10^{-4}	2.63	0.223	-

For states where the viscosity is obtained as a function of temperature, i.e., along isochoric lines, the data set can be fitted by a reduced version of Eq. (1). This equation becomes

$$\eta'(T') = (A'T'^2 + C')e^{B'/T'} \quad (11)$$

with $A' = \frac{AT_m^2}{\eta_m}$, $B' = \frac{B}{T_m}$, and $C' = \frac{C}{\eta_m}$, being universal parameters (i.e., independent of the metal) although functions of the reduced density ρ' . Moreover, this expression also works remarkably well along the coexistence line. In this case, A' , B' , and C' are independent of the density.

For state points along an isotherm, a reduced version of Eq. (3) can be used

$$\eta'(\rho') = (a'\rho'^{-2} + b' + c'\rho')e^{d'/\rho'^2}, \quad (12)$$

where $a' = \frac{a}{\rho_m^2 \eta_m}$, $b' = \frac{b}{\eta_m}$, $c' = \frac{c\rho_m}{\eta_m}$, and $d' = \frac{d}{\rho_m^2}$, are universal parameters depending only on the temperature.

The values of the parameters for all fitted curves drawn as solid lines in each panel of Fig. 6 are specified in Table V. First, along the liquid-gas coexistence curve, it is possible to find the reduced viscosity value with an uncertainty of 10% for any alkali element. This is very satisfactory given the accuracy with which this property can be measured which is at least of the same order. Second, considering the isochoric lines ρ_m and $1.5 \rho_m$ in panels (c) and (d), we obtain a reduced viscosity value with an uncertainty less than 10% in both cases for temperatures up to $7 T_m$. This corresponds to very high temperatures (higher than 2 500 K), difficult to achieve in the case of viscosity measurements of alkali metals. Anyway, between 7 and $25 T_m$, the agreement remains very satisfactory. Lastly, given that the viscosity behavior along the isotherm is universal between ρ_m and $1.6 \rho_m$, it is possible to determine the reduced viscosity within this range with 5% uncertainty. Concerning the isochor at $0.75 \rho_m$, the great disparity of curves of the five alkali metals does not permit to fit them with a single curve.

So, with the universal parameters obtained from Eqs. (10), (11), or (12), we get a reduced viscosity which permits to recover the viscosity value of any alkali metal along the fitted thermodynamics states. Conversely, if the viscosity of one alkali metal is known in a given thermodynamic state, it is possible to calculate the reduced viscosity, and consequently to estimate the viscosity of any other alkali metal in a corresponding thermodynamic state. In our previous work [14], we studied the viscosity of Na in greater details, investigating many more thermodynamic states than in the

present study, and from which we obtained the universal parameters of Table IV. Thus, knowing the respective values of η_m , ρ_m , and T_m of rubidium, for instance, we can calculate that, at $(1.3\rho_m; 5T_m) = (1897 \text{ kg m}^{-3}, 1750 \text{ K})$, its viscosity is about $2.08 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$, consistent with Fig. 5. Using the present study, the viscosity value of any alkali metal can be estimated in the range between T_m and $20 T_m$, and between ρ_m and $2\rho_m$.

In our previous study, we also investigate the validity of Stokes-Einstein relation

$$D = \frac{k_B T}{C\pi\eta R}, \quad (13)$$

where D is the self-diffusion coefficient. We concluded that this relation is valid in the case of sodium over the investigated states, provided $C = 3.6$ and R identifies with Wigner-Seitz radius, which is proportional to $\rho^{-1/3}$. The universality of the self-diffusion coefficient has already been questioned at ambient pressure [10,11,66] and our study extends this topic to high pressures. If we consider for instance the reduced thermodynamic state $(1.5\rho_m; 4 T_m)$, corresponding to $(778.5 \text{ kg m}^{-3}; 1790 \text{ K})$ and $(2752.5 \text{ kg m}^{-3}; 1200 \text{ K})$ for Li and Cs, respectively, we can estimate from Eq. (10) the viscosity value for these two metals (3.05×10^{-4} and $2.99 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$, respectively). Using Eq. (13), we obtain estimates of the self-diffusion coefficient for this thermodynamic state ($D_{SE}^{\text{Li}} = 4.69 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_{SE}^{\text{Cs}} = 1.83 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), in very good agreement with the values obtained directly from our simulations using the MSD after correcting for finite size effects (namely, $D_{MD}^{\text{Li}} = 4.76 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_{MD}^{\text{Cs}} = 1.76 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

V. CONCLUSION

We studied the universality of shear viscosity of alkali metals by equilibrium molecular dynamics simulations over a wide range of density, including the very high-density region. To investigate this part of the phase diagram, it was required to check the reliability of the interactions and Fiolhais potential has shown its validity up to 12, 9.4, 6.6, and 3 GPa for Na, K, Rb, and Cs, respectively, and to a lesser extent up to 4.8 GPa for Li. A comparison between experimental and simulated shear viscosity was done and the agreement is very good. Even if part of the discrepancies may arise from the interionic potential, an updating of the experimental data is needed. Indeed, the study of Genrikh [54], which is the most recent on viscosity, has shown that part of the difference is certainly due to gaseous impurities contained in the sample during measurements.

The same qualitative behavior of the viscosity was found for all alkali. Along isochoric lines, viscosity presents a clear minimum as temperature increases, except at the lowest densities investigated. Along isotherms, it monotonically increases with the density. A universal behavior was found along the liquid-gas coexistence curve, but also along the isochors corresponding to ρ_m and $1.5 \rho_m$ up to a temperature of $7 T_m$. Concerning isochors in the low-density region of the phase diagram, it seems difficult to unify the viscosity behavior of the different alkali elements. The different temperature and density ratios between melting and critical points may be responsible for these differences.

Thanks to Eqs. (10), (11), or (12), a reduced viscosity is obtained which permits to deduce the viscosity of any alkali elements along any isotherm or isochor, or at any thermodynamic state in this region of the phase diagram. Along an isotherm, for densities greater than $0.85 \rho_m$, the viscosity appears to be a universal property up to a density corresponding to $1.5 \rho_m$, density at which the electronic structure of alkali metals begins to change. Among the five alkali metals, lithium does not follow so accurately the universal behavior. This surely has to be related to its unique electronic structure, but anyway, differences remain small.

Finally, as many other physical properties, viscosity has a universal behavior over a wide range of the phase diagram. This is particularly useful since, as we explained, the knowledge of a given property for one of the alkali element allows to estimate the same property in corresponding thermodynamic states for all the others. This possibility should also apply to self-diffusion coefficient.

ACKNOWLEDGMENTS

The PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) is greatly acknowledged for providing us with computer time. We are grateful to T. Bryk for sending us his *ab initio* data.

APPENDIX

In this section, as well as in the article, Hartree atomic units are used ($m_{e^-} = e = \hbar = a_0 = 2 \text{ Ryd} = 1$). Some cited references using Rydberg atomic units ($2m_{e^-} = e^2/2 = \hbar = a_0 = 1 \text{ Ryd} = 1$), corresponding original expressions have been converted. Let us denote $\rho_N = N/V$ and $n = ZN/V = Z\rho_N$, the atomic and electronic densities, respectively. The electronic sphere radius, r_s , can be obtained from $4\pi r_s^3/3 = 1/n$.

Due to the electron gas, expressions of thermodynamic quantities such as energy or pressure in metals are different than in Lennard-Jones fluids for instance. At the second-order of perturbation in the framework of screened pseudopotential formalism, the total energy reads

$$\begin{aligned} E &= E_k + U(V) + U(R, V) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + N u_0(n) + 2\pi N \rho_N \int_0^\infty r^2 u(r, n) g(r) dr. \end{aligned} \quad (\text{A1})$$

The first term is the kinetic energy of ions. The potential energy splits into two contributions. The first one is a nonstructural density-dependent term stemming from the electron gas, while

the second one is structure- and density-dependent. According to Jakse and Bretonnet [67] and Hasegawa [68],

$$u_0(n) = E_{\text{eg}} - \frac{B_{\text{eg}}}{2\rho_N} + \phi(r=0), \quad (\text{A2})$$

where

$$E_{\text{eg}} = \frac{Z}{2} \left[\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.031 \ln(r_s) - 0.115 \right] \quad (\text{A3})$$

is the energy of the electron gas that can be estimated using Nozières and Pines [69] formula. The electron gas bulk modulus B_{eg} reads [70,71]

$$B_{\text{eg}} = 4\pi n^2 \left[\frac{\pi}{4k_F} - \frac{\gamma_0(r_s)}{k_F^2} \right], \quad (\text{A4})$$

where k_F is the Fermi wave vector and γ_0 is defined as

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_0 \frac{q^2}{k_F^2}. \quad (\text{A5})$$

Finally,

$$\phi(r=0) = -\frac{Z^2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) dq, \quad (\text{A6})$$

where $F_N(q)$ is defined in Eq. (7). All these expressions are consistent with the relations given in Ref. [62].

Turning to the pressure [72], it reads, for local pseudopotentials [68]:

$$P = P_{id} + P_0 + P_{i-i} = \rho_N k_B T + \rho_{NN} \frac{du_0}{dn} + P_{i-i}. \quad (\text{A7})$$

The structural term is $P_{i-i} = P'_{i-i} + P''_{i-i}$ with

$$P'_{i-i} = -\frac{2\pi\rho_N^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{\partial u(r, n)}{\partial r} g(r) dr \quad (\text{A8})$$

and

$$P''_{i-i} = 2\pi\rho_N^2 \int_0^\infty nr^2 \frac{\partial u(r, n)}{\partial n} g(r) dr. \quad (\text{A9})$$

The volume-dependent term $\rho_{NN} \frac{du_0}{dn}$ can be computed by numerically differentiating u_0 . As for $(\rho_N k_B T + P'_{i-i})$, it also corresponds to the diagonal terms of the stress tensor.

Finally, it should be pointed out that due to the linear screening approximation and to the perturbation method, terms are lacking in the expression of the pressure. Therefore the evaluation of pressure is only approximate within the framework of these kinds of effective potentials.

[1] V. F. Degtyareva, *Solid State Sci.* **36**, 62 (2014).
 [2] E. Mc Bride, Ph.D. Thesis, University of Edinburgh, 2013.
 [3] Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle, and V. Prakapenka, *Nature (London)* **458**, 182 (2009).
 [4] T. Abram and S. Lon, *Energy Policy* **36**, 4323 (2008).
 [5] M. M. Adams, D. R. Stone, D. S. Zimmerman, and D. P. Lathrop, *Prog. Earth Planet. Sci.* **2**, 29 (2015).

[6] Y. Kono, C. Kenney-Benson, Y. Shibazaki, C. Park, G. Shen, and Y. Wang, *Phys. Earth Planet. Inter.* **241**, 57 (2015).
 [7] N. Matsuda, H. Mori, K. Hoshino, and M. Watabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 827 (1991).
 [8] U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, *Phys. Rev. A* **46**, 2159 (1992).
 [9] U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, *Phys. Rev. B* **47**, 3011 (1993).

- [10] J.-F. Wax, R. Albaki, and J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **65**, 014301 (2001).
- [11] J.-F. Wax, R. Albaki, and J.-L. Bretonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **312-314**, 187 (2002).
- [12] G. Kaptay, *Z. Metallkd.* **96**, 24 (2005).
- [13] N. Meyer, H. Xu, and J.-F. Wax, *Phys. Rev. B* **93**, 214203 (2016).
- [14] N. Meyer, H. Xu, and J.-F. Wax, *EPJ Web Conf.* **151**, 04001 (2017).
- [15] C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, J. M. MacLaren, and M. Brajczewska, *Phys. Rev. B* **51**, 14001 (1995); **53**, 13193(E) (1996).
- [16] R. G. Chapman and N. H. March, *Phys. Chem. Liq.* **16**, 77 (1986).
- [17] R. W. Ohse, *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals* (Blackwell, Oxford, 1985).
- [18] R. Winter, W. C. Pilgrim, and F. Hensel, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, A245 (1994).
- [19] I. I. Naumov, R. J. Hemley, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, *J. Chem. Phys.* **143**, 064702 (2015).
- [20] C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. I. McMahon, M. Hanfland, S. Evans, M. Guthrie, S. V. Sinogeikin, and H.-K. Mao, *Nat. Phys.* **7**(3), 211 (2011).
- [21] Anne Marie J. Schaeffer, W. B. Talmadge, S. R. Temple, and S. Deemyad, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 185702 (2012).
- [22] Y. Feng, J. Chen, D. Alf, X. Li, and E. Wang, *J. Chem. Phys.* **142**, 064506 (2015).
- [23] E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R. J. Hemley, and H.-K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 185502 (2005).
- [24] M. Marques, M. I. McMahon, E. Gregoryanz, M. Hanfland, C. L. Guillaume, C. J. Pickard, G. J. Ackland, and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 095502 (2011).
- [25] J. B. Neaton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2830 (2001).
- [26] M. Hanfland, I. Loa, and K. Syassen, *Phys. Rev. B* **65**, 184109 (2002).
- [27] O. Narygina, E. E. McBride, G. W. Stinton, and M. I. McMahon, *Phys. Rev. B* **84**, 054111 (2011).
- [28] R. Boehler and C.-S. Zha, *Physica B+C* **139**, 233 (1986).
- [29] S. Falconi, L. F. Lundegaard, C. Hejny, and M. I. McMahon, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 125507 (2005).
- [30] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [31] J.-F. Wax and N. Jakse, *Phys. Rev. B* **75**, 024204 (2007).
- [32] J.-F. Wax, *Physica B (Amsterdam)* **403**, 4241 (2008).
- [33] J.-F. Wax and T. Bryk, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 325104 (2013).
- [34] M. Ross, L. H. Yang, and W.-C. Pilgrim, *Phys. Rev. B* **74**, 212302 (2006).
- [35] Y. Ma, A. R. Oganov, and Y. Xie, *Phys. Rev. B* **78**, 014102 (2008).
- [36] A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **73**, 012201 (2006).
- [37] T. Bryk, S. De Panfilis, F. A. Gorelli, E. Gregoryanz, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno, and A. P. Seitsonen, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 077801 (2013).
- [38] T. Bryk, I. Klepets, G. Ruocco, T. Scopigno, and A. P. Seitsonen, *Phys. Rev. B* **90**, 014202 (2014).
- [39] A. Yamane, F. Shimojo, and K. Hoshino, *J. Phys. Conf. Ser.* **98**, 012024 (2008).
- [40] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [41] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [42] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [43] J.-Y. Raty, E. Schwegler, and S. A. Bonev, *Nature (London)* **27**, 448 (2007).
- [44] F. F. Voronov, O. V. Stal'gorova, and E. L. Gromnitskaya, *J. Exp. Theor. Phys.* **95**, 77 (2002).
- [45] I. I. Novikov, A. N. Soloviev, E. M. Khabaknasheva, A. V. Gruzdev, A. I. Pridantzev, and M. Y. Vasenina, *J. Nucl. Energy II* **4**, 387 (1957).
- [46] N. A. Kalakutskaya, *Teplofiz. Vys. Temp.* **6**, 455 (1968).
- [47] E. N. Andrade and E. R. Dobbs, *Proc. R. Soc. London A* **1104**, 12 (1952).
- [48] Y. Ito, K. Minami, and A. Nagashima, *Int. J. Thermophys.* **10**, 173 (1989).
- [49] C. T. Ewing, J. A. Grand, and R. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **58**, 1086 (1954).
- [50] G. W. Thomson and E. Garelis, in *Physical and Thermodynamic Properties of Sodium*, ACS Monograph Series No. 133 (Reinhold, 1956), p. 12.
- [51] A. W. Lemmon, H. W. Deem, E. H. Hall, and J. F. Walling, ORNL report **3605**, (1964).
- [52] Y. S. Chiong, *Proc. R. Soc. London A* **157**, 264 (1936).
- [53] W. D. Weatherford, R. K. Johnston, and M. L. Valtierra, *J. Chem. Eng. Data* **9**, 520 (1964).
- [54] V. N. Genrikh and A. B. Kaplun, *Investigations of Thermophysical Properties of Substances, Novosibirsk, Nauka* **5** (1970).
- [55] H. C. Tsai and D. R. Olander, *High Temp. Sci.* **6**, 142 (1974).
- [56] A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 795 (1966).
- [57] A. Kasama, I. Takamishi, and Z. I. Morita, *Trans. JIM* **16**, 527 (1975).
- [58] K. Meier, A. Laesecke, and S. Kabelac, *J. Chem. Phys.* **121**, 3671 (2004).
- [59] Y. Rosenfeld, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5415 (1999).
- [60] P. T. Cummings and G. P. Morriss, *J. Phys. F* **17**, 593 (1987).
- [61] J. B. Neaton and N. W. Ashcroft, *Nature (London)* **400**, 141 (1999).
- [62] J.-F. Wax, R. Albaki, and J.-L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **62**, 14818 (2000).
- [63] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- [64] F. Hensel, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, SA33 (1990).
- [65] F. Hensel and H. Uchtmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 1 (1989).
- [66] G. Kaptay, *Int. J. Mater. Res.* **99**, 14 (2008).
- [67] N. Jakse and J.-L. Bretonnet, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3803 (1993).
- [68] M. Hasegawa and M. Watabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 14 (1972).
- [69] D. Pines and P. Nozières, *Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).
- [70] A. A. Kugler, *J. Stat. Phys.* **12**, 35 (1975).
- [71] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017 (1982).
- [72] P. Ascarelli and R. J. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 385 (1968).

Abstract

This work is devoted to the study of the shear viscosity by numerical simulation of equilibrium classical molecular dynamics with a particular attention to the influence of high pressures on this property. From trajectories generated by these simulations and using the Green-Kubo formula, the viscosity is obtained. A broad range of systems has been studied, covering from pure atomic fluids to a molecular liquid, as well as binary mixtures.

First, we focused on alkali metals. The main outcome of this study is that the viscosity of these metals has a universal behavior over a wide range of phase diagram. Furthermore, over this interval, the universal relation that we have proposed permits the prediction of the viscosity value of any elements with an uncertainty lower than 10%. The validity of the Stokes-Einstein relation, connecting the self-diffusion coefficient and the viscosity, has also been verified.

Then, a systematic study has been carried out on model mixtures of Lennard-Jones fluids to test the influence of interaction parameters on the viscosity behavior. A theoretical estimation based on the effective one-component fluid model has been proposed. Moreover, the Stokes-Einstein relation has been successfully extended to mixtures. These observations have been compared with two real alloys : K-Cs and Li-Bi.

Lastly, a preliminary study on water has been undertaken by modeling the interactions with two models : SPC/E, non-polarizable and BK3, polarizable. The effect of the introduction of the polarizability on the viscosity has been studied. The validity of Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye, involving the rotation of the molecule, has been evaluated under very high pressure.

Keywords: Viscosity, numerical simulation, molecular dynamics, ambient conditions, extreme conditions, alkali metals, alloys, water, binary models fluids.

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de la viscosité de cisaillement par simulation numérique de dynamique moléculaire classique à l'équilibre avec une attention particulière à l'influence des hautes pressions sur cette propriété. La viscosité est obtenue à partir des trajectoires générées par ces simulations et en appliquant la formule de Green-Kubo. Un large panel de systèmes a été étudié, allant de fluides atomiques purs à un liquide moléculaire, en passant par des mélanges binaires.

En premier lieu, nous nous sommes focalisés sur les métaux alcalins. La conclusion majeure de cette étude est que la viscosité des alcalins a un comportement universel sur une large plage du diagramme de phases. Par ailleurs, sur cet intervalle, la relation universelle que nous avons proposée permet de prédire la valeur de la viscosité de n'importe quel élément avec une incertitude inférieure à 10%. La validité de la relation de Stokes-Einstein, reliant le coefficient d'autodiffusion à la viscosité, a également été vérifiée.

Une étude systématique a ensuite été menée sur des mélanges modèles de type Lennard-Jones afin de tester l'influence des paramètres d'interaction sur le comportement de la viscosité. Une estimation théorique basée sur le modèle de fluide effectif pur a été proposée. D'autre part, la relation de Stokes-Einstein a été étendue aux mélanges avec succès. Ces observations ont été confrontées aux cas de deux alliages réels : K-Cs et Li-Bi.

Pour finir, une étude préliminaire a été entreprise sur l'eau en modélisant les interactions par deux potentiels : SPC/E, non polarisable, et BK3, polarisable. L'effet de l'introduction de la polarisabilité sur le calcul de la viscosité a été étudié. La validité des relations de Stokes-Einstein et de Stokes-Einstein-Debye, faisant intervenir la rotation de la molécule, a été évaluée à très haute pression.

Mots-clés: Viscosité, simulation numérique, dynamique moléculaire, conditions ambiantes, conditions extrêmes, alcalins, alliages, eau, fluides modèles.