UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : **physique**

Présentée par

El Bahloul EL MENDOUB

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ

ETUDE THEORIQUE DU DIAGRAMME DE PHASES LIQUIDE-VAPEUR PAR LES EQUATIONS INTEGRALES : APPLICATION AUX FLUIDES MODELES

Soutenue le 27 octobre 2008 devant le jury composé de :

Pr. AMOKRANE Saïd (LPLMC - Université PARIS 12)	Rapporteur
Dr. BEN ABDELLAH Abdellatif (UFR - Université de TETOUAN)	Examinateur
Dr. CHARPENTIER Isabelle (LPMM –UMR 7554)	Examinateur
Pr. JAKSE Noël (ENSEEG – INP GRENOBLE)	Co-directeur de thèse
Pr. KAHL Gerhard (CMS - Technische Universität VIENNE)	Rapporteur
Dr. WAX Jean-François (LPMD - Université Paul Verlaine – METZ)	Co-directeur de thèse
Pr. XU Hong (LPMD - Université Paul Verlaine – METZ)	Examinateur



AVERTISSEMENT

Cette thèse est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et disponible à l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Elle est soumise à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation, de référencement dans la rédaction de tous vos documents.
D'autre part, toutes contrefaçons, plagiats, reproductions illicites entraînent une poursuite pénale.
Enfin, l'autorisaton de diffusion a été accordée jusqu' à nouvel ordre.

- Contact SCD Metz : daniel.michel@scd.univ-metz.fr

Ecrire au doctorant:

Code de la Proriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Proriété 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

A la mémoire de mon père

Résumé

Dans ce travail, nous avons déterminé le diagramme de phases liquide-vapeur par la méthode des équations intégrales pour des modèles d'interactions représentant non seulement des liquides simples, mais aussi des liquides complexes grâce au concept de " gros grains ". Notre choix s'est porté sur une nouvelle formulation de l'équation intégrale de Sarkisov qui a une bonne cohérence thermodynamique sans paramètre ajustable. La résolution du système d'équations intégrales est opéré par la méthode de Labik et al., alors que le calcul des dérivées des fonctions de corrélation est réalisé de manière formellement exact grâce à un outil de différentiation automatique de code par la méthode linéaire tangent. Enfin, l'exploration efficace du diagramme de phases est rendue possible par une technique adaptative garantissant une détermination précise des lignes binodales et spinodales ainsi que du point critique. Dans la première phase, nous avons mis au point et validé notre approche pour un fluide de sphères dures et pour celui de Lennard-Jones. Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales, les grandeurs thermodynamiques et le diagramme de phases de deux familles de potentiels : la première regroupant les potentiels de type Yukawa, la seconde correspondant aux potentiels discrets. Dans chacun de ces cas, les résultats ont été validés par comparaison avec les résultats de simulations numériques disponibles dans la littérature. Nous avons également pu étudier l'évolution du diagramme de phases avec les caractéristiques du potentiel, ainsi que l'apparition d'un transition liquide-liquide dans un cas particulier de potentiels discrets. Enfin, nous avons aussi entendu notre étude aux systèmes métalliques dont les potentiels effectifs dépendent de la densité.

Abstract

In this work we determined the liquid-vapour phase diagram from the integral equations method in the case of interaction potentials representing not only simple liquids, but also complex ones through the "coarse-grain" concept. We chose a new formulation of the integral equation of Sarkisov characterised by high thermodynamic self-consistency without adjustable parameter. The set of integral equations is solved numerically according to Labik et al. algorithm, while the derivatives of the correlation functions are computed in a formally exact way by a tangent linear method. Finally, the phase diagram is scanned resorting to a self-adapting method producing accurate determinations of both the spinodal and binodal lines as well as of the critical point. In a first stage, we built up and tested our approach in the cases of hard-spheres and Lennard-Jones fluids. Then, we studied structural and thermodynamic properties, as well as phase diagrams of two families of fluids : the first one interacting with hard-core Yukawa-type potentials and the second one with discrete potentials. In each case, our results were compared with simulation predictions available in the literature. We were also able to study the evolution of the phase diagram with the features of the potential, and we observed a liquid-liquid phase transition in a specific discrete potential fluid. Finally, we also studied some metallic systems whose effective potentials depend on the density.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de physique des milieux denses. Mes sincères remerciements vont à JAKSE Noël et WAX Jean-François de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse et notamment Madame XU Hong, Professeur à l'Université Paul Verlaine-METZ et présidente du jury. Je remercie particulièrement Monsieur AMOKRANE Saïd, Professeur à l'Université de PARIS XII ainsi que Monsieur KAHL Gerhard, Professeur à Technische Universität WIEN, de m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur BEN ABDELLAH Abdellatif, Docteur à l'Univertsité Abdelmalek Essaadi ainsi que Madame CHARPENTIER Isabelle chercheur CNRS au LPMM pour avoir examiner mon travail.

Je remercie les membres du laboratoire, thésards et permanents que j'ai pu rencontrer pendant ce temps : Allal Chafi, Ayoub Nassour, Driss Dafri, Driss Sbihi, Jamal Arbaoui, Jean-Paul Decruppe, Jihanne Souhabi, Jean-Louis Bretonnet, Jean-Marc Bomont, Jean-Georges Gasser, Mansour Mohamed, Nouredine Lahmidi, Olivier Pagès, Karim Khalouk et Saïd Elazzouzi.

Mes plus grands remerciements s'adressent à tous ceux qui me sont très chers : ma mère, mes sœurs Bouchra et Farah, mes frères Brahim, Mohamed, Saïd et Nabil et toute ma nombreuse famille.

Enfin, j'aimerais exprimer ma gratitude et mes remerciements à ma femme qui m'a toujours soutenu et encouragé dans les moments difficiles.

Table des matières

Introduction générale **13**

1 Aperçu général sur la théorie des liquides **19**

1.1 Introduction 19

1.2 Modèles de potentiels 21

1.2.1 Potentiel de Lennard-Jones 23

1.2.2 Potentiel de sphère dure 24

1.2.3 Potentiel puits carré 25

1.2.4 Potentiels discrets 26

1.2.5 Potentiels de type Yukawa 28

1.3 Grandeurs structurales 29

1.3.1 Densité de probabilité 29

1.3.2 Fonction de corrélation de paire 31

1.3.3 Fonction de corrélation totale 33

1.4 Grandeurs thermodynamiques 34

1.4.1 Equation de l'énergie 34

1.4.2 Equation de la pression 35

1.4.3 Equation de la compressibilité 36

1.4.4 Capacité calorifique 37

1.4.5 Potentiel chimique 38

1.5 Diagramme de phases 39

1.5.1 Introduction 39

1.5.2 Allure générale des diagrammes de phases 40

1.5.3 Construction du diagramme de phases liquide-gaz 42

2 Méthode des équations intégrales **49**

2.1 Introduction 49

2.2 Les équations fondamentales 52

2.2.1 Relation d'Ornstein-Zernike 52

2.2.2 Fonction bridge 53

2.2.3 Relations de fermeture 54

2.2.4 Choix de la fermeture 61

2.3 Résolution numérique 63

2.3.1 La méthode LMV 63

2.3.2 Paramétrage numériques 65

2.3.3 Méthode linéaire tangent 68

2.3.4 Technique adaptative pour la construction de diagrammes de phases 71

2.4 Démarche 73

2.4.1 Aperçu synoptique 73

2.4.2 Traitement des discontinuités du potentiel 75

2.5 Test sur un potentiel continu (Lennard-Jones) 80

2.5.1 Structure 81

2.5.2 Grandeurs thermodynamiques 84

2.5.3 Diagramme de phases 86

2.6 Test sur un potentiel discontinu (sphère dure) 87

2.6.1 Structure 88

2.6.2 Grandeurs thermodynamiques 90

2.7 Conclusion 92

3 Etude des potentiels de type Yukawa **93**

3.1 Introduction 93

3.2 Potentiels de Yukawa simples (HC1Y) 94

3.2.1 Validation de l'approche 95

3.2.2 Diagrammes de coexistence liquide-vapeur 100

3.3 Potentiel double Yukawa (HC2Y) 105

3.3.1 Influence du caractère répulsif 106

3.3.2 Double Yukawa et Lennard-Jones 113

3.4 Conclusion 117

4 Etude des potentiels de type puits carrés 119

4.1 Introduction 119

4.2 Potentiels de type puits carrés 121

4.2.1 Cadre de travail 121

4.2.2 Structure et thermodynamique 123

4.2.3 Diagrammes de coexistence liquide-vapeur 130

4.3 Potentiels de type discrets 139

4.3.1 Introduction 139

4.3.2 Structure et thermodynamique 142

4.3.3 Diagrammes de coexistence liquide-vapeur 145

4.4 Potentiels dépendant de la densité : liquides métalliques 150

4.4.1 Motivations 150

4.4.2 Energie des métaux 151

4.4.3 Propriétés structurales et thermodynamiques 155

4.5 Conclusion et perspectives 161

Conclusion générale 165

ANNEXE 169

ANNEXE 177

Introduction générale

Bien que la matière sous forme liquide soit omniprésente dans notre vie quotidienne, son existence même est bien plus improbable que les phases solide et gazeuse. Pour une substance donnée, ces deux dernières peuvent exister dans un domaine très grand de températures et de pressions alors que la phase liquide est restreinte à des conditions thermodynamiques particulières car elle résulte d'un équilibre délicat entre empilement des molécules et forces de cohésion. La compréhension de l'état liquide est restée en retrait par rapport à celle des deux autres états de la matière. L'une des raisons tient à la nature même des liquides, avec une structure microscopique ne s'apparentant ni au désordre complet des gaz, ni à l'ordre parfait des solides. Cette structure a priori inconnue n'a pas facilité les développements théoriques sur la base de la physique statistique. Des progrès substantiels dans ce domaine n'ont été enregistrés qu'à partir des années 1950 et se sont accélérés par la suite avec la possibilité de réaliser non seulement des observations très fines par diffraction de rayons X et de neutrons mais également des simulations numériques.

Les liquides se subdivisent en de nombreuses catégories qui vont des liquides atomiques ou moléculaires jusqu'aux liquides biologiques en passant par les métaux liquides, les colloïdes ou encore les polymères fondus. Il va sans dire que le degré de complexité varie grandement d'un système à l'autre, mais ils sont classés essentiellement en liquides dits " simples " d'un côté dont le prototype est l'argon liquide et en liquides dits " complexes " ou " matière molle " de l'autre, pour faire référence à une dénomination chère à De Gennes. Pour ces deux catégories, des voies de recherche quasiment indépendantes ont été suivies. La compréhension des liquides simples s'est construite essentiellement dans le cadre de la physique statistique à partir d'une approche moléculaire tandis que celle des liquides complexes a été bâtie de façon plus phénoménologique et pluridisciplinaire (chimie, physique, sciences pour l'ingénieur). Avec le temps, ces deux voies ont eu tendance à se rapprocher, faisant apparaître une représentation des liquides de plus en plus unifiée,

avec des schémas d'interprétation identiques [1].

L'un des rapprochements possibles est fondé sur le concept " gros grains " (coarse graining en anglais). Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans un fluide complexe font intervenir en général des échelles spatiales et temporelles pouvant couvrir plusieurs ordres de grandeur, difficiles à prendre en compte d'un seul tenant. La complexité du système est alors réduite en ne conservant que les échelles les plus pertinentes pour l'étude envisagée. Le modèle d'interaction qui en résulte possède néanmoins des particularités qui ne sont pas toujours aisées à traiter comme des discontinuités, une dépendance aux conditions thermodynamiques, ou encore plusieurs puits de potentiels. Les suspensions colloïdales représentent un exemple typique : les colloïdes peuvent être considérées en premier lieu comme un ensemble de sphères dures plongées dans un solvant dont on ignore les détails moléculaires. Le diamètre des sphères dures, représentant la taille des colloïdes (de l'ordre du micron), est un paramètre d'échelle important. Le solvant est pris en compte par l'intermédiaire d'une contribution spécifique au modèle d'interaction entre colloïdes qui dépend généralement de leur concentration.

La théorie des liquides s'est construite de façon générique à partir de modèles d'interaction moléculaires simples comme les sphères dures, le puits carré ou encore le potentiel de Lennard-Jones, plus réaliste. Les premiers développements de la physique statistique des liquides par Gibbs, Bogoliubov, Born, Yvon et Green à partir des années 1930, ont conduit à un système d'équations dit hiérarchique reliant des fonctions de corrélation d'ordres successifs. Il a constitué les premiers fondements de la méthode des équations intégrales qui s'est perfectionnée sans cesse depuis la fin des années 1950 et fournit à l'heure actuelle l'un des meilleurs cadres dans lequel les propriétés structurales, thermodynamiques et les changements de phases liquide-vapeur peuvent être prédits avec une grande efficacité pour une grande variété de systèmes.

La théorie des équations intégrales initialement conçue pour les liquides simples est-elle capable d'offrir un cadre adéquat pour l'étude des propriétés de liquides plus complexes ? Répondre complètement à cette question est bien entendu une tâche très vaste étant donnée la variété des systèmes et des phénomènes complexes qui peuvent être abordés. L'objet de cette thèse est plus modeste et tentera d'apporter quelques éléments de réponse. Le programme de recherche que nous avons choisi de développer est le suivant. Dans un premier temps, il consistera à choisir un certain nombre de modèles d'interactions

représentant non seulement des liquides simples, mais aussi des liquides complexes pour des conditions thermodynamiques spécifiques. Ils possèdent de ce fait des particularités dans leur forme mathématique comme des puits de potentiels à largeur variable, des discontinuités multiples, ou encore une dépendance en densité, qui constituent des difficultés techniques supplémentaires lors de leur incorporation dans la méthode des équations intégrales. Dans un second temps, il s'agira d'identifier un système d'équations intégrales adéquat parmi les approximations possibles et de l'améliorer pour qu'il soit adapté à l'étude de ces modèles. Cela permettra d'aborder dans un troisième temps les questions relatives aux fluides complexes ou aux phénomènes complexes dans les fluides : (i) la disparition de la coexistence de phases liquide-vapeur en fonction de la portée des potentiels, (ii) la description d'un système dans le régime colloïdal ou métallique et (iii) la description d'une transition liquide-liquide signifiant l'existence de deux points critiques dans la phase fluide.

Le mémoire est organisé de la façon suivante.

Le premier chapitre constitue une introduction à la physique des liquides en exposant, dans un premier temps, plusieurs modèles d'interaction dont certains sont applicables à la fois aux liquides simples et complexes comme les potentiels discrets qui recouvrent le modèle du puits carré comme cas particulier et les potentiels de type Yukawa et double Yukawa. Seront ensuite abordés les éléments essentiels de physique statistique classique nécessaire à la description des propriétés structurales et thermodynamiques des liquides à partir d'un modèle d'interaction donné. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la manière de construire un diagramme de phases liquide-vapeur à partir des grandeurs thermodynamiques, c'est-à-dire à la manière d'obtenir les courbes spinodale et binodale, ainsi que la localisation du point critique.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode des équations intégrales et à sa mise en œuvre pratique pour le présent travail de thèse. A partir du système d'équations formé de l'équation d'Ornstein-Zernike [2] et de la relation de fermeture formellement exacte, les approximations les plus courantes sont analysées. Notre choix s'est porté sur l'équation intégrale de Sarkisov [3] qui a une bonne cohérence thermodynamique sans paramètre ajustable, et une nouvelle formulation de celle-ci sera proposée. Les outils numériques pour la résolution des équations intégrales, le calcul exact en tangent linéaire des dérivées et une technique adaptative pour la construction efficace du diagramme de phases seront ensuite

exposés. Ils représentent un élément essentiel qui a permis de mener à bien le programme de recherche défini dans cette thèse. Enfin, le chapitre s'achèvera par la présentation des résultats des calculs effectués avec le potentiel de Lennard-Jones et le potentiel de sphères dures. Le but de cette étude étant de valider notre approche pour ces deux potentiels bien connus et étudiés abondamment par simulation, l'un étant continu et l'autre possédant une discontinuité.

Nous emploierons alors cette approche dans le troisième chapitre pour étudier les propriétés structurales, les grandeurs thermodynamiques et le diagramme de phases des fluides modélisés par des potentiels de type Yukawa. Nous examinerons deux familles de ces potentiels : la première, pour laquelle le modèle est la somme d'un potentiel de sphères dures et d'une partie attractive de type Yukawa (HCY), la seconde, dite double Yukawa, possédant un terme de Yukawa supplémentaire et présentant un minimum négatif au-delà du diamètre des sphères dures. Dans le premier cas, l'étude consistera à suivre l'évolution du diagramme de phases en fonction de la portée des interactions et, dans le second cas, à établir des corrélations entre les caractéristiques du modèle et l'apparition d'une phase liquide.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de fluides décrits par des potentiels discrets avec une ou plusieurs discontinuités au-delà des sphères dures, ainsi que par des potentiels métalliques qui dépendent de la densité. Les résultats pour le potentiel puits carré en fonction de la largeur du puits seront présentés en premier lieu et trois domaines d'interactions seront distingués : le domaine de longue portée, adapté aux fluides de van der Waals, le domaine de portée intermédiaire pour les liquides simples et le domaine de courte portée correspondant aux suspensions colloïdales. Le chapitre se poursuivra par une étude de six potentiels discrets possédant des puits et des barrières de potentiels multiples. Notre choix des potentiels a été guidé par la possibilité de révéler les effets des différentes parties du modèle et de traiter des situations complexes comme la transition de phases liquide-liquide qui peut se produire pour ce type d'interactions. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux systèmes métalliques dont les potentiels effectifs interioniques dépendent de la densité et possèdent une partie attractive oscillante à longue distance (oscillations de Friedel). La possibilité de représenter ce type de potentiels métalliques avec un potentiel discret sera également examinée.

Enfin, le mémoire se terminera par l'exposé des conclusions générales de cette thèse

et les perspectives qui s'en dégagent.

Chapitre 1

Aperçu général sur la théorie des liquides

1.1 Introduction

On a coutume d'appeler liquide simple la phase liquide d'un système constitué de particules interagissant par un potentiel de paire $u(r)$ à symétrie sphérique, c'est-à-dire dans lequel les particules n'interagissent que deux à deux. Les propriétés de ce corps sont principalement déterminées par les interactions entre particules qui présentent deux composantes essentielles : la répulsion à courte distance conditionne l'encombrement stérique des particules alors que l'attraction à longue distance est responsable de leur cohésion.

A côté des liquides simples, il existe un ensemble assez vaste de liquides plus complexes possédant une structure interne à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire intermédiaire entre l'échelle moléculaire et la taille de l'échantillon. Cette dimension caractéristique d'ordre mésoscopique confère généralement à ces fluides complexes des propriétés différentes et souvent plus riches qu'aux liquides simples.

Au cours des trente dernières années, une vision globale de l'état liquide a émergé, basée sur des concepts communs appliqués à la fois aux systèmes simples et complexes. Ce rapprochement provient principalement du fait qu'à partir d'un potentiel d'interaction simple, on peut modéliser non seulement des liquides atomiques simples mais aussi des systèmes complexes constitués de particules de grandes tailles. Considérons, par exemple, un liquide colloïdal composé de particules dont le diamètre est compris entre 1 nanomètre et 1 micromètre, en suspension dans un liquide moléculaire, le solvant. Ces particules

développent divers types d'interactions très complexes à modéliser directement. Il est néanmoins possible de décrire les interactions effectives entre deux particules colloïdales en s'affranchissant des degrés de liberté dus au solvant. Ce concept, appelé gros grains (*coarse grained* en anglais) est souvent un moyen efficace de réduire la complexité d'un système, tout en gardant une description correcte de ses propriétés. Ainsi, pour un système colloïdal, on peut retenir que les particules sont en général attirées les unes vers les autres par des forces de van der Waals et qu'elles se repoussent par des forces de type électrostatique ou stériques selon que ce sont des ions ou des molécules qui sont adsorbés à leur surface. La représentation sous forme d'un potentiel de paire peut alors faire intervenir un épaulement dans la partie répulsive et/ou plusieurs puits.

Il est donc possible de modéliser les systèmes complexes par un potentiel de paire pour de nombreuses classes de liquides et d'utiliser les méthodes de la théories de liquides simples pour la description de leurs propriétés structurelles et thermodynamiques. Le but de ce chapitre est de présenter les concepts théoriques fondés sur la physique statistique, et en particulier la méthode des équations intégrales. Nous nous intéresserons plus particulièrement au calcul de la structure, des grandeurs thermodynamiques et du diagramme de phases.

La théorie des liquides gravite autour de la détermination de la fonction de corrélation de paire, $g(r)$ [4]. C'est une grandeur importante pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le facteur de structure, $S(q)$, qui est la transformée de Fourier de $g(r)$, se mesure expérimentalement par diffraction de rayons X ou de neutrons et permet ainsi une comparaison directe entre théorie et expérience. Par ailleurs, la comparaison avec l'expérience des grandeurs thermodynamiques qui s'expriment également en fonction de $g(r)$ fournit une autre façon de tester la théorie.

En plus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) classique [5–8], il existe deux voies principales pour étudier les liquides d'un point de vue théorique. La première est une approche analytique formulée à partir d'équations parfois approximatives dans le cadre de la physique statistique classique, qui se résout le plus souvent numériquement. Il en existe deux types : les perturbations thermodynamiques et la méthode des équations intégrales [4, 9]. La seconde voie correspond aux méthodes de simulation numérique [10]. C'est le cas des méthodes de Monte Carlo MC qui consistent à générer aléatoirement un grand nombre de configurations atomiques dont la probabilité est calculée à partir du

potentiel d'interaction de paire et du facteur de Boltzmann. Citons également la méthode de la dynamique moléculaire DM où, à partir d'une configuration initiale, la trajectoire des atomes au sein du système est calculée en résolvant itérativement leurs équations newtoniennes du mouvement pour un potentiel d'interaction donné. La méthode de MC, tout comme celle de la DM, sont les plus utilisées pour tester un potentiel de paire en comparant leurs prédictions aux résultats expérimentaux d'un système donné. Mais elles nous serons utiles à un autre titre. En comparant leurs prédictions avec celles d'une théorie analytique appliquée au même potentiel, nous pourrons alors évaluer la précision de cette théorie. Leur précision est telle, en effet, qu'elles ont atteint le statut d'expérience par le calcul pour un modèle d'intéraction donné.

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu des fondements de physique statistique classique nécessaires à la description des propriétés structurales et thermodynamiques, ainsi que du diagramme du phases de différents systèmes. Après avoir exposé, dans la section (1.2), différentes forces d'interaction qui sont utilisées à la fois pour des liquides simples et complexes, nous définirons, dans la section (1.3), les grandeurs structurales et plus particulièrement la fonction de corrélation de paire. Cette dernière nous permet de calculer les grandeurs thermodynamiques dont les expressions analytiques seront données dans la section (1.4). Enfin, nous terminerons ce chapitre par une méthode de construction du diagramme de phases liquide-gaz. Nous expliquerons comment obtenir les courbes spinodale et binodale, ainsi que la localisation du point critique dans le cadre de la théorie des équations intégrales [3].

1.2 Modèles de potentiels

Dans cette section, nous allons présenter les potentiels d'interaction utilisés au cours de cette thèse. Ce sont des potentiels de paire à symétrie sphérique et indépendants de la densité. En seront donc exclus les potentiels à plusieurs corps et les systèmes métalliques. Néanmoins, une extension vers les potentiels métalliques, représentatifs des difficultés engendrées par la dépendance en densité, sera présentée au chapitre 4. Sous cette hypothèse, l'énergie potentielle totale d'un liquide simple est la somme, sur les paires de particules,

de potentiels d'interaction à deux corps, c'est-à-dire

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2}\sum_{i_1=1}^{N}\sum_{i_2=1\neq i_1}^{N} u_2\left(\mathbf{r}_{i_1}, \mathbf{r}_{i2}\right). \tag{1.2.1}$$

De plus, si on considère que le fluide est constitué de particules à symétrie sphérique et qu'il est isotrope, alors, dans ce cas, l'énergie potentielle n'est fonction que de la distance au sein des paires de particules. On obtient donc

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{i\neq j=1}^{N} u\left(r_{ij}\right). \tag{1.2.2}$$

Le potentiel d'interaction entre deux particules possède deux contributions. La première est à courte distance. Elle représente des forces de répulsion qui traduisent l'impénétrabilité des particules. Une première approximation est de considérer les particules comme des sphères dures. Dans ce cas, le potentiel résultant, appelé potentiel de sphère dure, est infini en-deça d'une distance correspondant au diamètre de ces sphères. La deuxième contribution est une interaction à plus longue portée, dont résulte la cohésion du liquide. Ces forces attractives peuvent être de plusieurs types, suivant la nature des particules. On peut citer les forces coulombiennes lorsque les particules sont chargées. La neutralité de charge du système impose la présence de charges compensatrices de signes opposés qui vont donner lieu à un écrantage du potentiel coulombien. Un développement théorique montre que, dans ce cas, le potentiel écranté est un potentiel de Yukawa [11,12]. Pour des particules électriquement neutres, on trouve les forces attractives de van der Waals. Pour des particules polaires, elles correspondent à une interaction entre dipôles permanents, moyennée statistiquement sur les orientations possibles. C'est l'effet Keesom. S'il s'agit d'un dipôle permanent interagissant avec un dipôle induit, c'est l'effet Debye. Par contre, lorsque les atomes n'ont pas de moment dipolaire permanent, les forces résultent d'interaction entre dipôles induits. C'est l'effet London [13], encore appelé effet de dispersion. Ces trois effets varient en $1/r^6$.

Nous pouvons observer que la portée et l'intensité des interactions sont fonctions de différentes caractéristiques des particules telles que leur taille et leur charge. Si le système est constitué de particules colloïdales chargées, le potentiel qui modélise les interactions dans ce système mésoscopique est la somme d'un potentiel de sphères dures, d'un potentiel

de Yukawa et un potentiel de Van der Waals. La somme de ces trois potentiels représente le potentiel de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) [14,15] qui dépend de cinq paramètres : la taille de la particule, sa charge, la constante d'écrantage, la profondeur du potentiel attractif et sa portée.

Passons maintenant en revue quelques potentiels simples.

1.2.1 Potentiel de Lennard-Jones

Dans le cas de molécules électriquement neutres à symétrie sphérique (gaz rares par exemple), l'énergie de cohésion entre particules est décrite par un potentiel empirique dit potentiel de Lennard-Jones [16] (figure 1.2.1).

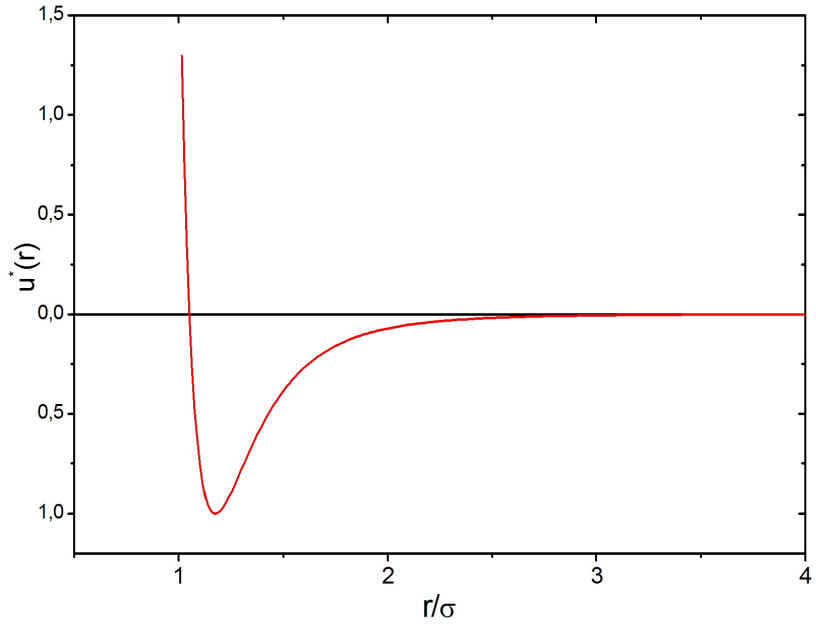


FIG. 1.2.1 – $u^*(r) = \frac{u(r)}{4\epsilon}$ représente le potentiel de Lennard-Jones $(6, 12)$.

La partie attractive, communément appelée interaction de van der Waals, résulte de l'interaction dipolaire à longue distance comprenant les trois contributions décrites précédemment. La partie répulsive à courte distance prend en compte l'impénétrabilité des couches électroniques de deux atomes voisins. Il se met sous la forme :

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}, \tag{1.2.3}$$

où r est la distance qui les sépare. Le terme ϵ est un paramètre énergétique que l'on relie souvent à l'énergie de cohésion pour un type d'atomes donné et fixe la profondeur du

puits de potentiel. La constante σ représente la distance à laquelle le potentiel s'annule et s'apparente à la taille des particules. Cette forme mathématique simple à été abondamment étudiée dans la littérature comme modèle d'interaction réaliste pour les liquides de gaz rares. Elle est également très employée pour tester des théories analytiques en confrontant leurs prédictions pour ce système à celles issus de la simulation. Enfin, des variantes obtenues en modifiant les exposants $6-12$ des parties attractives et répulsives ont été employées pour des études systématiques, par exemple sur l'effet de la dureté du potentiel répulsif [17].

1.2.2 Potentiel de sphère dure

Le potentiel de sphère dure a pour expression

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \tag{1.2.4}$$

où σ est le diamètre des sphères dures. Ce modèle ignore toute partie attractive et simplifie

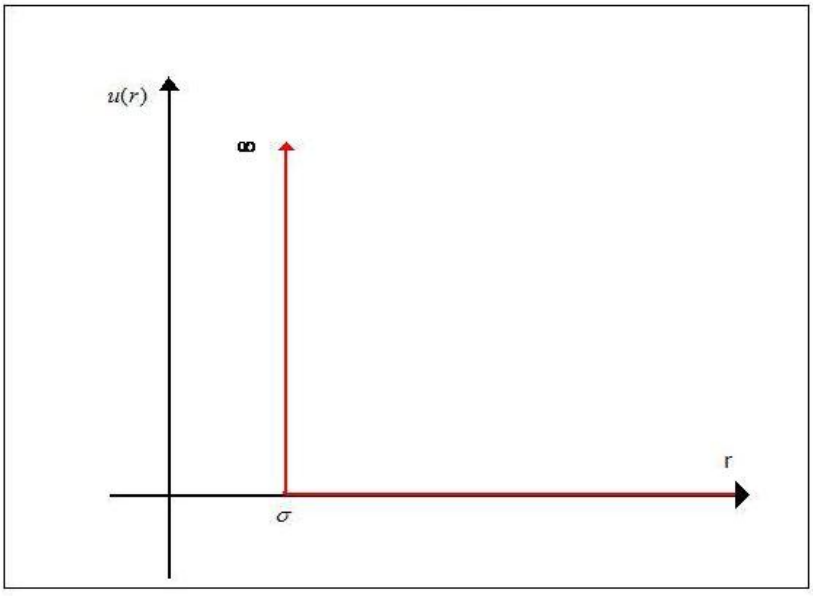


FIG. 1.2.2 – Potentiel de sphère dure.

la partie répulsive qui est considérée comme infiniment dure (figure1.2.2). Le système de sphères dures est une construction purement théorique cependant très utile. Il constitue un système de référence particulièrement avantageux car il permet de réaliser des calculs

analytiques pour certaines approximations de la théorie des liquides [18]. Ainsi, mentionnons en particulier que le facteur de structure a une expression analytique lorsqu'on utilise l'approximation Percus-Yevick PY.

Bien entendu, un potentiel infiniment dur ne se rencontre pas dans les liquides atomiques réels. Cependant, avec l'avancée de la science des colloïdes, il est devenu possible de préparer des échantillons qui ressemblent, dans leur comportement, à ce système idéal, permettant ainsi de tester les développements théoriques fondés sur ce potentiel. Il est en effet possible de réduire l'attraction de van der Waals par un solvant approprié [19], les interactions entre colloïdes étant alors dominées par le cœur répulsif extrêmement dur [20, 21].

1.2.3 Potentiel puits carré

Ce potentiel a la forme suivante

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma. \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \tag{1.2.5}$$

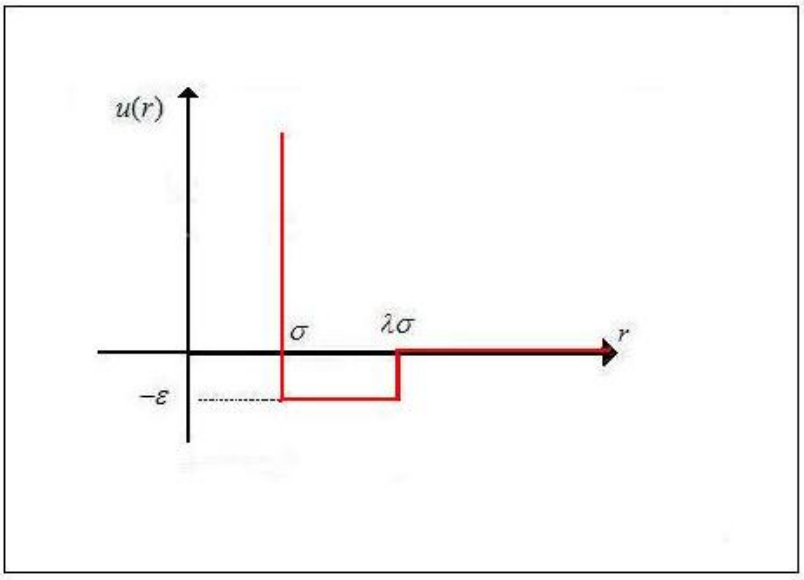


FIG. 1.2.3 – Potentiel puits carré pour $\lambda = 2$.

.

Depuis trente ans, le potentiel en puits carré est considéré comme la prolongation la plus simple du potentiel de sphère dure, contenant simultanément des interactions qui dérivent des forces répulsives et attractives comme le montre la figure 1.2.3. Il peut être considéré comme un modèle décrivant des systèmes plus réalistes. Que ce soit par simulation ou dans des études théoriques, il a récemment été utilisé dans des domaines aussi variés que la modélisation de liquides moléculaires (n-alkanes), la simulation de systèmes complexes comme les colloïdes [22, 23], en biophysique [24, 25], dans les sciences de l'alimentation, l'industrie cosmétique, ainsi que pour des applications médicales. Il en existe une variante purement répulsive (si $\epsilon < 0$) pour traiter des systèmes dont les particules sont partiellement pénétrables.

1.2.4 Potentiels discrets

Le potentiel double puits carré est simplement une extension du potentiel de puits carré qui permet de prendre en compte des particularités supplémentaires des interactions dans les fluides complexes. La forme de ce potentiel est

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ -\epsilon_1 & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda_1\sigma \\ -\epsilon_2 & \text{si } \lambda_1\sigma < r \leq \lambda_2\sigma. \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda_2\sigma \end{cases} \tag{1.2.6}$$

Ce potentiel est constitué d'une partie de sphère dure suivie d'un puits attractif à courte portée et d'une barrière répulsive à longue portée comme le montre la figure 1.2.4 (b). Ces potentiels, au même titre que les puits carrés, représentent des cas particuliers de potentiels discrets (DP) [26]

$$u_i(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \lambda_0\sigma \\ -\epsilon_i & \text{si } \lambda_{i-1}\sigma \leq r \leq \lambda_i\sigma, \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{1.2.7}$$

avec $\lambda_0 = 1$ et où λ_i pour $i = 1$ à n représentent n paramètres définissant les limites de puits ou de marches de profondeur ou de hauteur ϵ_i. La figure 1.2.4 (a) représente

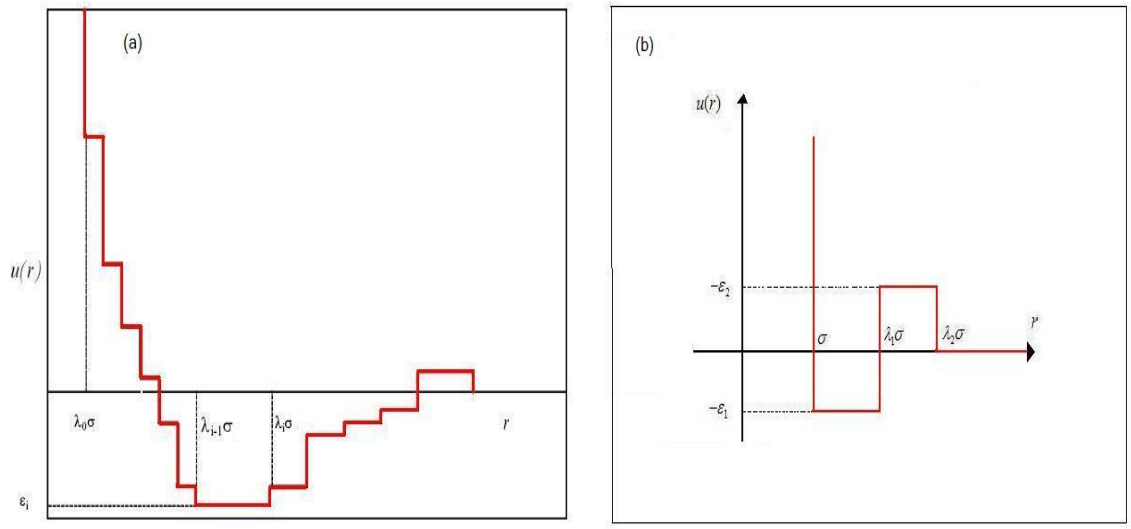


FIG. 1.2.4 – Potentiels discrets : (a) avec n discontinuités et (b) avec 3 discontinuités .

schématiquement ce type de potentiels. Ils ont été utilisés pour représenter de façon simplifiée un certain nombre de potentiels à cœurs adoucis [27,28] ou d'autres situations plus complexes comme les suspensions colloïdales chargées souvent modélisées par un potentiel de type DLVO [14]. Qualitativement, le potentiel de DLVO est constitué par un cœur de type sphère dure suivi d'un puits attractif à courte portée et d'une partie répulsive à longue portée. Cela nécessite alors d'utiliser un potentiel discret ayant un puits étroit suivi d'une marche de potentiel. L'interaction effective peut inclure un second minimum supplémentaire [29]. La stabilité des systèmes colloïdaux dépend crucialement de la présence d'une telle barrière énergétique, tandis que la deuxième partie attractive modifie les propriétés de ces systèmes. En raison de sa simplicité, ce type de potentiels nous permet d'étudier séparément les effets produits par les parties attractives et répulsives, ce qui, typiquement, ne peut pas être fait avec des potentiels continus, pour lesquels seuls des effets globaux peuvent être distingués. De plus, les interactions avec plusieurs marches ou puits de potentiels montrent des comportements plutôt complexes et intéressants comme les transitions liquide-vapeur et liquide-liquide dans lesquelles deux types d'interactions agissant à des échelles de distances différentes sont en compétition [30,31]. Tous ces potentiels ont été étudiés avec différentes théories de mécanique statistique, comme, par exemple, la théorie des perturbations thermodynamiques pour décrire les fluides polaires [26, 32], la théorie des équations intégrales [33,34] et, également, la simulation numérique [35]. Nous les étudierons au chapitre 4.

1.2.5 Potentiels de type Yukawa

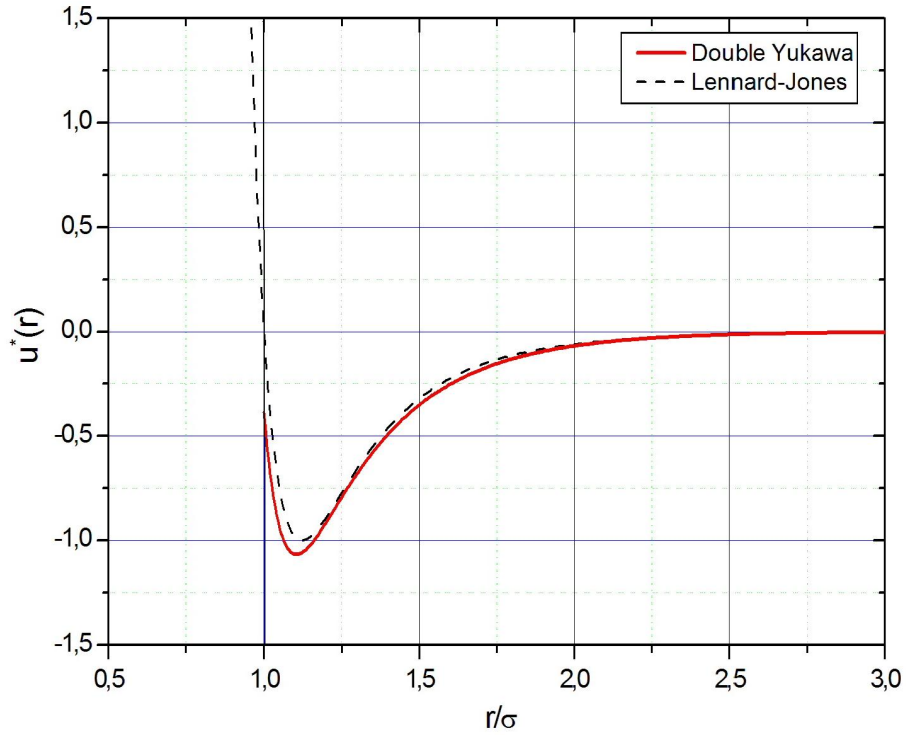


FIG. 1.2.5 – Potentiel de Lennard-Jones ajusté par un double Yukawa avec les paramètres $\epsilon_1 = 1,6438$; $\epsilon_2 = -2,03$; $\lambda_1 = 14,7$; $\lambda_2 = 2,69$.

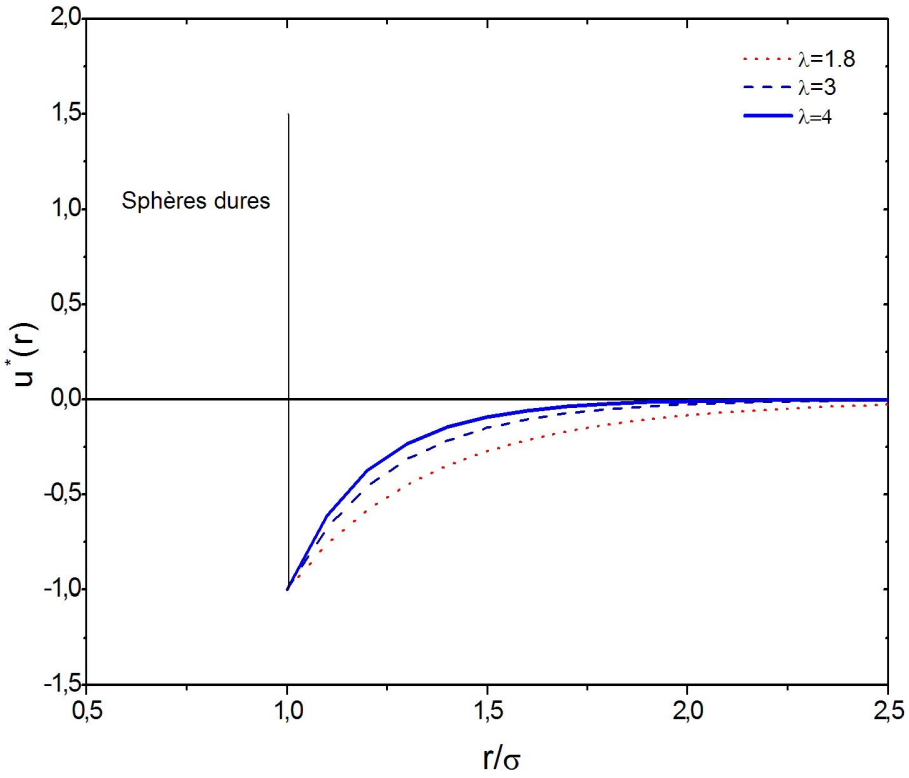


FIG. 1.2.6 – Potentiel de Yukawa simple.

.

Pour un fluide de Yukawa, les particules agissent les unes sur les autres par un potentiel de la forme suivante, appelé potentiel double-Yukawa,

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ \epsilon_1 \frac{\exp[-\lambda_1(r/\sigma-1)]}{r/\sigma} + \epsilon_2 \frac{\exp[-\lambda_2(r/\sigma-1)]}{r/\sigma} & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \tag{1.2.8}$$

avec σ, le diamètre des particules. Les paramètres ϵ_1 et ϵ_2 déterminent les amplitudes du potentiel, λ_1 et λ_2 sont des paramètres qui fixent sa portée. Souvent, on fixe $\lambda_1 = 1,8$ quand ce potentiel est utilisé pour étudier l'interaction entre les colloïdes [36,37]. De plus, le potentiel de double Yukawa peut être utilisé pour approcher le potentiel de Lennard-Jones et étudier les fluides simples [38, 39]. Dans ce cas, les paramètres sont choisis de telle sorte que les deux potentiels coïncident au mieux, comme le montre la figure 1.2.5.

Si $\epsilon_2 = 0$, on trouve le potentiel de Yukawa simple (figure 1.2.6)

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ \epsilon_1 \frac{\exp[-\lambda_1(r/\sigma-1)]}{r/\sigma} & \text{si } r \geq \sigma. \end{cases} \tag{1.2.9}$$

De plus, si ϵ_1 est positif, on obtient alors un potentiel de sphère dure plus une partie répulsive de Yukawa. Ce modèle est employé pour décrire la structure et le comportement du diagramme de phases des colloïdes chargées [11,12] et des plasmas [36,40]. L'interaction à longue distance correspond alors à l'écrantage de l'interaction coulombienne par le milieu environnant comme nous l'avons déjà évoqué plus haut. Si ϵ_1 est négatif, on obtient une partie attractive de Yukawa qui est utilisée pour décrire des fluides tels que les colloïdes ou des systèmes moléculaires tels que les fullerènes et les protéines [38, 39].

1.3 Grandeurs structurales

1.3.1 Densité de probabilité

La densité de probabilité $f_0^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ caractérisant l'état d'un système de N particules de masse m, prend différentes formes suivant l'ensemble thermodynamique considéré. Pour

l'ensemble microcanonique, le système évolue à énergie constante, de sorte que

$$f_0^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = C\delta\left[H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}^N) - \mathbf{E}\right], \tag{1.3.1}$$

où H_N représente l'hamiltonien de système qui s'écrit

$$H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_i^N \mathbf{p}_i^2/2m + U_N(\mathbf{r}^N). \tag{1.3.2}$$

$\mathbf{r}^N$ désigne l'ensemble des positions $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N\}$ et $\mathbf{p}^N$, l'ensemble des moments $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N\}$ de tous les atomes ou de toutes les molécules.

On considère souvent l'ensemble canonique dans lequel le système est confiné dans un volume V et plongé dans un thermostat à température T. Pour ce système, la densité de probabilité prend la forme suivante :

$$f_0^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N}N!}\frac{\exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]}{Q_N(V,T)}. \tag{1.3.3}$$

Dans cette équation, $\beta = 1/k_BT$ où k_B représente la constante de Boltzman et $Q_N(V,T)$, la fonction de partition du système qui se définit par la relation

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int\int \exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \tag{1.3.4}$$

Cependant, l'ensemble le plus approprié pour la description des liquides simples est l'ensemble grand-canonique, car il permet, d'une part, d'exprimer la compressibilité isotherme d'un fluide à partir de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et, d'autre part d'utiliser la méthode d'insertion pour l'établissement des équations intégrales [41]. Dans cet ensemble, le nombre N de particules est variable et les grandeurs invariables sont le volume et la température, ainsi que le potentiel chimique μ [42]. Si les particules sont considérées à symétrie sphérique, il n'est pas nécessaire de tenir compte de leurs orientations, de leurs mouvements de rotation ou encore de leurs forces internes. La statistique de cet ensemble est celle de Gibbs. Dans ce formalisme, la densité de probabilité caractérisant l'état de la particule 1 dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$, de la particule 2 dans $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$, ..., de la

particule N dans $d\mathbf{r}_N dp_N$, a pour expression

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) = \frac{1}{N! h^{3N} \Xi(V,T,\mu)} \exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) + \beta\mu N]. \tag{1.3.5}$$

La fonction de partition de cet ensemble est donnée par

$$\Xi(V,T,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N! h^{3N}} \int\int \exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \tag{1.3.6}$$

Ainsi

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(N\beta\mu) Q_N(V,T) \tag{1.3.7}$$

s'exprime au moyen de la fonction de partition dans l'ensemble canonique.

1.3.2 Fonction de corrélation de paire

On définit la densité à n particules par

$$\rho_N^{(n)}\left(\mathbf{r}^{(n)}\right) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int\int \exp\left[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\right] d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^N}{Q_N(V,T)}. \tag{1.3.8}$$

Elle représente $\frac{N!}{(N-n)!}$ fois la probabilité de trouver n particules prises parmi N, dans un élément de volume $d\mathbf{r}^N$ quelque soient leurs moments et indépendamment des $N-n$ autres. Sa normalisation entraîne

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!}. \tag{1.3.9}$$

Pour $n = 1$,

$$\int \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \tag{1.3.10}$$

Pour un système homogène et isotrope, la fonction densité à une particule ne dépendant pas de la position devient la densité en nombre

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho = \frac{N}{V}. \tag{1.3.11}$$

Pour le gaz parfait,

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^n \frac{N!}{(N-n)!N^n} = \rho^n \left[1 + \epsilon\left(\frac{n}{N}\right)\right]. \tag{1.3.12}$$

La fonction de distribution à n particules est définie à partir de la fonction densité correspondante par

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^{(n)})}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)}. \tag{1.3.13}$$

Pour un système homogène et isotrope, cette relation devient

$$\rho^n g_N^{(n)}(r^n) = \rho_N^{(n)}(r^n). \tag{1.3.14}$$

La grandeur centrale en théorie des liquides est la fonction de corrélation de paire, encore appelée fonction de distribution radiale, qui ne dépend que de leur distance de séparation. Elle est telle que

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}\left(||\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1||\right) = \rho^2 g(r). \tag{1.3.15}$$

Pour le gaz parfait,

$$\lim_{r_{1,2}\to+\infty} g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 - \frac{1}{N}. \tag{1.3.16}$$

Cette grandeur est une mesure de l'ordre dans le liquide et la figure 1.3.1 montre une

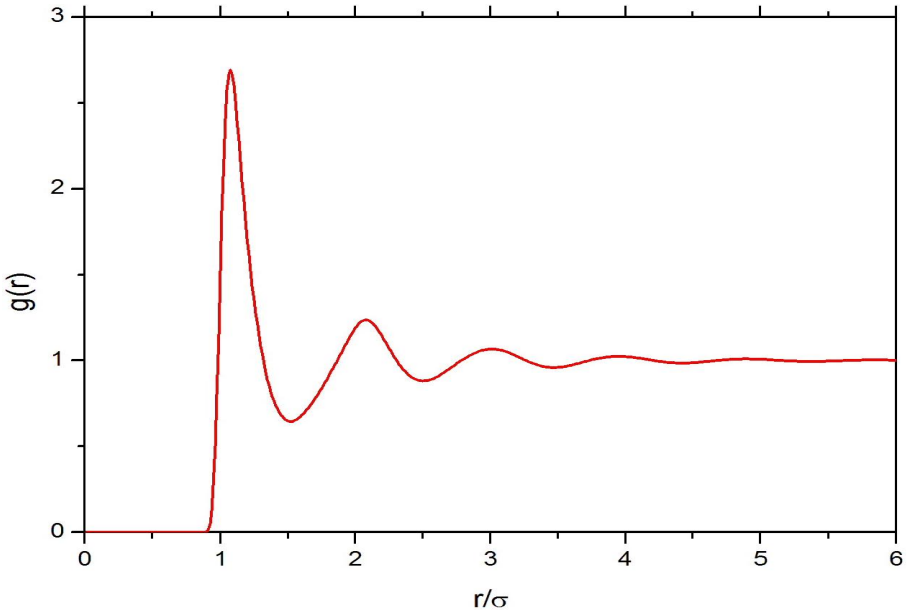


FIG. 1.3.1 – Fonction de corrélation de paire, $g(r)$, pour un fluide de Lennard-Jones dans l'état ($k_BT/\epsilon = 1,5$ et $\rho\sigma^3 = 0,8$).

représentation typique de $g(r)$ obtenue pour un fluide de Lennard-Jones à l'aide de la théorie des équations intégrales qui sera exposée dans le $2^{\text{ème}}$ chapitre. Le facteur de structure $S(q)$ représenté sur la figure 1.3.2 est relié à la fonction de corrélation de paire par une transformée de Fourier,

$$S(q) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) \exp(iq.r) dr. \tag{1.3.17}$$

Il se mesure expérimentalement, permettant ainsi une comparaison directe de la structure calculée avec l'expérience.

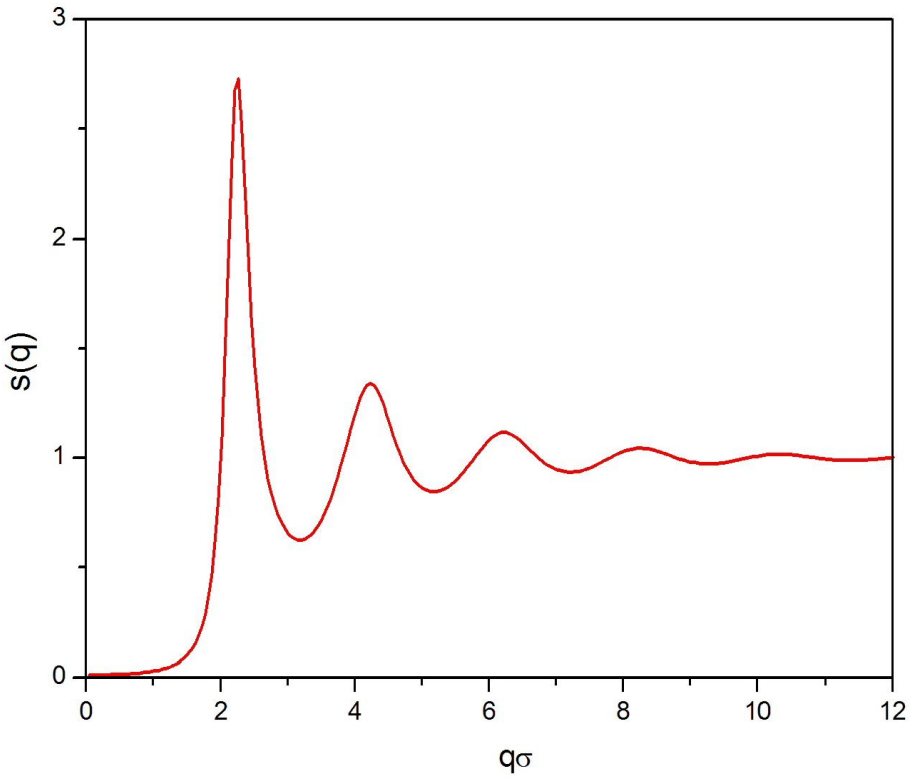


FIG. 1.3.2 – Facteur de structure $S(q)$ pour un fluide de Lennard-Jones dans l'état ($k_BT/\epsilon = 1,5$ et $\rho\sigma^3 = 0,8$).

1.3.3 Fonction de corrélation totale

La mesure de la corrélation qui existe entre deux atomes du liquide est fournie par la fonction de corrélation totale qui est la somme d'une corrélation directe, $c(r)$, et d'une corrélation indirecte, $\gamma(r)$. La fonction de corrélation totale s'exprime en fonction de $g(r)$ par la relation

$$h(r) = g(r) - 1 \tag{1.3.18}$$

qui tend logiquement vers zéro quand la distance de séparation devient grande. Au chapitre 2, nous reviendrons en détails sur les relations liant $h(r)$, $c(r)$ et $\gamma(r)$.

1.4 Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques d'un système sont décrites à l'aide d'un nombre limité de variables macroscopiques telles que la température T, la pression P, le volume V et le nombre de particules N qui dépend de l'ensemble statistique utilisé. Ces grandeurs thermodynamiques peuvent être déterminées par la connaissance de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et caractérisent l'état macroscopique du corps étudié. Dans l'ensemble grand canonique, elles sont reliées à la fonction de partition par la relation

$$PV = k_B T \ln \Xi. \tag{1.4.1}$$

Cette relation fait le lien entre les descriptions microscopique et macroscopique. Le but de ce paragraphe est de donner une expression analytique, en fonction de $g(r)$, des propriétés thermodynamiques qui seront utilisées dans ce mémoire.

1.4.1 Equation de l'énergie

L'énergie est une variable extensive qui peut être séparée en une partie idéale correspondant au gaz parfait, donc purement cinétique, et une partie d'excès provenant des interactions :

$$E = E_{id} + E_{ex}.$$

L'énergie d'interaction d'une molécule avec les molécules contenues dans un élément de volume $d\mathbf{r}$ situé à une distance r est $\rho g(r)u(r)d\mathbf{r}$, et la somme des énergies d'interaction d'une molécule avec toutes les autres molécules du fluide est l'intégrale sur tout le volume

$$\rho \int g(r)u(r)d\mathbf{r}. \tag{1.4.2}$$

Pour N molécules, l'énergie devient

$$\frac{N}{2}\rho \int g(r)u(r)d\mathbf{r}, \tag{1.4.3}$$

le facteur 1/2 tenant compte du fait qu'on compte deux fois chaque paire de molécules. De plus, en coordonnées sphériques, on a $d\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr$. Dans ce cas, l'équation de l'énergie en excès devient

$$E_{ex} = 2\pi N\rho \int g(r)u(r)r^2 dr. \tag{1.4.4}$$

Ainsi, l'énergie totale du liquide s'écrit

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT + 2\pi N\rho \int g(r)u(r)r^2 dr. \tag{1.4.5}$$

La relation (1.4.5) suppose, bien sûr, qu'il n'y a pas d'effet à 3 corps ou plus dans le système.

1.4.2 Equation de la pression

La pression est une grandeur intensive, donc indépendante de N. Dans l'ensemble grand-canonique, la pression obtenue à partir de la fonction de partition est

$$PV = k_BT\frac{\partial \ln \Xi(V,T,\mu)}{\partial V} = Nk_BT + (PV)^{res}, \tag{1.4.6}$$

où la partie $(PV)^{res}$ est la contribution résiduelle qui s'ajoute à la contribution idéale. Cette partie résiduelle est une mesure de l'effet des forces d'interaction et peut se mettre sous la forme

$$(P)^{res} = -\frac{\rho}{3N}\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \nabla_i U_N(\mathbf{r}_i) \right\rangle. \tag{1.4.7}$$

En calculant la moyenne dans cette équation, la pression résiduelle prend la forme suivante

$$(P)^{res} = -\frac{\rho}{3NZ_N(V,T)} \int \exp\left[-\beta U_N(\mathbf{r}^N)\right] \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i.\nabla_i \left(\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{N} u(r_{ij})\right) d\mathbf{r}^N. \tag{1.4.8}$$

Ici, $Z_N(V,T) = \int \exp\left[-\beta U_N(\mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{r}^N$ est l'intégrale de configuration qui dépend uniquement du potentiel d'interaction. L'équation (1.4.8) s'écrit sous la forme

$$(P)^{res} = -\frac{\rho}{3N}\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{Z_N(V,T)}\int \exp\left[-\beta U_N(\mathbf{r}^N)\right]\mathbf{r}_{ij}.\nabla_{ij}u(r_{ij})\right)d\mathbf{r}^N$$

$$= -\frac{\rho}{6}(N-1)\int\int r_{12}\frac{du(r_{12})}{dr_{12}}\left(\frac{1}{Z_N(V,T)}\int ...\int \exp\left[-\beta U_N(\mathbf{r}^N)\right]\mathbf{r}_3...\mathbf{r}_N\right)d\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2.$$

Par identification avec les équations (1.3.8) et (1.3.13), la pression résiduelle prend la forme

$$(P)^{res} = -\frac{\rho^2}{6}\int r\frac{du(r)}{dr}g(r)d\mathbf{r}. \tag{1.4.9}$$

Par introduction des cordonnées sphériques, cette équation devient

$$(P)^{res} = -\frac{2\pi\rho^2}{3}\int \frac{du(r)}{dr}g(r)r^3dr. \tag{1.4.10}$$

Ainsi, la pression du viriel s'écrit, en unités réduites

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3k_BT}\int \frac{du(r)}{dr}g(r)r^3dr. \tag{1.4.11}$$

1.4.3 Equation de la compressibilité

L'expression de la compressibilité isotherme, χ_T, est un résultat déduit dans l'ensemble grand-canonique et exprime la variation de la densité avec la pression, à température constante

$$\chi_T = k_BT\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T. \tag{1.4.12}$$

En combinant la relation qui fait le lien entre la compressibilité isotherme et les fluctuations de densité [42], on obtient l'équation de compressibilité

$$k_BT\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T = \rho^2\int (g(r)-1)\,dr, \tag{1.4.13}$$

ou encore

$$\rho k_BT\chi_T = S(q=0). \tag{1.4.14}$$

Il faut noter que cette équation est obtenue sans faire d'approximation particulière sur l'énergie potentielle $U_N(\mathbf{r}^N)$. Il est remarquable que l'équation de compressibilité ne requière que la connaissance de la fonction de distribution de paire et non celle des fonctions d'ordre supérieur. Au voisinage du point critique, les fluctuations de densité deviennent très grandes, entraînant une divergence du facteur de structure en $q = 0$. La relation (1.4.13) fournit une équation d'état du système comparable à la relation (1.4.11). En effet, la pression obtenue en intégrant (1.4.13) par rapport à la densité pourrait être comparée à l'équation du viriel (1.4.11), mais cette démarche est difficile à réaliser. En effet, il faudrait calculer la fonction de distribution radiale en un grand nombre de points sur un chemin thermodynamique approprié. Il est préférable de dériver (1.4.11) afin d'obtenir une équation locale qui aura l'avantage de permettre de comparer directement les compressibilités obtenues par les deux voies indépendantes.

De toute évidence, la fonction $g(r)$ dépend de la densité, mais nous considérerons que le potentiel de paire n'en dépend pas. Dans ces conditions, la dérivation de (1.4.11) par rapport à la densité aboutit à

$$\frac{1}{k_B T}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 1 - \frac{2\rho}{3k_B T}\int r\frac{du(r)}{dr}\left[g(r) + \frac{\rho}{2}\frac{\partial g(r)}{\partial \rho}\right]dr \qquad (1.4.15)$$

qui est l'inverse de la compressibilité à un facteur $\rho k_B T$ près. Les deux expressions (1.4.14) et (1.4.15) de la compressibilité auront leur importance au chapitre 2 parce que la concordance des résultats obtenus par ces deux voies distinctes sera un critère important pour apprécier la qualité des approximations que nous utiliserons. En effet, pour la valeur exacte de $g(r)$, la compressibilité du viriel doit s'identifier à celle qui est proportionnelle à la limite du facteur de structure lorsque q tend vers 0. Ce critère constitue la cohérence thermodynamique.

1.4.4 Capacité calorifique

Avant le développement de la thermodynamique moderne, on pensait que la chaleur était un fluide calorifique. Les corps étaient donc susceptibles de contenir une certaine quantité de ce fluide, d'où l'appellation capacité calorifique. Aujourd'hui, on considère que l'énergie interne des systèmes est constituée des énergies cinétiques et potentielles microscopiques. La capacité calorifique est une grandeur permettant de quantifier l'apti-

tude d'un corps à absorber ou restituer de l'énergie par échange de chaleur au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

La capacité calorifique mesure donc l'effet d'une addition de chaleur sur la température du système. En d'autres termes, c'est une mesure de l'énergie thermique qu'il faut ajouter ou retrancher au système pour modifier sa température. Rigoureusement :

$$C = \lim_{\Delta T \longrightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}. \tag{1.4.16}$$

En général, la chaleur n'est pas une fonction d'état. Cependant, lors des transformations à volume ou pression constante, il existe un lien entre la chaleur échangée Q et la variation de l'énergie E ou de l'enthalpie H du système. Ainsi, à volume constant, on obtient

$$C_V = \lim_{\Delta T \longrightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{1.4.17}$$

et à pression constante,

$$C_P = \lim_{\Delta T \longrightarrow 0} \frac{Q_P}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \tag{1.4.18}$$

Dans ce travail, nous nous intéresserons à la capacité calorifique à volume constant. Puisque

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}k_B T + 2\pi\rho \int u(r) g(r) r^2 dr, \tag{1.4.19}$$

alors

$$C_V = \frac{3}{2}N k_B + 2\pi N\rho \int u(r) \left[\frac{\partial g(r)}{\partial T}\right]_V r^2 dr. \tag{1.4.20}$$

1.4.5 Potentiel chimique

D'après Kirkwood [43] le potentiel chimique d'un système peut s'exprimer par la relation

$$\beta\mu_{ex} g(r,\lambda) = \int_0^1 d\lambda \int \frac{\partial \beta u(r,\lambda)}{\partial \lambda} g(r,\lambda) d\mathbf{r}, \tag{1.4.21}$$

où $\beta = (k_B T)^{-1}$ est l'inverse de la température, $u(r)$ est le potentiel de paire et $g(r,\lambda)$ est la fonction de corrélation de paires entre une particule partiellement couplée dans un système de particules identiques de diamètre d. Afin d'insérer une particule dans le fluide, il faut créer une cavité de diamètre entre 0 et d, et $\beta\mu_{ex}$ est l'énergie exigée pour créer la cavité de diamètre d. Le paramètre λ est le paramètre de remplissage qui couple

une particule au reste des particules dans le système. Si $\lambda = 0$, la particule n'existe pas dans le système alors que si $\lambda = 1$, la particule est entièrement couplée au système, c'est-à-dire qu'elle fait partie intégrante du système. L'utilisation directe de l'équation (1.4.21) implique une intégration thermodynamique le long d'un chemin approprié. Ceci est effectué en réalisant des calculs répétés de la fonction de corrélation de paire $g(r, \lambda)$ pour différentes valeurs de λ, ce qui représente une charge de calcul lourde et constitue un inconvénient important. C'est la raison pour laquelle il a été souhaitable d'exprimer le potentiel chimique en termes de fonctions de corrélation par

$$\beta\mu_{ex} = 4\pi\rho \int \left[\gamma(r) + B(r) - h(r) + \frac{1}{2}h(r)\left(\gamma(r) + \frac{4}{3}B(r)\right)\right] r^2 dr, \tag{1.4.22}$$

avec $B(r)$, la fonction bridge. L'exploitation de cette relation sera entreprise en détails au chapitre 2 lorsque nous aurons présenté les outils nécessaires.

1.5 Diagramme de phases

1.5.1 Introduction

Le diagramme de phases du système, appellé aussi diagramme d'équilibre des phases, résume en une figure simple un grand nombre de renseignements sur les conditions de température, de pression, de volume et de composition pour lesquelles les différentes phases d'un corps pur ou d'un mélange sont thermodynamiquement stables et en équilibre.

La mécanique statistique a été développée à l'origine pour l'étude des systèmes de particules identiques telles que les atomes ou les petites molécules. Cependant, il est également indispensable de s'intéresser à l'étude du comportement des phases de systèmes plus complexes. Par exemple, pour préparer un système colloïdal, il est indispensable de connaître dans quelles conditions de pression et de température il est stable par rapport à une séparation de phase. Dans ce paragraphe, nous allons exposer la démarche que nous avons choisie pour construire un diagramme de phases liquide-gaz, c'est-à-dire comment nous obtenons la spinodale, la binodale et la localisation du point critique. Les résultats présentés ici pour illustrer cette démarche ont été obtenus avec le potentiel de Lennard-Jones et les unités réduites employées sont telles que $\rho^* = \frac{N}{V}\sigma^3 = \rho\sigma^3$ et $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} = \frac{1}{\beta\epsilon}$.

1.5.2 Allure générale des diagrammes de phases

La mesure des couples de paramètres (T, P), (T, V), (P, V) et (T, ρ) de coexistence de phases permet de tracer le diagramme des phases de tout corps pur. Ce dernier à l'allure représentée sur la figure (1.5.1).

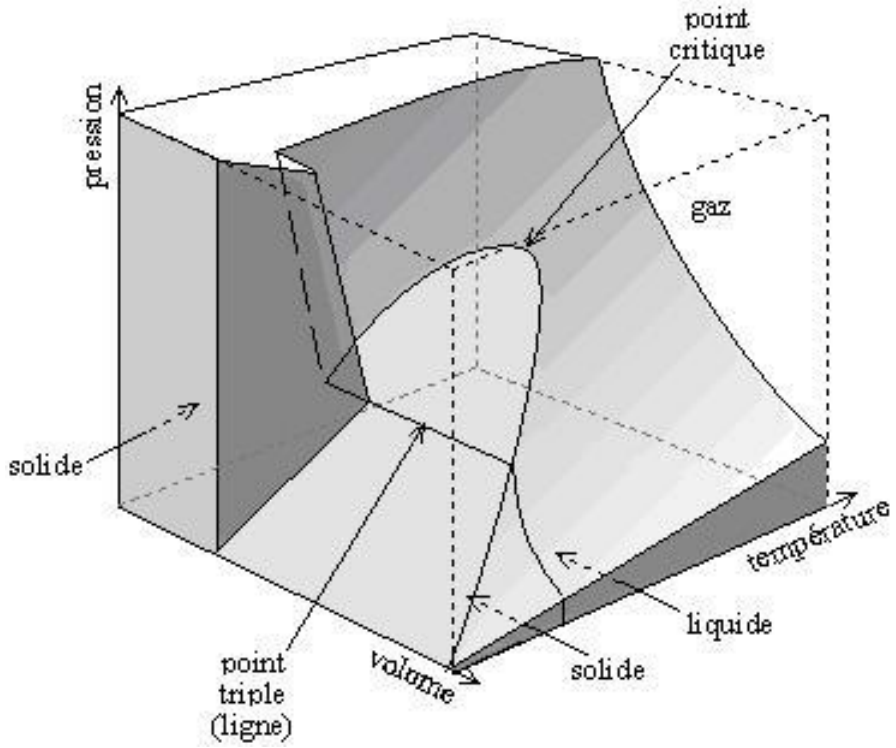


FIG. 1.5.1 – Diagramme de phases d'un corps pur en coordonnées (P, V, T).

Le diagramme (P, T) est le plus couramment utilisé car les paramètres T et P sont indépendants et intensifs. Bien que P et V soient thermodynamiquement conjuguées, les diagrammes (P, V) sont souvent utilisés pour présenter des machines thermiques. Dans cette thèse, nous nous intéresserons à l'étude de diagrammes en coordonnées (T, ρ).

– **Diagrammes** (P, T)

Ce diagramme montre la variation de la pression en fonction de la température (figure 1.5.2).

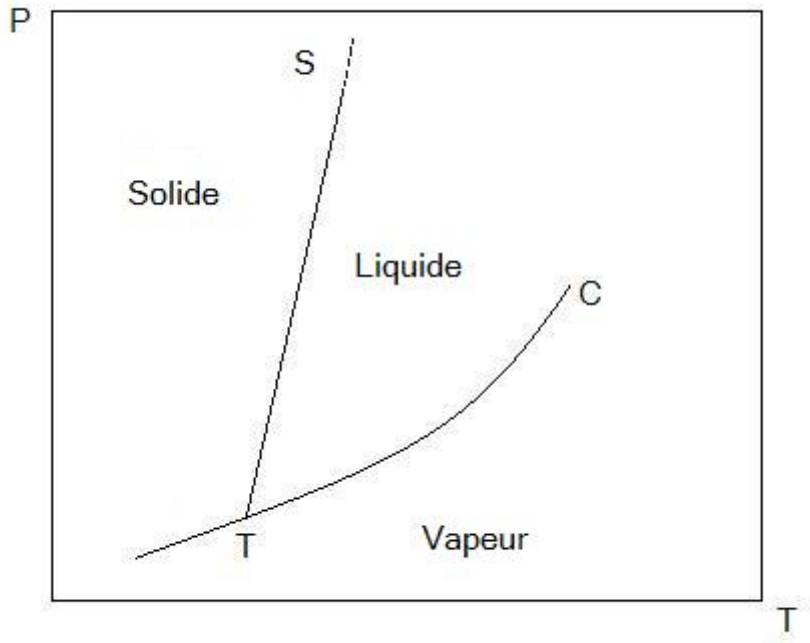


FIG. 1.5.2 – Diagramme de phases d'un corps pur en coordonnées (P, T).

La branche TC représente l'ensemble des conditions dans lesquelles on peut observer la coexistence d'un liquide et de sa vapeur. Le point critique noté C, situé sur la courbe de vaporisation, est le point extrême de la coexistence liquide-vapeur, c'est-à-dire qu'au-delà de ce point, on ne peut plus distinguer les deux phases liquide et gaz. Il existe alors une seule phase appelée fluide. On peut donc passer de manière continue du gaz au liquide, car le liquide et le gaz sont deux phases désordonnées qui ne diffèrent que par leur densité.

La branche TS sépare le liquide du solide. Il n'y a pas de point critique sur cette branche qui décrit les conditions des transitions fusion-solidification. Ceci signifie que, quelque soit la pression, le passage du liquide au solide se fait toujours par une transition discontinue. Le solide où les atomes sont régulièrement disposés aux nœuds d'un réseau, est toujours différent du liquide qui est une phase dense, mais désordonnée.

L'intersection entre les deux branches solide-liquide et liquide-vapeur nous permet de définir le point triple T, point de coexistence des trois phases solide, liquide et gaz. En-dessous du point triple, on trouve la coexistence gaz-solide.

– **Diagrammes** (T, ρ)

Dans le plan (T, ρ) (figure 1.5.3), on observe que, pour les températures supérieures à la température critique T_c, le système se trouve dans un état fluide ou dans un état solide à

forte densité. Par ailleurs, ces deux phases peuvent coexister. Il en est de même au-dessous de la température T_t (point triple). Aux températures intermédiaires (entre T_c et T_t), la phase désordonnée se scinde en deux types de systèmes, le liquide et le gaz.

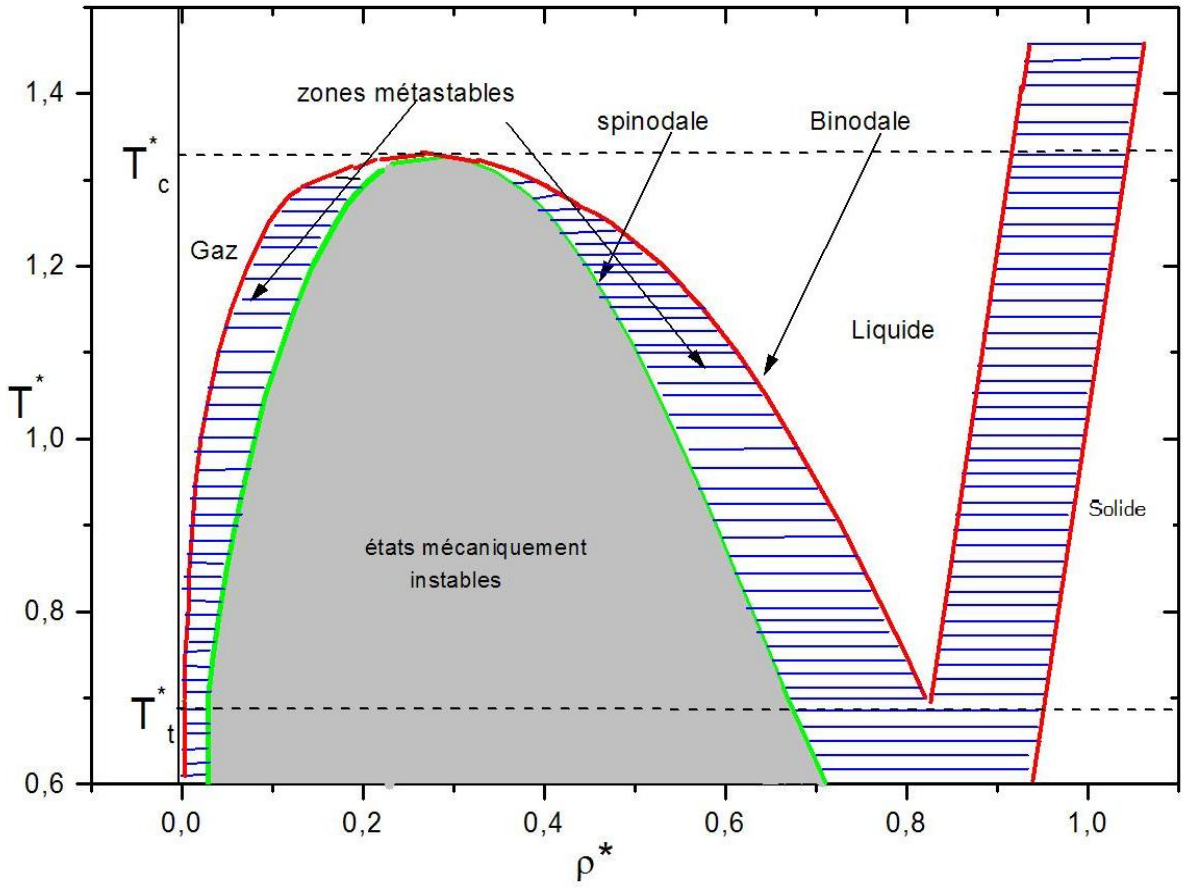


FIG. 1.5.3 – Diagramme de phases en coordonnées (T, ρ).

La zone de coexistence de ces deux phases est limitée par la courbe binodale. La zone grisée représente les états mécaniquement instables. Elle est délimitée par la ligne spinodale. Entre la spinodale et la binodale, on trouve les états métastables.

1.5.3 Construction du diagramme de phases liquide-gaz

Dans ce travail, nous nous concentrerons sur l'étude de la coexistence liquide-gaz par la méthode des équations intégrales. Nous exposons ici les différentes caractéristiques de cette coexistence et la méthodologie pour la déterminer.

– **La binodale**

La condition de coexistence entre deux phases est que les pressions, les températures et les potentiels chimiques soient égaux dans ces deux phases. Pour une isotherme, on

obtient

$$\begin{cases} P_V = P_L \\ \mu_V = \mu_L \end{cases} \tag{1.5.1}$$

où P_V, P_L et μ_V, μ_L, sont respectivement les pressions et les potentiels chimiques à l'état vapeur et liquide. Pour obtenir la courbe de coexistence liquide-vapeur, appelée binodale, il faut donc résoudre le système d'équations (1.5.1) pour une isotherme donnée. Pour ce faire, on trace tout d'abord, la pression en fonction du potentiel chimique (figure 1.5.4). Le point d'intersection entre la branche liquide et la branche vapeur représente la pression et le potentiel chimique de coexistence. Après avoir obtenu la pression de coexistence, la deuxième étape consiste à tracer la pression en fonction de la densité (figure 1.5.5), ainsi que le potentiel chimique en fonction de la densité (figure 1.5.6).

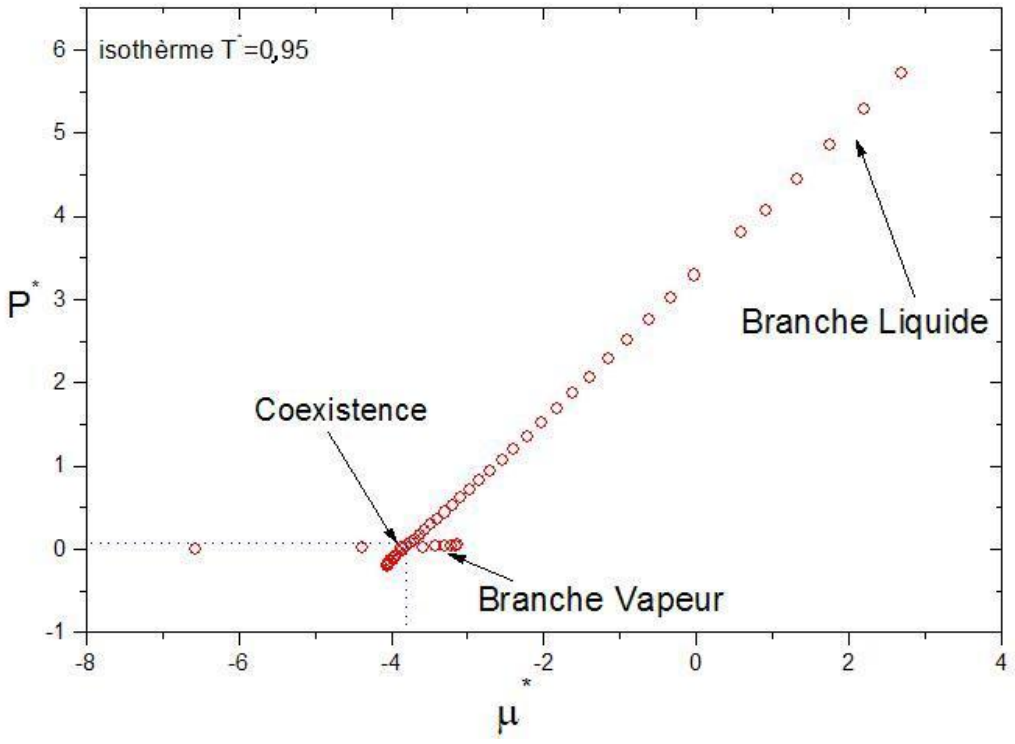


FIG. 1.5.4 – Pression en fonction du potentiel chimique pour un fluide de Lennard-Jones.

On voit bien qu'il y a deux densités pour la pression de coexistence. Sur la branche vapeur, on trouve la densité de la vapeur, et sur la branche liquide, on trouve celle du liquide. Il en est de même avec le potentiel chimique.

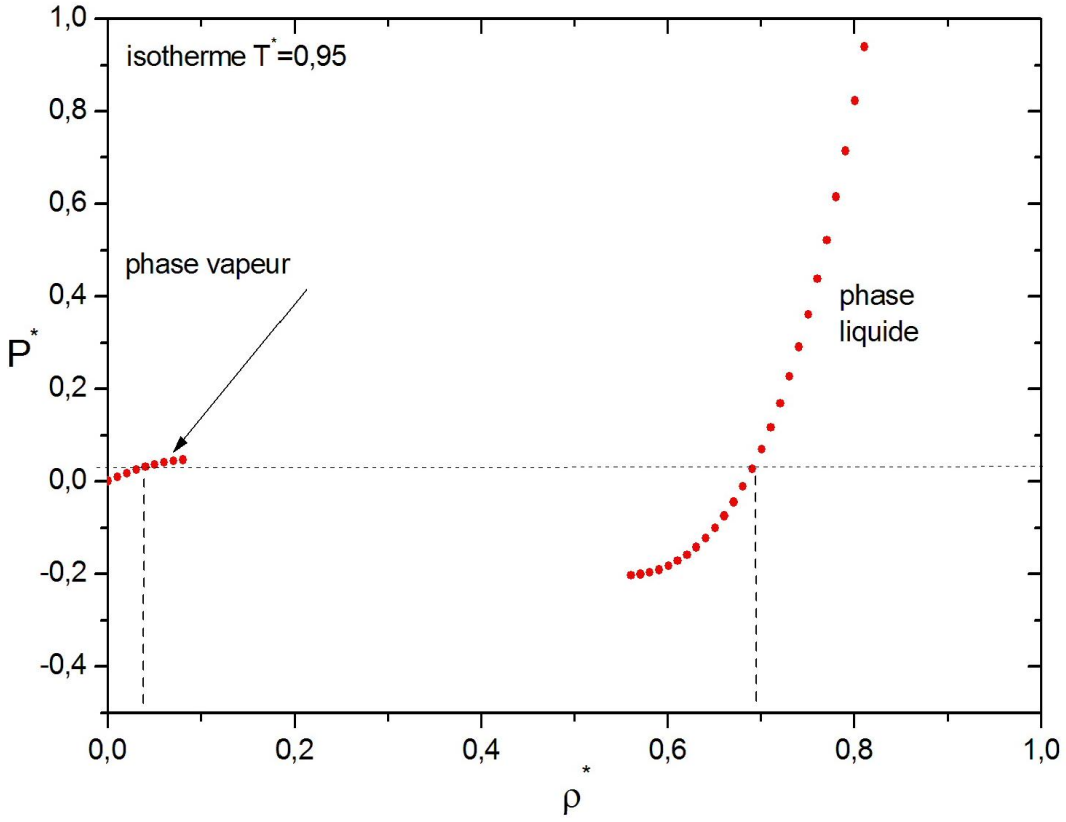


FIG. 1.5.5 – Pression en fonction de la densité pour un fluide de Lennard-Jones.

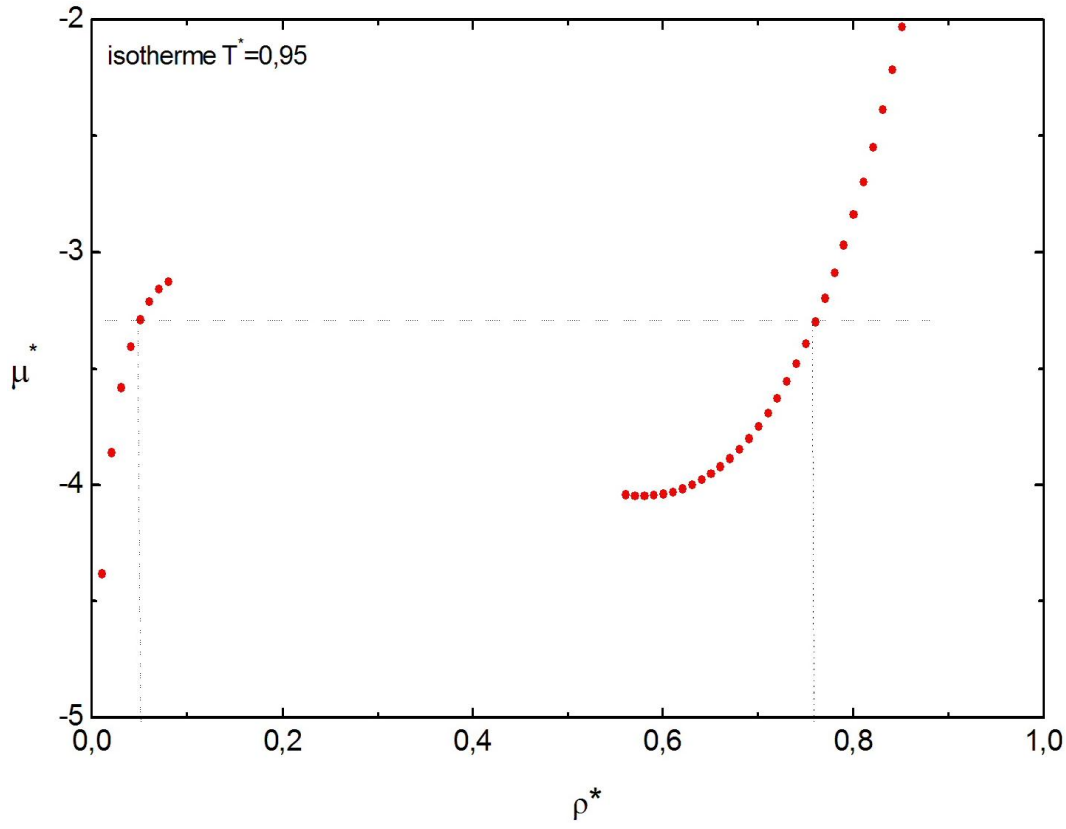


FIG. 1.5.6 – Potentiel chimique en fonction de la densité pour un fluide de Lennard-Jones.

– **La spinodale**

La condition de stabilité mécanique d'un système est donnée par la relation $-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T > 0$. La région pour laquelle cette relation n'est pas vérifiée s'appelle région instable. Elle est délimitée par la courbe spinodale qui est la limite de stabilité mécanique du système. Pour déterminer les points de la spinodale, on trace donc la pression en fonction de la densité pour une isotherme donnée (figure 1.5.5). Il existe bien deux points pour lesquels cette courbe admet deux tangentes horizontales. Ces deux points représentent les points de la courbe de la spinodale, c'est-à-dire que l'inverse de compressibilité est nulle en ces deux points (figure 1.5.7).

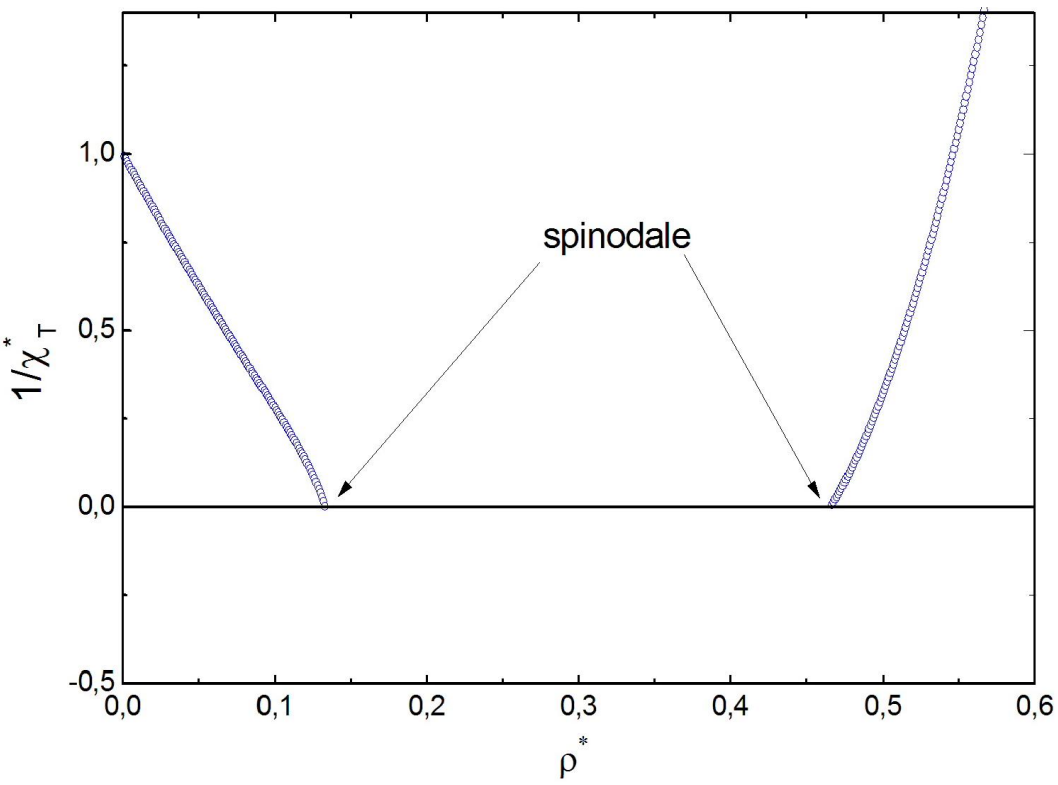


FIG. 1.5.7 – Inverse de la compressibilité isotherme pour un fluide de Lennard-Jones à la température $T^* = 0,95$.

On ne peut qu'approcher les "zéros" de la fonction $1/\chi_T^*$ donc, en pratique, pour trouver les valeurs de la spinodale, nous extrapolons la courbe de l'inverse de la compressibilité.

– **Point critique**

Nous avons déjà mentionné qu'au-delà de la température critique, on ne peut plus liquéfier le gaz. Sur le diagramme (T, ρ), la courbe de liquéfaction délimitant les régions des phases gazeuse et liquide se termine à la température critique (figure 1.5.3). Cette limite dans la

courbe de liquéfaction doit se retrouver dans les propriétés comparées des deux phases. Si l'on examine la densité des deux phases, à pression constante, on se rend compte que la densité du liquide et celle du gaz se rapprochent l'une de l'autre lorsque la température du système se rapproche de la température critique. A cette température, les deux densités sont égales. Ainsi, les propriétés physiques des deux phases se confondent à la température critique de telle sorte que l'observateur extérieur ne peut plus différencier une phase de l'autre.

– **Estimation du point critique**

La séparation entre les états métastables et les états instables est marquée par la ligne spinodale le long de laquelle l'inverse de compréssibilité est nul. Les courbes de compressibilité isotherme nous permettent de donner une estimation directe de la température critique T_c. Le principe consiste à tracer ces courbes en fonction de de la densité au voisinage du point critique. Au moment où l'inverse de la compressibilité isotherme devient nul (figure 1.5.8), on passe par la température critique.

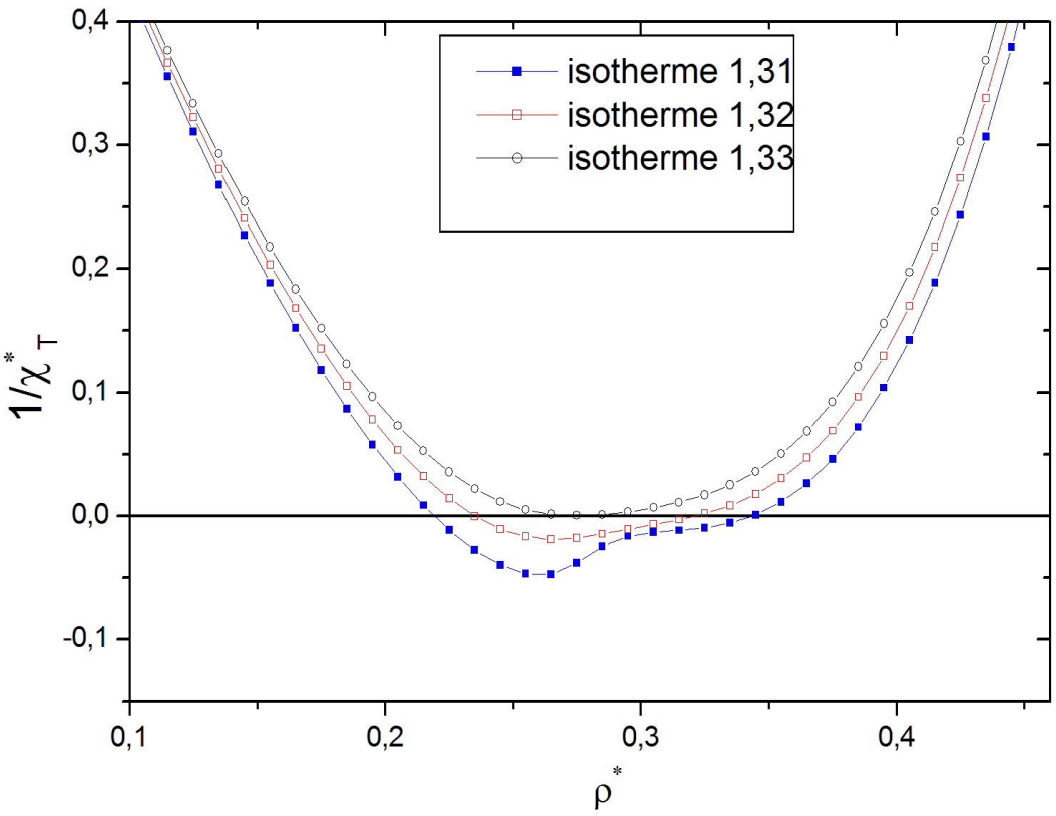


FIG. 1.5.8 – Inverse de la compressibilité isotherme pour un fluide de Lennard-Jones.

Il faut noter que, sur la figure 1.5.8 l'inverse de la compressibilité est négatif pour les deux isothermes T^*=1,31 et T^*=1,32. Normalement il n'y a pas de solution physique dans cette région parce que la région est instable, mais, comme nous le verrons au chapitre 2, la méthode des équations intégrales peut donner numériquement une solution dans cette région. Cette solution n'est pas physique et n'est montrée qu'à titre indicatif.

En principe, les deux lignes binodale et spinodale se rejoignent au point critique. D'une part, cette démarche nous permet de déduire que le point critique se trouve au maximum de la courbe de spinodale (figure 1.5.3). D'autre part, il peut être déduit à partir des branches liquide et vapeur de la binodale. En fait, à l'aide des isothermes sous-critiques, on peut déterminer la densité critique, en utilisant la relation suivante

$$\frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) = \rho_c + A(T_c - T) \tag{1.5.2}$$

avec ρ_L et ρ_V, les densités des phases liquide et vapeur et T_c, la température critique qui peut être extraite de la loi

$$\frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) = B\,(T_c - T)^{\beta} + C\,(T_c - T)^{\beta+\Delta}\,. \tag{1.5.3}$$

Cette équation contient un terme de correction qui résulte de la théorie des groupes de renormalisation [44–46]. Dans ces deux équations (1.5.2) et (1.5.3), les paramètres ρ_c, T_c, A, B et C peuvent être obtenus à partir des valeurs de ρ_L et ρ_V, et les exposants ont pour valeurs β=0,325 et Δ=0,5.

On peut aussi faire une estimation directe de température et de la densité critique à partir des maximum de C_V le long de chaque isotherme (figure 1.5.9). L'apparition d'une divergence de la courbe $C_V = C_V(\rho)$ est la signature du point critique. Typiquement, nous voyons que pour T^*=1,33, la divergence de C_V n'a pas lieu, mais qu'à T^*=1,32 elle s'est produite. Après avoir analysé les deux figures 1.5.8 et (1.5.9), on constate donc que la température critique se trouve entre $1,33$ et $1,32$ et les deux grandeurs physiques (χ_T et C_V) donnent des résultats cohérents pour la localisation de la température critique. La densité critique ρ_c, peut être obtenue à partir de la ligne de Widom [47] qui représente les maximums de la capacité calorifique à volume constant C_V. L'intersection de cette ligne avec la spinodale nous permet de déterminer ρ_c avec une bonne précision.

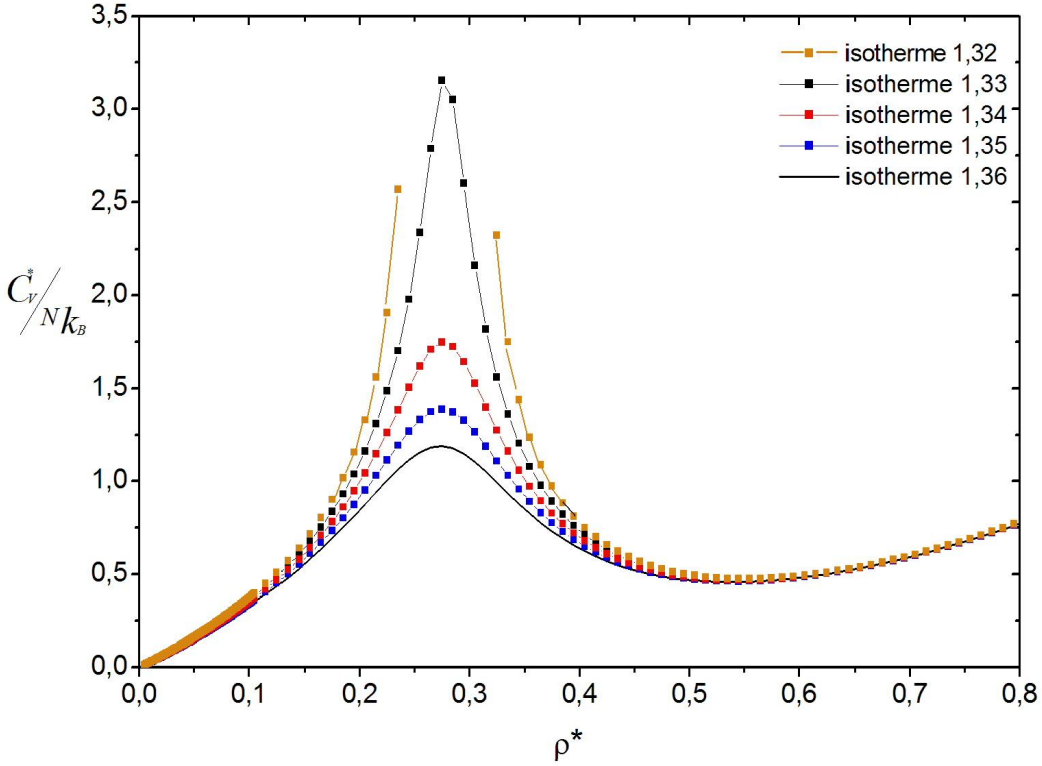


FIG. 1.5.9 – Capacité calorifique pour un fluide de Lennard-Jones.

Chapitre 2

Méthode des équations intégrales

2.1 Introduction

La définition de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et celles d'autres fonctions de corrélation (fonction de corrélation directe $c(r)$ et fonction de corrélation indirecte $\gamma(r)$ est issue de la célèbre équation d'Ornstein et Zernike (OZ) [2]. Conçue au début du $XX^{\text{ème}}$ siècle pour décrire le comportement critique des fluides, l'équation OZ permet de donner une représentation analytique de la partie asymptotique de ces fonctions en termes d'une longueur de corrélation qui diverge à l'approche du point critique. De manière générale, cette équation contient deux inconnues, $c(r)$ et $\gamma(r)$. Il est donc nécessaire de trouver une autre relation reliant ces deux inconnues afin de pouvoir résoudre cette équation. La deuxième relation s'appelle relation de fermeture. Elle est approximative et, pour chaque fermeture, nous obtenons une équation intégrale. Plusieurs développements ont été proposés dès les années 1930 avec les travaux de Kirkwood [43], Bogoliubov, Born, Yvon et Green qui ont conduit à une description des fonctions de corrélation sous forme d'équations hiérarchiques [48]. Néanmoins, les succès pour décrire la structure et les grandeurs thermodynamiques des liquides sont restés en demi-teinte, en particulier lorsque ces derniers sont denses, c'est-à-dire près du point de fusion. Dans les années 1960, les travaux de Weeks, Chandler et Anderson [49] fondés sur un développement en perturbations de la partie attractive du potentiel d'interaction ont permis d'apporter des améliorations significatives. Toutefois, ces méthodes dites perturbatives ont été plus ou moins abandonnées, pour des raisons techniques notamment.

En 1958, Percus et Yevick [18] proposèrent une fermeture simple pour résoudre le

système d'équations intégrales. Cependant, cette équation ne donne de bons résultats que pour des potentiels très durs et de courte portée. Par contre, l'équation de la chaîne hyper réticulée HNC proposée durant la même période [4] améliore les prédictions là où celle de PY fait défaut. Ces deux équations sont, en quelque sorte, complémentaires. En réalité, de nombreux potentiels possèdent à la fois une partie fortement répulsive à courte distance et une partie attractive faible de longue portée. Dans ce cas, aucune des deux théories PY et HNC n'est vraiment adaptée. L'approximation sphérique moyenne MSA [50] qui est une extension de celle de PY lorsque l'on traite la partie à longue distance du potentiel de paire, améliore les prédictions de la structure et de la thermodynamique. De plus, lorsque le système de référence est un fluide de sphères dures, l'approximation MSA conduit à des solutions analytiques. Sa généralisation dans le cas des potentiels continus, plus réalistes, est l'équation Soft-core Mean Spherical Approximation (SMSA) [51–53] qui combine les avantages de PY et de HNC.

Néanmoins, toutes ces équations présentent des défauts. D'une part, elles sont incapables de fournir simultanément des résultats cohérents pour la structure et les grandeurs thermodynamiques d'un fluide donné. D'autre part, la compressibilité (1.4.15) obtenue par dérivation de l'équation de viriel (1.4.11) et celle obtenue par l'équation de compressibilité (1.4.14) ne sont pas égales, signe d'une incohérence thermodynamique. Ceci démontre que ces équations sont approximatives. Normalement, avec une théorie exacte, les deux voies pour obtenir la compressibilité devraient donner les mêmes résultats.

Une des voies de recherche qui a conduit à des améliorations importantes durant ces dernières années, est orientée vers la réduction de l'incohérence thermodynamique qui vient d'être mentionnée. Il a été montré, à partir des travaux de Morita [54], que la fonction de corrélation de paire $g(r)$ est liée par une relation formellement exacte au potentiel d'interaction $u(r)$ et à une grandeur $B(r)$ appelée fonction bridge qui représente une série infinie de diagrammes irréductibles convergeant très lentement. Les résultats produits grâce à cette nouvelle formulation ont été fondamentaux pour la théorie des liquides, conduisant à des équations intégrales cohérentes contenant un paramètre ajustable déterminé par un critère dit de cohérence thermodynamique. Ces avancées ont valu à la théorie des équations intégrales de s'imposer à l'heure actuelle pour la description théorique des liquides et, ainsi, de devenir une référence.

La construction de diagrammes de phases par la méthode des équations intégrales,

et plus particulièrement au voisinage de point critique, a été un objectif important de la physique de l'état liquide au cours de ces dernières années [55] et reste un sujet de recherche ouvert. En effet, cette méthode possède un verrou bien connu lié à la divergence de certaines propriétés thermodynamiques comme la compressibilité isotherme, la chaleur spécifique et la longueur de corrélation lorsqu'il s'agit d'étudier le comportement des liquides dans la région critique. Ces divergences demandent une description des fonctions de corrélation sur une extention spatiale en principe infinie, ce qui est bien entendu inatteignable numériquement. L'un des points importants de ce travail est de pouvoir décrire les fonctions de corrélations et les grandeurs thermodynamiques aussi près que possible du point critique, tout en garantissant une bonne précision. Ceci requiert l'utilisation d'une relation de fermeture très efficace, le calcul très précis des grandeurs thermodynamiques et un algorithme de résolution des équations intégrales rapide et efficace permettant d'obtenir les fonctions de corrélation sur une grande extention spatiale afin de prendre en compte, autant que possible, l'augmentation des longueurs de corrélation. De plus, l'utilisation d'une méthode adaptative permet de construire le diagramme de phases liquide-vapeur de façon efficace et précise, comme nous le verrons dans ce chapitre.

Dans cette thèse, notre travail consiste à utiliser la relation de fermeture de Sarkisov [3]. A l'origine, celle-ci a été appliquée au système de sphères dures. Dans le régime dense, cette approximation améliore les résultats de PY et de HNC en réduisant considérablement l'incohérence thermodynamique. Du fait que cette approximation ne contient pas de paramètre ajustable, sa différentiation devient facile car la fonction bridge ne dépend que de la densité et de la température. Par contre, l'approximation de Vompe et Martynov (VM) [56] dépend d'un tel paramètre et il faudrait aussi différentier ce paramètre par rapport à la densité et la température. Dans ce cas, l'équation de compressibilité qui découle du viriel prend une forme compliquée.

La procédure de calcul des grandeurs thermodynamiques comme la compressibilité isotherme ou la chaleur spécifique exige le calcul explicite des dérivées de la fonction de distribution radiale et du potentiel d'interaction par rapport à la densité et la température. Ces calculs doivent être effectués numériquement, souvent en différences finies avec un degré de précision élevé. Dans notre cas, nous calculerons ces dérivées en utilisant la méthode linéaire tangent [57], avec un outil basé sur la différentiation automatique du code des équations donnant accès à un calcul exact de ces dérivées. Elles nous permettront

de déterminer les grandeurs thermodynamiques qui interviennent dans la construction du diagramme de phases avec une très bonne précision et de tester la cohérence thermodynamique de la fermeture.

L'obtention des fonctions de corrélation qui sont solutions du système d'équations intégrales se fait numériquement au moyen d'une méthode proposée par Labik *et al.* [58] (LMV) qui combine une méthode itérative directe et la méthode de Newton-Raphson. Associée à l'utilisation d'une transformée de Fourier rapide, cette méthode montre des capacités et une rapidité de convergence importantes dans un grand domaine de températures et de densités. Ces qualités sont cruciales pour calculer les fonctions de corrélations sur une grande extention spatiale requise en particulier au voisinage du point critique, ce qui peut devenir numériquement lourd.

Ce chapitre est organisé comme suit. Après avoir rappelé, dans la section (2.2), les équations fondamentales pour la structure, à savoir l'équation Ornstein-Zernike et les relations de fermeture les plus courantes, nous présenterons une nouvelle formulation de l'équation intégrale de Sarkisov pour décrire les propriétés structurales et le comportement du diagramme de phases de divers modèles de fluides. Cela nous permettra de résoudre le problème de l'incohérence thermodynamique. Dans la section (2.3), nous exposerons les principales méthodes de résolution numérique utilisées au cours de cette thèse, à savoir la méthode de LMV et la méthode linéaire tangent pour le calcul des dérivées, ainsi que la technique adaptative pour la construction du diagramme de phases. Dans la section (2.4), nous présenterons la démarche choisie dans cette thèse ainsi que les formules analytiques pour les grandeurs thermodynamiques dans le cas où le potentiel est discontinu. Les résultats des calculs effectués avec la nouvelle fermeture seront donnés à titre démonstratif dans les sections (2.5) (pour le fluide de Lennard-Jones) et (2.6) (pour un fluide de sphères dures).

2.2 Les équations fondamentales

2.2.1 Relation d'Ornstein-Zernike

Le point de départ de la théorie de l'état liquide, lorsqu'il est décrit en termes de fonctions de corrélation, est l'équation d'Ornstein-Zernike [2]. La fonction de corrélation totale $h(r)$, définie dans le chapitre 1, est une somme de deux contributions. Dans l'espace

réel, elle s'écrit :

$$h(r) = c(r) + \rho \int c\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\right|\right) h(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \tag{2.2.1}$$

La première contribution à $h(r)$ est la fonction de corrélation directe $c(r)$ qui représente la corrélation entre deux particules due à leur interaction directe. La deuxième contribution est la fonction de corrélation indirecte $\gamma(r)$ qui représente la corrélation entre deux particules par l'intermédiaire des autres particules du liquide. Elle s'exprime par un produit de convolution des fonctions de corrélations. Par transformation de Fourier, l'équation OZ prend une forme beaucoup plus simple dans l'espace réciproque, la convolution se transformant en un produit simple

$$h(q) = \frac{c(q)}{1 - \rho c(q).} \tag{2.2.2}$$

Sous cette forme, l'équation OZ montre que les deux fonctions de corrélation véhiculent les mêmes informations. La connaissance de l'une entraîne celle de l'autre. Cependant, l'équation OZ contient deux inconnues. Il est donc nécessaire de trouver une autre relation appelée relation de fermeture qui, elle, n'est pas connue exactement.

2.2.2 Fonction bridge

Concernant ce qui précède, il est évident qu'afin de déterminer les fonctions de corrélation pour un potentiel de paire donné $u(r)$, l'équation OZ doit être combinée avec une relation de fermeture [48, 59–61] dont l'expression peut être mise sous la forme

$$\begin{aligned} g(r) &= \exp\left[-\beta u(r) + h(r) - c(r) + B(r)\right] \\ &= \exp\left[-\beta u(r) + \omega(r)\right]. \end{aligned} \tag{2.2.3}$$

L'équation OZ et la relation de fermeture forment la base de la théorie des équations intégrales. Le terme $\omega(r) = h(r) - c(r) + B(r)$ est appelé potentiel de force moyenne [48]. L'équation (2.2.3) peut être considérée comme une définition de la fonction bridge $B(r)$. Elle est une somme infinie des termes et se représente sous la forme

$$B(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n(r). \tag{2.2.4}$$

Cette série est graphiquement représentée par des diagrammes "bridge", d'où le nom attribué à $B(r)$ [48]. Il est clair que la connaissance exacte de $B(r)$ résoudrait nos problèmes. Malheureusement, dans la pratique, la fonction bridge ne peut être représentée que de manière approchée, car la série diagrammatique converge trop lentement. Il y a plusieurs développements théoriques qui ont été apportés pour simplifier $B(r)$ et qui consistent, en fait, à ignorer certains types de diagrammes afin d'obtenir une évaluation approximative de $B(r)$ pour différents modèles de fluides. Une fois qu'une approximation est proposée pour $B(r)$, l'équation (2.2.3) peut être employée comme relation de fermeture pour la relation d'OZ. Donc, pour chaque approximation de $B(r)$, on trouve une équation intégrale. Alors, $h(r)$ et $c(r)$ peuvent être déterminés en résolvant l'ensemble des équations intégrales.

D'après les travaux de Rosenfeld et Ashcroft [59], la fonction bridge a une forme universelle. Le calcul de cette fonction avec divers types d'interactions et son extraction à partir de données de simulation [62–65] ont montré que la forme de $B(r)$ était pratiquement invariable à petite distance. $B(r)$ est négative et varie fortement dans cette région. Elle est proche de zéro ailleurs (figure 2.2.1). En d'autres termes, l'essentiel du comportement de la fonction bridge est dominé par les interactions répulsives à courtes distances. Récemment, ce principe d'universalité a été remis en cause par Duh et Haymet [66] car il semble qu'à un potentiel d'interaction donné ne corresponde qu'une fonction de corrélation indirecte $\gamma(r)$, donc une seule fonction bridge particulière. A partir de là se pose la question très générale [67] de savoir s'il existe une fonctionnelle $B = B[\gamma(r)]$ unique, indépendante du potentiel. Plusieurs auteurs ont proposé des formes différentes pour la fonctionnelle bridge qui peuvent être dépendantes ou non de la forme du potentiel. Dans la suite, nous donnerons les fonctionnelles bridge pour les relations de fermetures courantes.

2.2.3 Relations de fermeture

Nous présenterons un bref aperçu des relations de fermeture classiques les plus utilisées pour déterminer les fonctions de corrélation totale $h(r)$ et directe $c(r)$.

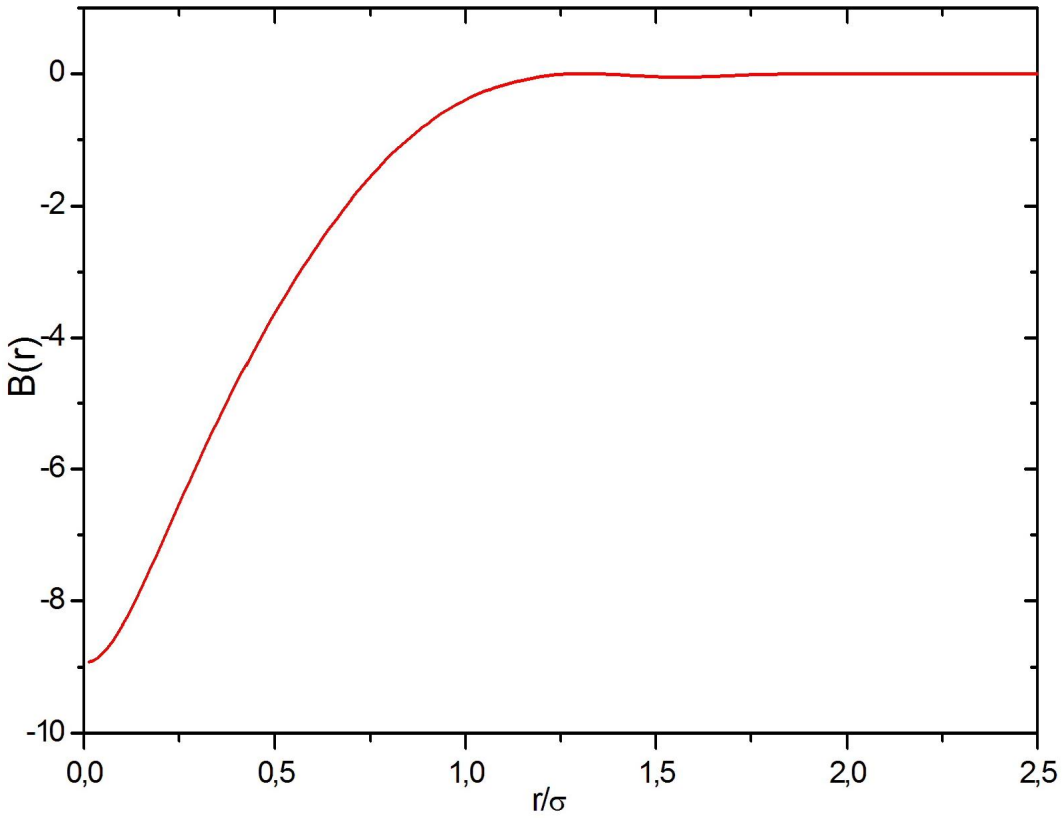


FIG. 2.2.1 – Fonction bridge obtenue par l'équation intégrale de MS pour un fluide de Lennard-Jones avec $T^* = 1,5$ et $\rho^* = 0,7$.

Approximation de Percus-Yevick (PY)

Une fermeture très connue est l'approximation de Percus-Yevick. Celle-ci s'écrit :

$$c_{PY}(r) = \left[1 - \exp\left(\beta u(r)\right)\right] g(r). \tag{2.2.5}$$

La fonction bridge correspondante est

$$B_{PY}(r) = \ln\left[1 + \gamma\left(r\right)\right] - \gamma(r). \tag{2.2.6}$$

Cette approximation donne de bons résultats pour des interactions répulsives à courte portée. Dans le cas du fluide de sphères dures (HS), on obtient une solution analytique.

Approximation sphérique moyenne (MSA)

C'est une fermeture proposée par Lebowitz et Percus [50]. Elle traite les fluides de particules sphériques agissant les unes sur les autres par un potentiel qui contient à la

fois une partie fortement répulsive à courte portée et une partie attractive faible à longue distance. Ainsi, le potentiel peut se mettre sous la forme

$$u(r) = u_1(r) + u_2(r), \tag{2.2.7}$$

dans laquelle u_1 est à courte portée alors que u_2 s'identifie à $u(r)$ à longue distance, soit

$$u_1(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_m) & \text{si } r < r_m \\ 0 & \text{si } r > r_m \end{cases} \tag{2.2.8}$$

$$u_2(r) = \begin{cases} u(r_m) & \text{si } r < r_m \\ u(r) & \text{si } r > r_m, \end{cases} \tag{2.2.9}$$

où r_m est la position du minimum du potentiel $u(r)$. Cette décomposition a été proposée par Weeks, Chandler et Anderson [49]. Si la partie répulsive peut être modélisée par une interaction de sphères dures, alors $g(r)$ est nulle pour des distances inférieures au diamètre des sphères dures σ. A longue distances, $c(r)$ se comporte approximativement comme le potentiel. Dans cette approche, l'approximation sphérique moyenne MSA correspond aux équations

$$\begin{cases} g(r) = 0 & \text{si } r < \sigma \\ c(r) = -\beta u(r) & \text{si } r > \sigma, \end{cases} \tag{2.2.10}$$

et la fonction bridge s'écrit sous la forme

$$B_{MSA}(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ -g(r) + 1 + \ln\left(g\left(r\right)\right) & \text{si } r > \sigma. \end{cases} \tag{2.2.11}$$

La première relation est exacte tandis que la seconde est une approximation. Dans le cas où la partie attractive $u_2(r)$ est nulle (système de sphères dures), on peut montrer que l'équation MSA s'identifie à PY. L'intérêt principal de cette équation réside dans le fait qu'elle conduit à des résultats analytiques pour d'autres potentiels [68–70].

Approximation sphérique moyenne pour les cœurs mous (SMSA)

Si la partie répulsive $u_1(r)$ n'est pas de type HS, on peut utiliser une équation intégrale appelée Soft-core Mean Spherical Approximation (SMSA) qui est une généralisation de MSA pour des potentiel continus [71]. La fonction de distribution radiale prend alors la forme suivante

$$g_{SMSA}(r) = \exp\left[-\beta u_1\left(r\right)\right]\left\{1 + \gamma\left(r\right) - \beta u_2\left(r\right)\right\}. \tag{2.2.12}$$

La fonction bridge pour cette approximation est donnée par

$$B_{SMSA}(r) = -\gamma(r) + \beta u_2(r) + \ln\left[1 + \gamma\left(r\right) - \beta u_2\left(r\right)\right]. \tag{2.2.13}$$

Par rapport à l'équation (2.2.5), la partie à longue portée du potentiel a été ajoutée à la fonction de corrélation indirecte. Par convention, le terme

$$\gamma(r)^* = \gamma(r) - \beta u_2(r) \tag{2.2.14}$$

est appelé terme de renormalisation de la fonction de corrélation indirecte.

Quand $r > r_m$, cette fermeture se réduit à l'approximation MSA. Dans le cas d'un potentiel purement répulsif, nous avons $r_m \to \infty$ et $u_2(r) = 0$, c'est-à-dire que SMSA se réduit à la fermeture de PY. Il est donc clair que SMSA interpole entre PY et MSA.

Approximation de la chaîne hyper-réticulée (HNC)

Cette équation est une approximation de $c(r)$ pour laquelle la fonction bridge est supposée nulle. Sa forme analytique est donnée par

$$c_{HNC}(r) = \exp\left[\left(-\frac{u(r)}{k_B T}\right) + \gamma(r)\right] - \gamma(r) - 1. \tag{2.2.15}$$

Dans ce formalisme, la fonction bridge $B(r)$ est identiquement nulle. Contrairement à PY ou MSA, HNC n'a pas une solution analytique et nécessite une résolution numérique. Notons que la fermeture de PY se retrouve par linéarisation de la fermeture de HNC par rapport à $\gamma(r)$. Ainsi, HNC est plus précise que PY et MSA pour des systèmes qui interagissent par des potentiels de longue portée. Cependant, pour des potentiels à courte portée dont le cas le plus extrême est celui des sphères dures, la situation s'inverse.

Equations intégrales hybrides

Les approximations PY, HNC, MSA et SMSA sont toutes incohérentes. La compressibilité obtenue par dérivation de l'équation du viriel et celle obtenue par l'équation de compressibilité ne sont pas égales. Par conséquent, elles sont incapables de fournir simultanément des résultats corrects pour les propriétés structurales et les grandeurs thermodynamiques.

Afin de réduire l'incohérence thermodynamique, beaucoup de relations ont été proposées. Citons Rowlinson [72] qui fut le premier à proposer une méthode qui prend en compte les avantages de PY à courtes distances et ceux de HNC à longues distances. Il proposa d'interpoler la fonction de corrélation directe $c(r)$ entre celles de PY et HNC. Suivant cette idée, d'autres équations intégrales ont été développées selon le type d'interaction entre les particules. Pour des potentiels de type sphères dures, nous trouvons les équations intégrales proposées par Lado [73] et Rogers et Young [74]. Pour traiter les potentiels qui possèdent une partie attractive, Zerah et Hansen [75] ont proposé une interpolation entre SMSA et HNC, appelée approximation sphérique moyenne hybride HMSA. La fonction de distribution radiale s'écrit alors

$$g_{HMSA}(r) = \exp\left[-\beta u_1\left(r\right)\right]\left\{1 + \frac{\exp\left[f\left(r\right)\gamma^*\left(r\right)\right] - 1}{f\left(r\right)}\right\} \tag{2.2.16}$$

et l'expression de la fonction bridge est

$$B_{HMSA}(r) = -\gamma^*(r) + \ln\left[1 + \frac{\exp\left\{f\left(r\right)\gamma^*\left(r\right)\right\} - 1}{f\left(r\right)}\right], \tag{2.2.17}$$

où la fonction de renormalisation est donnée par la relation 2.2.14.

La fonction d'interpolation $f(r)$ s'écrit en fonction d'un paramètre ajustable A positif tel que

$$f(r) = 1 - \exp(-Ar). \tag{2.2.18}$$

Le paramètre A varie jusqu'à ce que l'on obtienne la cohérence thermodynamique. Fondé sur la constatation que la fonction $f(r)$ n'a d'influence que dans un domaine de distances étroit au voisinage du contact entre particules, l'équation (2.2.18) peut être simplifiée pour $f(r) = f_0$ [76]. Ce paramètre f_0 est déterminé de la même manière que $f(r)$. Lorsque $f_0 = 1$, HMSA se réduit à HNC et, quand $f_0 \longrightarrow 0$, HMSA se réduit à SMSA.

Pour des systèmes dominés par des forces répulsive, c'est-à-dire $u_2 = 0$ et $u_1 = u(r)$, $\gamma^*(r) = \gamma(r)$ et l'approximation HMSA se réduit à celle de Rogers et Young (RY) dont la fonction bridge s'écrit sous la forme

$$B_{RY}(r) = -\gamma(r) + \ln\left[1 + \frac{\exp\{f(r)\,\gamma(r)\} - 1}{f(r)}\right]. \tag{2.2.19}$$

Cette équation montre que RY interpole entre HNC ($f_0 = 1$) et PY ($f_0 \longrightarrow 0$). Cette approximation donne des résultats satisfaisants pour un système de HS, mais elle est incapable de prédire le comportement d'un fluide de Lennard-Jones. Toutes ces équations sont appelées équations intégrales de hybrides.

Approximation HNC modifiée (MHNC)

Un prolongement de l'approche HNC est l'équation intégrale de la chaîne hyper-réticulée modifiée MHNC. L'originalité de cette théorie vient du principe d'universalité de la fonction bridge qui ressort de l'étude systématique de Rosenfeld et Ashcroft [59] et Lado *et al* [77]. On peut ainsi, par exemple, introduire $B_{HS}(r)$ dans la relation de fermeture

$$c_{MHNC}(r) = \exp\left[\left(-\frac{u(r)}{k_B T}\right) + \gamma(r) + B_{HS}(r)\right] - \gamma(r) - 1, \tag{2.2.20}$$

et ce, même lorsqu'on applique cette fermeture à d'autres types de potentiels, lui conférant un caractère universel. Les valeurs nécessaires de $B_{HS}(r)$ sont obtenues pour des sphères dures à partir de simulations numériques. Elles ont été mises en œuvre avec succès dans le cas des mélanges binaires [78] et des fluides complexes comme les suspensions colloïdales [79].

Equations intégrales de Martynov-Sarkisov (MS) et Vompe-Martynov (VM)

La démarche proposée par Rosenfeld et Ashcroft qui a fait le succès des équations intégrales dans les années 1980 et 1990, ne permet de résoudre le problème de la cohérence thermodynamique que partiellement et accorde trop d'importance au caractère universel. En réalité, la fonction bridge n'est pas seulement une fonctionnelle de $\gamma(r)$ mais également du modèle d'interaction comme cela a été mis en évidence par les travaux de simulation de Llano-Restrepo et Chapman [80].

Afin d'exploiter ce concept, partons du fait que la fonction de corrélation totale entre

deux particules séparées par une distance r est donnée par $h(r) = c^{(2)}(r) + \gamma(r)$ avec $c^{(2)}(r)$, la fonction de corrélation directe définie par la relation

$$c^{(2)}(r) = h(r) - \omega(r) + B^{(2)}[r], \tag{2.2.21}$$

où la fonctionnelle $B^{(2)}[r]$ s'exprime comme une somme de diagrammes bridge comme mentionné plus haut. Néanmoins, il faut également prendre en compte la valeur exacte du potentiel chimique d'excès [81],

$$\beta\mu^{ex}(r) = -4\pi\rho \int c^{(1)}(r) r^2 dr, \tag{2.2.22}$$

avec $c^{(1)}(r)$ écrit sous la forme

$$c^{(1)}(r) = \left[h\left(r\right) - \omega\left(r\right)\right] - \frac{1}{2} h(r) \left[\omega\left(r\right) + B^{(1)}\left[r\right]\right], \tag{2.2.23}$$

où les indices (1) et (2) représentent le premier et le second types de fonctions de correlation et bridge. Malheureusement, les deux fonctionnelles $B^{(1)}[r]$ et $B^{(2)}[r]$ sont non locales. Le problème est alors de trouver une approximation de ces fonctionnelles par des fonctions $B^{(1)}(r)$ et $B^{(2)}(r)$ qui soient locales. Dans ce cadre et d'après l'analyse de Martinov *et al.* [81], nous considérons la fonction bridge sous la forme suivante :

$$B(r) = \frac{1}{2A}\left[\left(1 + 4A\gamma^*(r)\right)^{1/2} - 1 - 2A\gamma^*\left(r\right)\right] \tag{2.2.24}$$

avec

$$\gamma^*(r) = \gamma(r) - \beta F(r,\rho) u_2(r), \tag{2.2.25}$$

où u_2 est la partie attractive du potentiel de paire selon Weeks, Chandler et Anderson (WCA) [49] et $F(r,\rho)$ est une fonction dépendant de la densité ρ et de la distance r. Cette extension du concept de renormalisation prend maintenant en compte une fonction $F(r,\rho)$ [60, 82]. Cette idée a été employée par Martinov, Sarkisov et Vompe dans une série de travaux [3, 81, 83] basés sur l'équation (2.2.24) qui est une équation très flexible et réunit plusieurs équations standards.

En effet, quand A tend vers 0, le côté droit de l'équation (2.2.24) tend vers 0. Nous retrouvons l'équation HNC.

Si $A = 1/2$, l'équation (2.2.24) devient :

$$B(r) = \left[(1 + 2\gamma^*(r))^{1/2} - 1 - \gamma^*(r)\right] \tag{2.2.26}$$

avec γ^* donné par (2.2.25). Si $F(r,\rho) = 0$, on trouve l'équation de Martynov-Sarkisov (MS) [84]

$$B(r) = \left[(1 + 2\gamma(r))^{1/2} - 1 - \gamma(r)\right]. \tag{2.2.27}$$

Si $F(r,\rho) = \rho$, on obtient l'équation de Sarkisov [3]

$$B_S(r) = \left[(1 + 2(\gamma(r) - \beta\rho u_2(r)))^{1/2} - 1 - (\gamma(r) - \beta\rho u_2(r))\right]. \tag{2.2.28}$$

Dans le cas de l'approximation de Vompe et Martinov (VM) [56], la fonction $F(r,\rho)$ est égale à 1 et le paramètre A, fixé pour avoir la cohérence pour chaque état thermodynamique. Dans ce cas, l'équation (2.2.24) devient

$$B_{VM}(r) = \frac{1}{2A}\left[(1 + 4A(\gamma(r) - \beta u_2(r)))^{1/2} - 1 - 2A(\gamma(r) - \beta u_2(r))\right]. \tag{2.2.29}$$

2.2.4 Choix de la fermeture

L'équation intégrale proposée par Sarkisov atteint un bon degré de cohérence thermodynamique pour une large classe de potentiels continus. L'avantage de cette équation intégrale est qu'il n'y a aucun paramètre ajustable à optimiser dans la relation de fermeture. Or, une application rigoreuse des relations thermodynamiques dans le cadre de relations de fermeture incluant un tel paramètre imposerait d'en calculer les dérivées. Nous n'avons pas jugé pertinent d'inclure cette complication supplémentaire à notre étude. C'est pourquoi, nous avons préféré utiliser Sarkisov plutot que VM. Dans le régime des fluides de forte densité, cette approximation améliore les résultats de PY et de HNC en réduisant considérablement l'incohérence thermodynamique.

Dans ce qui précède, nous avons également mentionné l'importance que peut prendre la renormalisation de $\gamma(r)$ qui doit inclure toute une partie de l'interaction. L'expression exacte n'en est pas connue et demeure le sujet d'intenses recherches.

Chronologiquement, dans ce travail, nous avons d'abord mis au point notre démarche en l'appliquant à un potentiel continu, celui de Lennard-Jones. Nous nous sommes alors

appuyés sur l'étude de Charpentier et Jakse [17] utilisant une variante de la fermeture de VM. En effet, dans cette étude, ils midifiaient l'expression de la renormalisation

$$\gamma^*(r) = \gamma(r) - \beta\rho u_2(r) \tag{2.2.30}$$

et concluaient que la cohérence thermodynamique était atteinte pour des valeurs de A proches de $\frac{1}{2}$. Ceci légitimait notre choix porté sur Sarkisov pour ce genre de potentiels.

L'objectif principal de ce travail étant d'appliquer notre approche à des potentiels comportant un cœur HS, nous avons ensuite intégré une renormalisation adaptée à ce genre de potentiels. En effet, la renormalisation précédente est inopérente pour des potentiels HS purs. Pour le potentiel de sphères dures, Llano-Restrepo et Chapman [80] ont récemment établi avec un bon degré d'exactitude à partir de résultats de simulations que la fonction bridge $B(r)$ est une fonctionnelle de $\gamma(r) + f(r)$, où $f(r)$ est la fonction de Mayer. Après ces travaux, Lee [60, 82] a utilisé la fonction bridge de type Verlet-modifiée pour montrer qu'une renormalisation efficace est $\gamma(r) + \rho^* f(r)/2$.

Nous prolongerons ici ces idées en utilisant l'équation intégrale de Sarkisov avec cette renormalisation pour différentes classes de potentiels d'interaction comportant une partie HS et une partie à longue portée. En nous appuyant sur la décomposition WCA, la nouvelle renormalisation que nous avons utilisée dans cette thèse prend la forme suivante,

$$\begin{cases} \gamma^*(r) = \gamma(r) + \rho^* f(\sigma^+)/2 & \text{si } r < \sigma \\ \gamma^*(r) = \gamma(r) + \rho^* f(r)/2 & \text{si } r \geq \sigma, \end{cases} \tag{2.2.31}$$

où σ^+ correspond à la limite à droite en $r = \sigma$, donc au contact de la partie sphère dure.

En insérant cette nouvelle renormalisation dans la fonction bridge de Martinov-Sarkisov (2.2.24), nous obtenons une nouvelle équation intégrale capable de donner, comme nous le verrons, de très bons résultats pour des modèles de potentiels discontinus. Le problème posé par la discontinuité du potentiel et son influence sur l'expressions des grandeurs thermodynamiques sera examiné plus en détails dans le paragraphe (2.4.2).

2.3 Résolution numérique

2.3.1 La méthode LMV

La détermination de la fonction de corrélation de paire revient à résoudre le système d'équations intégrales formé de l'équation OZ donnée par la relation (2.2.1) que nous rappelons ici :

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) = \rho \int h(\mathbf{r}')c\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\right|\right) d\mathbf{r}' \tag{2.3.1}$$

et de la relation de fermeture donnant $c(r)$ en fonction du potentiel de paire $u(r)$ et de $\gamma(r)$ qui peut être écrite sous la forme générale :

$$c(r) = F\left[u(r); \gamma(r)\right]. \tag{2.3.2}$$

A quelques exceptions près, ce système se résout de façon numérique. La méthode la plus simple est celle des itérations directes. Le principe consiste à donner une estimation initiale $\gamma^0(r)$ et de placer cette dernière dans la relation de fermeture pour calculer $c^0(r)$. Puis $c^0(r)$ est inséré dans la relation OZ pour trouver une nouvelle fonction $\gamma^1(r)$ qui sert à son tour comme point de départ de l'itération suivante, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il n'existe plus de différence entre deux déterminations successives de $\gamma(r)$, lorsque la convergence est possible (figure 2.3.1). Cette procédure converge extrêmement lentement, que le calcul soit réalisé dans l'espace direct (méthode de Picard), ou dans l'espace réciproque comme proposé par Lado [73]. Elle donne des résultats stables, uniquement à faible densité et pour des potentiels de courte portée. Même si une bonne estimation initiale de $\gamma(r)$ (relativement proche de la solution) est introduite, la convergence reste lente. Cette méthode n'est pas utilisable pour des liquides très denses.

Une autre voie consiste à discrétiser la relation OZ et la relation de fermeture pour faire apparaître un système de N équations non-linéaires dont les inconnues sont $c_i = c(r_i)$ et $\gamma_i = \gamma(r_i)$. Ce système d'équations est résolu par la méthode de Newton-Raphson (NR). Afin de résoudre le système, il est nécessaire d'inverser une matrice $N \times N$ à chaque itération. Cependant, on doit utiliser un nombre important d'équations pour accroître la précision. Cela implique une durée de calcul importante. Citons Zerah [85] qui a proposé un algorithme NR performant basé sur des techniques numériques d'inversion de matrice,

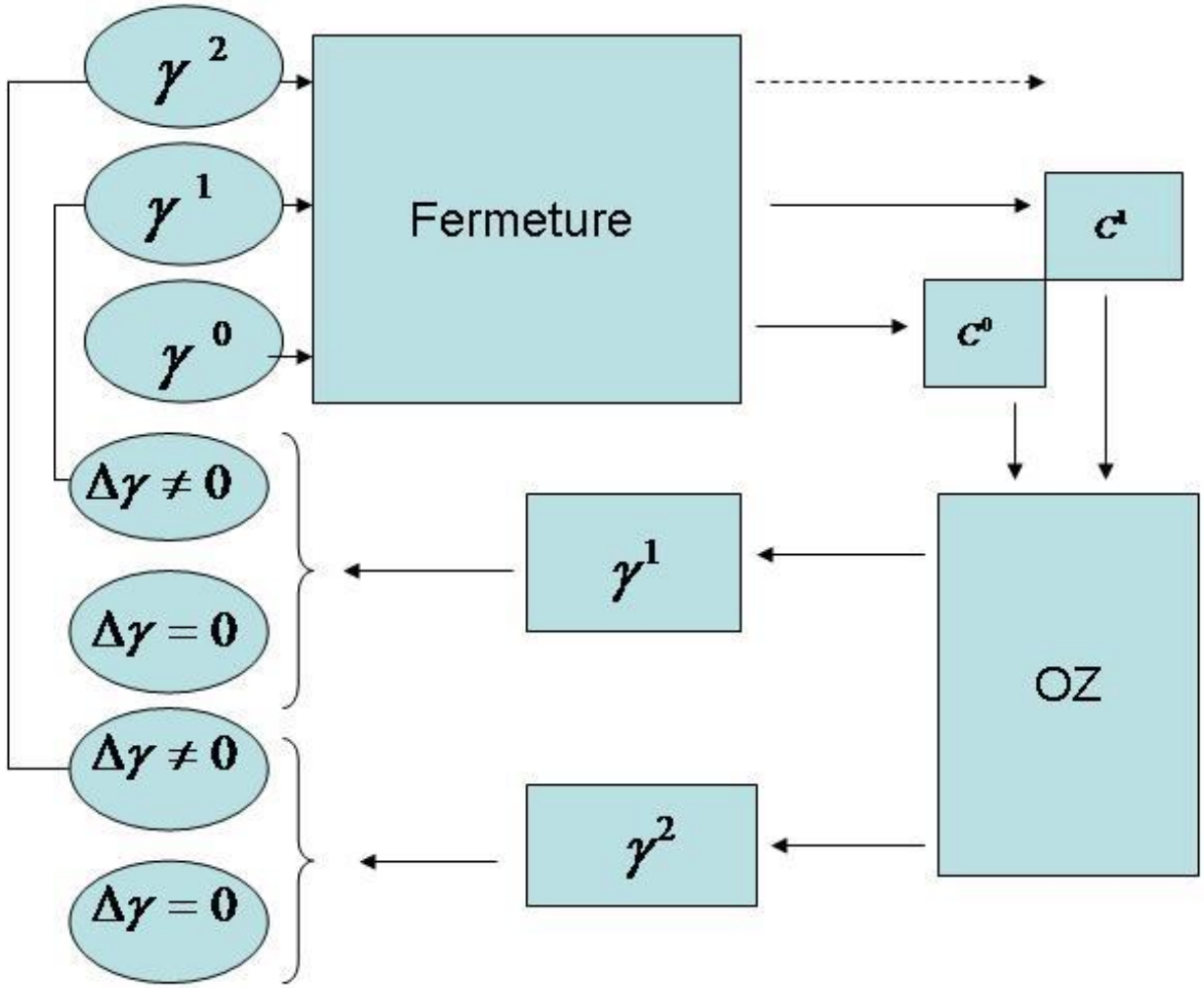


FIG. 2.3.1 – Algorithme pour la méthode d'itération directe.

mais uniquement utilisable sur de grosses machines vectorisées disponible alors.

Une combinaison des deux méthodes a été proposée par Gillan [86]. Elle part du principe que la première est légère mais converge lentement, quand elle converge, et que la seconde est fastidieuse et consommatrice de temps pour les grands systèmes d'équations mais très performante comme l'a montré Zerah [85]. En combinant les avantages de chacune des méthodes, Gillan a proposé la décomposition de la fonction $\gamma(r)$ discrétisée sous la forme suivante :

$$\gamma(r_i) = \sum_{k}^{M} \alpha_k P_k(r_i) + \Delta\gamma(r_i), \qquad i = 1, ..., N. \tag{2.3.3}$$

La partie principale de la fonction $\gamma(r)$, correspondant au premier terme du second membre de la relation (2.3.3), est calculée en utilisant la procédure NR, plus puissante. La partie fine $\Delta\gamma(r_i)$, plus petite d'un facteur dix et variant peu au cours du calcul, est

traitée en itérations directes. Dans la relation (2.3.3), la fonction $\gamma(r)$ est développée sur la base de fonctions P_k, dites fonctions " roof ", et les coefficients α_k donnent ainsi la représentation de sa partie principale. Il est important de noter que les fonctions "roof" sont une classe spécifique d'ondelettes à la base de nombreux developpements numériques actuels dans divers domaine de la physique et qui sont utilisées depuis peu pour la résolution des équations intégrales [87–89]. Nous exposons en annexe le détail de la méthode de Labik, Malijesky et Vonka (LMV) [58] utilisée dans ce travail.

Il ressort de cette méthode que trois paramètres conditionnent la précision des résultats et la rapidité d'exécution du programme. Il s'agit d'une part, du pas Δr de discrétisation des fonctions, d'autre part du nombre N de valeurs tabulées pour ces fonctions et, enfin, du nombre M d'équations traitées par la méthode NR. Nous allons examiner leur influence à la section suivante.

2.3.2 Paramétrage numériques

La résolution de l'équation OZ nous fournit $c(r)$, $\gamma(r)$ et $g(r)$ ce qui permet en définitive, de calculer les grandeurs thermodynamiques.

Nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres entrant dans le calcul numérique, à savoir le pas Δr, le nombre N d'éléments des tableaux représentant les fonctions à calculer et le nombre M d'équations NR pour l'optimisation de la méthode.

Les effets de N

L'extension spatiale dépend de deux paramètres, le pas Δr et le nombre N d'éléments des tableaux représentant les fonctions à calculer.
D'après l'analyse des résultats du tableau 2.1, nous constatons que l'écart relatif entre la pression calculée avec $N = 4096$ et $N = 8192$ ne dépasse pas $0,07\%$. Pour l'énergie et le potentiel chimique, il ne dépasse pas $0,1\%$ même au voisinage du point critique pour lequel les variations sont les plus importantes. La variation du nombre des points N, joue un rôle négligeable sur le calcul des grandeurs thermodynamiques à Δr constant. Dans cette thèse, nous avons généralement utilisé $N = 4096 = 2^{12}$.

ρ^*	$\frac{\Delta P^*}{P^*}$	$\frac{\Delta E^*}{E^*}$	$\frac{\Delta \mu^*}{\mu^*}$
0,1	0	0	1,65507E-5
0,2	4,36595E-5	8,3842E-6	1,74447E-5
0,28	2,49167E-4	1,17272E-4	4,67999E-5
0,29	-7,1098E-4	-0,00148	-5,8710E-5
0,3	1,00563E-4	-0,00102	8,92146E-5
0,4	1,17846E-4	1,04103E-5	1,72922E-5
0,5	8,9996E-5	4,67766E-6	1,59989E-5
0,6	6,02715E-5	8,99623E-6	2,96916E-5
0,7	3,4182E-5	7,88588E-6	8,02472E-5
0,8	2,85024E-5	7,46897E-6	-0,00183

TAB. 2.1 – Variation relatives de la pression $\frac{\Delta P^*}{P^*}$, de l'énergie $\frac{\Delta E^*}{E^*}$ et du potentiel chimique $\frac{\Delta \mu^*}{\mu^*}$ entre $N = 4096$ et $N = 8192$ avec un pas $\Delta r = 0,0125$ au voisinage de la température critique $T^* = 1,31$ pour le potentiel de Lennard-Jones. La fermeture utilisée est celle de Sarkisov.

Les effets de Δr

Nous varions simultanément le pas Δr et N afin de garder la même extension spatiale. Nous effectuons deux calculs, le premier avec les paramètres ($\Delta r = 0,025\,;\ N = 4096$) et le deuxième avec ($\Delta r = 0,0125\,;\ N = 8192$).
Les résultats du tableau 2.2 montrent que le pas $\Delta r = \frac{R_{max}}{N}$ joue un rôle plus important que N seul sur les valeurs des grandeurs thermodynamiques et particulièrement au voisinage de point critique. Nous pouvons conclure que la précision du calcul dépend de Δr. Donc, il faut une bonne extension et bonne finesse d'échantillonnage, soit au moins $\Delta r = 0,0125$ et $N = 2^{12}$.

Les effets de M

M ne va pas avoir de conséquence sur la précision des résultats. Par contre, ses effets vont se manifester sur le temps de calcul. Nous en donnons une estimation dans le tableau 2.3, cela permet d'avoir qualitativement une idée de l'influence de M.
Nous observons, dans le tableau 2.3, que le temps de calcul ne s'accroît pas forcément avec

M. Ce tableau possède deux parties caractéristiques. Aux petites valeurs de M, le temps de calcul diminue quand M augmente. Par contre, pour des valeurs de M supérieures à une valeur optimale, le temps de calcul augmente à nouveau.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 2.3, la valeur optimale de M augmente avec R_{max}, à N constant ou Δr constant. Remarquons enfin que, si R_{max} augmente, le nombre total d'itérations augmente ainsi que le temps de calcul et le nombre optimal d'équations NR. Donc, pour M choisi trop petit, la convergence est lente car la résolution repose presque uniquement sur les itérations directes. Pour M très grand, la résolution du système d'équations (4.5.32) prend beaucoup de temps. Pratiquement, nous avons utilisé $M = 90$ qui est un bon compremis pour tous les calculs que nous avons effectués. Toutefois, dans certains cas, pour améliorer la convergence, nous avons augmenté la valeur de M jusqu'à 100 voire 120.

ρ^*	$\frac{\Delta P^*}{P^*}$	$\frac{\Delta E^*}{E^*}$	$\frac{\Delta \mu^*}{\mu^*}$
0,1	1,42963E-4	3,14139E-5	-1,62507E-5
0,2	5,02085E-4	3,40488E-5	-1,74447E-5
0,27	0,01241	0,00331	0,00459
0,28	0,0133	0,00338	0,00459
0,29	0,01254	0,00145	0,00439
0,30	0,00117	-0,00102	4,46073E-5
0,4	0,00218	3,72071E-5	-3,19978E-5
0,5	0,00246	4,22199E-5	-4,42497E-5
0,6	0,00178	5,26615E-5	-6,80443E-5
0,7	0,00122	7,29795E-5	-3,20989E-4
0,8	9,60939E-4	8,97416E-5	0,00811

TAB. 2.2 – Variation relatives de la pression $\frac{\Delta P^*}{P^*}$, de l'énergie $\frac{\Delta E^*}{E^*}$ et du potentiel chimique $\frac{\Delta \mu^*}{\mu^*}$ entre $(N = 4096\,;\, \Delta r = 0,025)$ et $(N = 8192\,;\, \Delta r = 0,0125)$ au voisinage de la température critique $T^* = 1,31$ avec la fermeture de Sarkisov pour le potentiel de Lennard-Jones.

	$t(s)$					
	$R_{max} = 12,8$		$R_{max} = 25,6$		$R_{max} = 51,2$	
M	$\Delta r = 0,0125$	$\Delta r = 0,025$	$\Delta r = 0,025$	$\Delta r = 0,0125$	$\Delta r = 0,025$	$\Delta r = 0,0125$
	$N = 1024$	$N = 512$	$N = 1024$	$N = 2048$	$N = 2048$	$N = 4096$
10	8	7	16	23	41	65
20	3	3	15	18	36	64
30	3	3	6	7	30	54
40	3	3	6	7	27	48
50	2	2	5	5	21	36
60	2	2	5	5	20	20
70	2	2	4	5	13	17
80	2	2	4	4	11	13
90	2	3	4	4	11	12
100	3	3	5	4	15	11
110	4	4	7	5	10	14
120	4	4	6	6	12	16
130	5	4	7	7	13	19
140	5	5	8	8	14	20

TAB. 2.3 – Variation du temps de calcul en fonction du nombre d'équations NR, pour un fluide de Lennard-Jones à l'état $T^* = 2\,;\ \rho^* = 0,5$. La fermeture utilisée est celle de Sarkisov.

2.3.3 Méthode linéaire tangent

La description fiable des grandeurs thermodynamiques exige une détermination précise de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et de ses dérivées par rapport à la densité $\frac{\partial g(r,\rho,T)}{\partial \rho}$ et la température $\frac{\partial g(r,\rho,T)}{\partial T}$. Ceci est important pour déterminer un diagramme de phases. Dans la grande majorité des études, ces quantités sont évaluées au moyen de la méthode des différences finies :

$$\frac{\partial g(r,\rho,T)}{\partial \rho} \approx \frac{1}{2\Delta\rho}\left[g\left(r,\rho+\Delta\rho,T\right) - g\left(r,\rho-\Delta\rho,T\right)\right] \tag{2.3.4}$$

et

$$\frac{\partial g\left(r,\rho,T\right)}{\partial T} \approx \frac{1}{2\Delta T}\left[g\left(r,\rho,T+\Delta T\right)-g\left(r,\rho,T-\Delta T\right)\right]. \tag{2.3.5}$$

Cette technique présente quelques inconvénients. En effet, la précision de l'approximation par différences finies dépend de $\Delta\rho$ et ΔT qui doivent être déterminés soigneusement selon les états considérés. De plus, il est nécessaire de résoudre l'équation intégrale formée par l'équation d'OZ et la relation de fermeture qui contient la fonction bridge pour cinq états thermodynamiques, à savoir $\left(\rho,T\right),\left(\rho-\Delta\rho,T\right),\left(\rho,T-\Delta T\right),\left(\rho+\Delta\rho,T\right)$ et $(\rho,T+\Delta T)$.

Une autre méthode est proposée par Vompe et Martynov [56] dans laquelle les quantités $\frac{\partial g(r,\rho,T)}{\partial\rho}$ et $\frac{\partial g(r,\rho,T)}{\partial T}$ sont des solutions numériques des équations intégrales suivantes

$$\begin{aligned}\frac{\partial h(r,\rho,T)}{\partial\rho} = \frac{\partial c(r,\rho,T)}{\partial\rho} &+ \rho\int\frac{\partial h(r',\rho,T)}{\partial\rho}c\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r'}\right|,\rho,T\right)d\mathbf{r'}\\ &+\rho\int h(r',\rho,T)\frac{c\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r'}\right|,\rho,T\right)}{\partial\rho}d\mathbf{r'}\\ &+\int h(r',\rho,T)c\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r'}\right|,\rho,T\right)d\mathbf{r'},\end{aligned} \tag{2.3.6}$$

$$\frac{\partial h(r,\rho,T)}{\partial\rho} = \frac{\partial c(r,\rho,T)}{\partial\rho} + \frac{\partial\omega(r,\rho,T)}{\partial\rho} + \frac{\partial B(r,\rho,T)}{\partial\rho}, \tag{2.3.7}$$

et

$$\begin{aligned}\frac{\partial h(r,\rho,T)}{\partial T} = \frac{\partial c(r,\rho,T)}{\partial T} &+ \rho\int\frac{\partial h(r',\rho,T)}{\partial T}c\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r'}\right|,\rho,T\right)d\mathbf{r'}\\ &+\rho\int h(r',\rho,T)\frac{c\left(\left|\mathbf{r}-\mathbf{r'}\right|,\rho,T\right)}{\partial T}d\mathbf{r'},\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

$$\frac{\partial h(r,\rho,T)}{\partial T} = \frac{\partial c(r,\rho,T)}{\partial T} + \frac{\partial\omega(r,\rho,T)}{\partial T} + \frac{\partial B(r,\rho,T)}{\partial T}. \tag{2.3.9}$$

Ce sont les dérivées analytiques de la relation OZ et de la relation de fermeture par rapport à la densité et la température. Le terme $\omega(r,\rho,T)$ représente le potentiel thermique. Dans ce cas, le système d'équations intégrales est résolu seulement trois fois pour le même état thermodynamique. Pour $g(r)$, on utilise les relations d'OZ et de fermeture. Pour $\frac{\partial g(r,\rho,T)}{\partial\rho}$, on utilise les relations (2.3.6) et (2.3.7) et, pour $\frac{\partial g(r,\rho,T)}{\partial T}$, les relations (2.3.8) et (2.3.9). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle contient les dérivées thermodynamiques de $B(r)$ qui ne sont pas connues explicitement et pour lesquelles il faut faire des

approximations.

Nous présentons maintenant la méthode linéaire tangent appliquée à l'algorithme de résolution des équations intégrales. Cette technique donne des dérivées exactes et elle devrait être préférée aux différentes stratégies de différentiation qui ont été employées jusqu'à maintenant. La méthode est basée sur la différentiation du code par un logiciel externe qui analyse le code original et écrit les codes dérivés dans le même langage informatique. Pour réussir cette opération, le logiciel utilise un ensemble de règles de dérivation simples et construit de manière systématique les expressions dérivées de n'importe quel programme contenant une succession d'instructions qui peuvent être vues comme des compositions de fonctions et être différentiées par rapport à n'importe quel paramètre. Il existe plusieurs outils de différentiation automatique qui effectuent ce travail de façon automatique [90,91] et, dans ce travail de thèse, nous employons le logiciel ODYSSEE [92,93]. Le lecteur pourra observer l'action de la dérivation dans l'exemple suivant (figure 2.3.2)

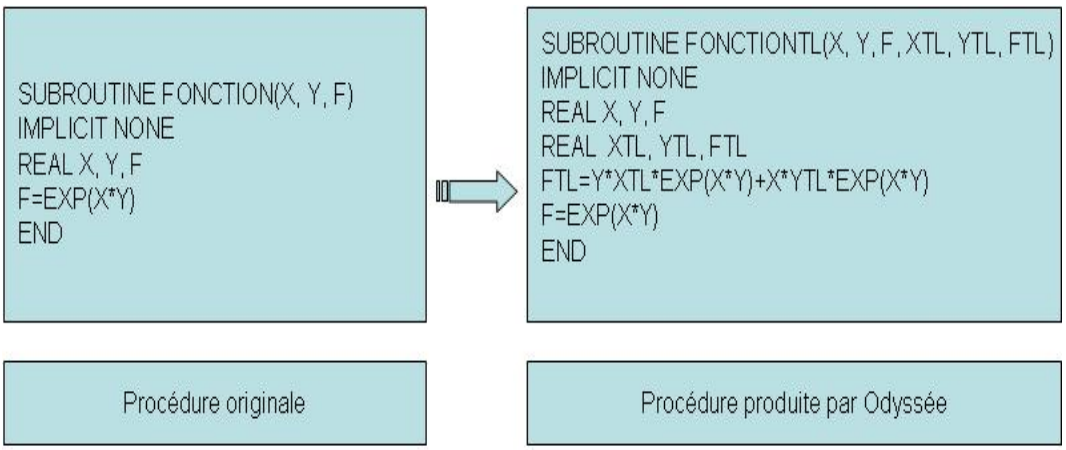


FIG. 2.3.2 – Code dérivé linéaire tangent produit par Odyssée.

Dans cet exemple, ODYSSEE prend en entrée la procédure $FONCTION(X, Y, F)$ et une liste de variable actives. Après dérivation, on observe que le code produit est la procédure $FONCTIONTL(X, Y, E, XTL, YTL, FTL)$ où apparaissent les variables X, Y et la fonction F ainsi que leurs dérivées XTL, YTL et FTL. Notons que F et FTL sont calculées simultanément dans $FONCTIONTL$

Dans ce travail, nous utilisons un programme différentié en linéaire tangent (TL) qui existe au laboratoire et qui a été élaboré dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Mathématiques Appliquées de Grenoble IMAG (I. Charpentier) [57]. Il permet de calculer $g(r)$ et ses dérivées par rapport à la température et la densité en une seule execution.

Nous avons adapté ce programme à nos besoins en incluant différents potentiels d'interaction et relations de fermeture, ainsi que la renormalisation.

2.3.4 Technique adaptative pour la construction de diagrammes de phases

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1, la construction d'un diagramme de phases requiert la connaissance des propriétés structurales et thermodynamiques avec une bonne précision. Deux problèmes surgissent et doivent être traités. Le premier est que la résolution des équations intégrales nécessaire pour permettre la construction de diagramme doit s'opérer en un temps de calcul acceptable. Le deuxième est que les équations intégrales convergent difficilement dans les états métastables qui sont proches de la spinodale même si la méthode de LMV garantit en général une convergence rapide et stable. Comme mentionné précédemment, la convergence de la méthode NR est sensible au choix de la valeur initiale pour la fonction de corrélation indirecte.

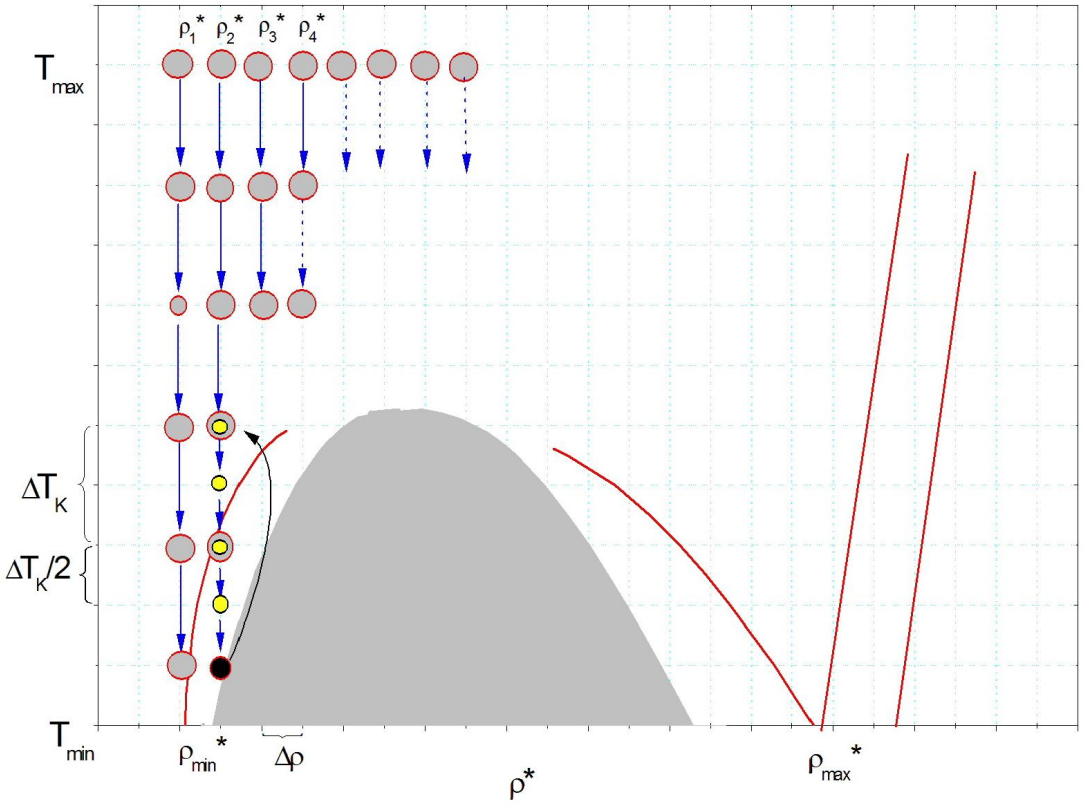


FIG. 2.3.3 – Représentation schématique de la technique adaptative.

Nous utilisons donc une technique adaptative [17] qui a été ajoutée à l'algorithme

de LMV traité en linéaire tangent, afin de réaliser de façon efficace la construction de diagrammes de phases. Elle est illustrée sur la figure 2.3.3.

La première étape consiste à choisir les paramètres d'adaptation, à savoir, les gammes de densités et de températures, respectivement $[\rho_{min}, \rho_{max}]$ et $[T_{min}, T_{max}]$, qui doivent encadrer les lignes de coexistence, le pas de la densité $\Delta\rho$ et le pas maximum de température ΔT_{max} fixé au départ. Précisons que l'adaptation ne se fait que sur la température.

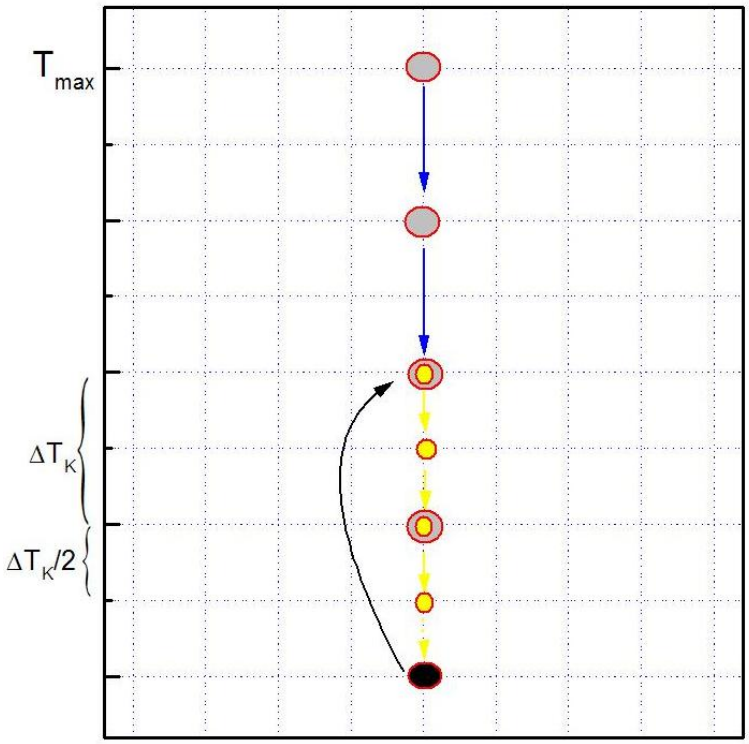


FIG. 2.3.4 – Représentation schématique de l'itération sur les températures à l'itération k et pour une isochore ρ_2^*. Les points gris correspondent à un pas de température ΔT_k, Le point noir représente un état où la convergence n'est pas atteinte et les points jaunes correspondent à $\frac{\Delta T_k}{2}$.

Pour une isochore donnée, l'itération sur la température commence avec une température initiale T_{max} pour laquelle la méthode NR converge quelque soit la valeur initiale de $\gamma(r)$. La solution obtenue pour $T = T_{max}$ est utilisée comme valeur initiale pour la détermination $T = T_{max} - \Delta T_{max}$. On descend ainsi progressivement le long de l'isochore. Soit par exemple, l'isochore ρ_2^* montrée en gros plan sur la figure 2.3.4. A l'itération k, supposant que $\gamma_k(r)$, T_k et ΔT_k sont connues, l'itération $k+1$ permet de trouver $\gamma_{k+1}(r)$. Si nous restons loin de la spinodale, l'algorithme calcule $\gamma_{k+1}(r)$, avec $\gamma_k(r)$ comme valeur initiale. Cependant, quand nous arrivons près de la ligne spinodale, nous rencontrons des

problèmes de convergence. Dans cette situation, l'algorithme détecte ce défaut de convergence et reprend la recherche de convergence avec un pas de température $\frac{\Delta T_k}{2}$ égal à la moitié du pas précédent comme montré sur la figure (2.3.4), en revenant à l'itération $k-1$ et poursuit la descente en température avec ce pas plus petit. La descente est stoppée pour une isochore donnée dans deux cas.

- Le premier est lorsqu'on obtient $\frac{1}{\chi_T} < 0$. On a alors dépassé la spinodale et il est inutile de descendre plus bas.
- Le second est si ΔT_k devient trop petit ($\Delta T_k < \Delta T_{min}$ fixé à l'avance). Le programme ne permet pas de résoudre plus avant le système d'équations intégrales pour cette isochore. C'est ce qui arrive notamment à proximité du point critique.

Les limites de la technique adaptative sont donc liées à l'efficacité de la méthode LMV. Le pas de température est donné par une valeur initiale ΔT_{max} et le processus adaptatif est arrêté en fixant ΔT_{min} qui est donc la valeur pour laquelle nous estimons que la méthode de LMV atteint sa limite de convergence en fonction de la température pour une isochore donnée. Par ailleurs, le fait que les fonctions de corrélation sont tronquées à $R_{max} = N\Delta r$ dans l'espace direct implique que les longueurs de corrélation au-delà de cette distance sont coupées, même si elles sont non négligeables au voisinage du point critique. Cummings, Masson et Belloni [94, 95] ont précisé que ceci induit l'existence possible de solutions du système d'équations intégrales, même dans la région instable au-delà la ligne spinodale où aucune solution physique ne peut être trouvée en principe. Ces solutions sont écartées car l'algorithme est arrêté quand l'inverse de la compressibilité prend une valeur négative.

2.4 Démarche

2.4.1 Aperçu synoptique

La démarche choisie dans cette thèse est résumée dans le schéma de la figure 2.4.1. Cet algorithme montre les étapes essentielles que nous effectuons au cours d'un calcul de diagramme de phases. Dans une première phase, un premier code Fortran est écrit. Ce code inclut le potentiel considéré et la relation de fermeture utilisée. En appliquant la méthode LMV à la résolution de l'équation OZ, il est capable de calculer les grandeurs structurales ($g(r)$, $c(r)$, $\gamma(r)$, $h(r)$, $S(q)$) ainsi que l'énergie et le potentiel chimique pour une densité ρ et une température T données.

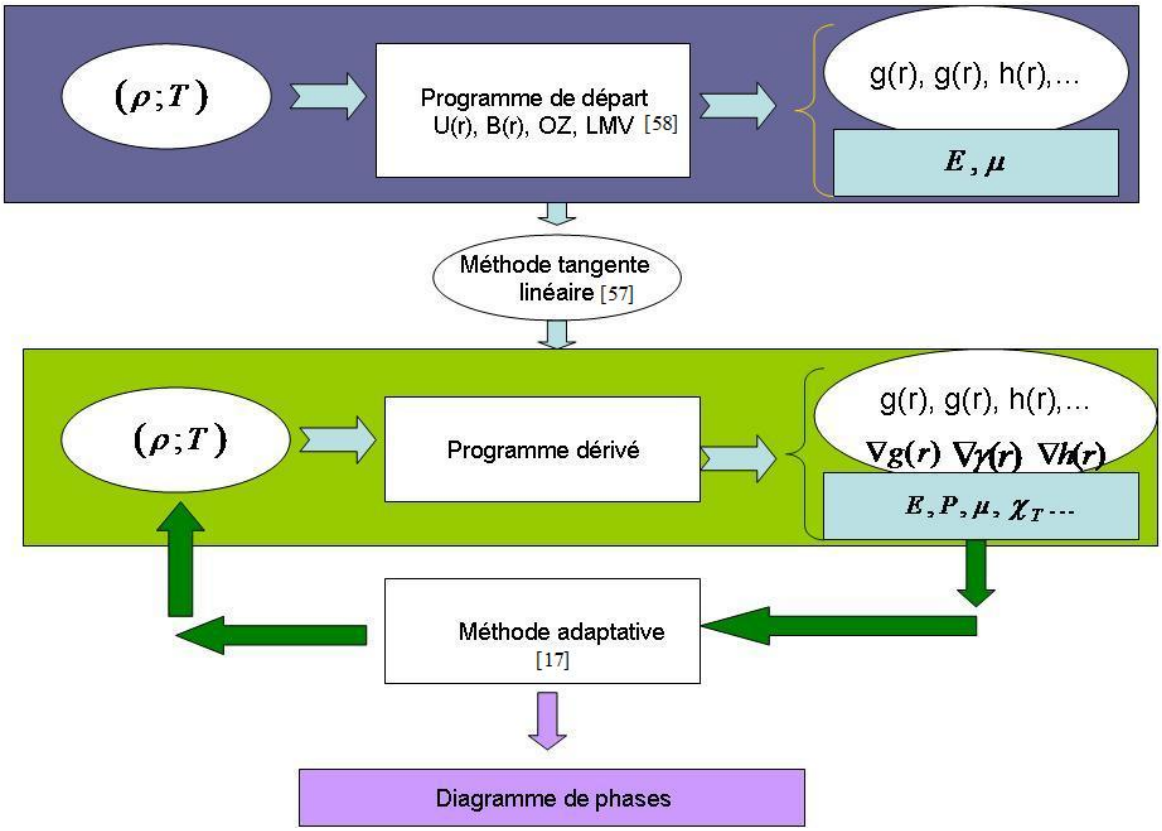


FIG. 2.4.1 – Démarche choisie dans cette thèse.

Dans une deuxième phase, l'utilitaire de différentiation automatique ODYSEE est appliqué au code initial pour fournir le code dérivé. Ce deuxième programme calcule, à partir d'un couple de valeurs (ρ, T), les mêmes grandeurs que le premier ainsi que leurs dérivées. Il permet ainsi d'obtenir les grandeurs thermodynamiques. Pour la production des résultats, notons que le code différentié est utilisé et non pas le code initial.

Dans une dernière phase, la méthode adaptative permet de parcourir le plan (ρ, T) en exécutant le code dérivé en boucle, de manière à déterminer la spinodale et la binodale. Bien sûr, cette dernière étape fournit également toutes les grandeurs structurales et thermodynamiques pour chaque état (ρ, T) considéré. Finalement c'est la méthode adaptative qui pilote tout le processus : génération des états thermodynamiques, lancement de la résolution LMV pour un état donné, adaptation du pas de température, critère d'arrêt, changement d'isochore.

2.4.2 Traitement des discontinuités du potentiel

Nous allons donner ici les expressions des grandeurs thermodynamiques correspondant aux cas des potentiels discontinus. Dans le chapitre 1, nous avons donné ces expressions (1.4.5), (1.4.11), (1.4.15), (1.4.20) et (1.4.22) dans le cas où le potentiel d'interaction est supposé continu. Elles s'intégrent numériquement sans difficulté au moyen d'une méthode de Simpson. Il faut néanmoins prendre garde à la borne inférieure d'intégration. Normalement, la fonction $g(r)$ doit être nulle au voisinage de zéro. Cependant, $g(r)$ est numériquement très proche de zéro mais reste non nulle. Il faut veiller à annuler $g(r)$ pour toute valeur $r < r_0$ où r_0 est une valeur déterminée usuellement par la condition $g(r = r_0) < 10^{-3}$. Par conséquent, les grandeurs thermodynamiques ont une borne inférieure d'intégration arbitraire, mais optimale.

Pour des potentiels comportant un cœur de type HS, la limite $r_0 = \sigma$ n'est plus arbitraire. Mais si $u(r)$ est discontinu, $g(r)$ l'est également et le traitement exact de la discontinuité impose d'évaluer précisément les limites à gauche et à droite de σ. Si $g(\sigma^-) = 0$ ne pose pas de problème, le cas de $g(\sigma^+)$ est plus délicat. Dans ce but, considérons la fonction cavité $y(r)$ définie par

$$y(r) = \exp\left(\gamma(r) + B(r)\right). \tag{2.4.1}$$

Ainsi, d'après la relation (2.2.3), nous obtenons la relation

$$g(r) = \exp\left(-\beta u(r)\right) y(r). \tag{2.4.2}$$

La fonction cavité est continue même si le potentiel d'interaction $u(r)$ et la fonction de corrélation de paire $g(r)$ sont discontinus. Sur la figure (2.4.2), nous remarquons que les deux courbes coïncident pour $r \geq \sigma + \Delta r$. Par contre, l'emploi de la fonction $y(r)$ permet d'évaluer précisément $g(\sigma^+)$, évitant ainsi des erreurs importantes dans l'évaluation des grandeurs thermodynamiques. Dans la suite, nous allons présenter leurs formules pour le potentiel de sphères dures et nous les étendrons aux potentiels composés d'un cœur de type sphère dures et d'une partie attractive ou répulsive.

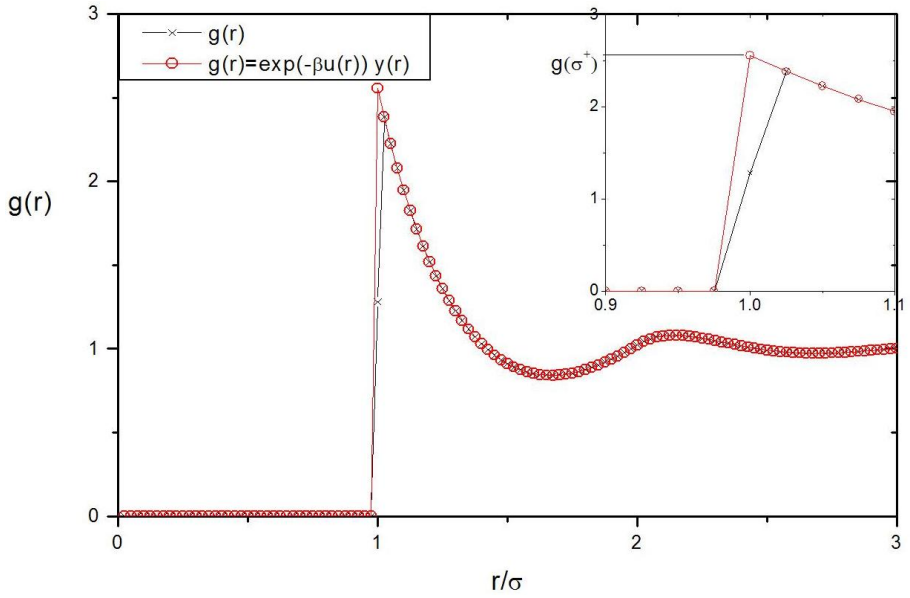


FIG. 2.4.2 – Représentation de la fonction de corrélation de paire pour les deux cas, le premier sans utiliser $y(r)$ (en noir) et le deuxième à partir $y(r)$ (en rouge).

Equation de pression

Dans le cas du potentiel de sphères dures, introduisons la fonction $y(r)$ dans la relation (1.4.11) qui est donnée par

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - 2\pi \frac{\rho}{3k_B T} \int_0^{+\infty} r \frac{du(r)}{dr} g(r) r^2 dr.$$

Donc

$$\begin{aligned} P &= \rho k_B T - 2\pi \frac{\rho^2}{3} \int_0^{\infty} r \frac{du(r)}{dr} \exp\left[-\beta u\left(r\right)\right] y(r) r^2 dr \\ &= \rho k_B T + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta} \int_0^{\infty} r^3 y(r) \frac{d}{dr} \left[-\frac{1}{\beta} \exp\left(-\beta u\left(r\right)\right)\right] dr. \end{aligned} \tag{2.4.3}$$

Pour un potentiel de type

$$u(r) = \begin{cases} u_{HS}(r) & \text{si } r < \sigma \\ u_{HS}(r) + u(r) & \text{si } r \geq \sigma, \end{cases} \tag{2.4.4}$$

la dernière équation devient

$$P = \rho k_B T + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta} \int_0^{+\infty} r^3 y(r) \frac{d}{dr} \left[-\frac{1}{\beta} \exp\left(-\beta u_{HS}\left(r\right)\right)\right] dr$$

$$+\frac{2\pi\rho^2}{3\beta}\int_\sigma^\infty r^3 y(r)\frac{d}{dr}\left[-\frac{1}{\beta}\exp\left(-\beta u(r)\right)\right]dr. \tag{2.4.5}$$

Le facteur $\exp(-\beta u(r))$ est le facteur de Boltzman. Pour un fluide de sphères dures, il équivaut à la fonction de Heaviside dont la dérivée est la fonction δ de Dirac. Dans ce cas, l'équation de la pression pour un potentiel de sphères dures devient

$$P_{HS} = \rho k_B T + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta}\int_0^{+\infty} r^3 y(r)\delta(r-\sigma)dr, \tag{2.4.6}$$

c'est-à-dire

$$P_{HS} = \rho k_B T + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta} g(\sigma^+). \tag{2.4.7}$$

Le deuxième terme de l'équation (2.4.5) représente le cas où l'on traite le potentiel de sphères dures plus une partie répulsive ou attractive comme dans le cas du potentiel de Yukawa (chapitre 3). Dans ce cas, l'équation (2.4.5) devient

$$P = \rho k_B T + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta} g(\sigma^+) - \frac{2\pi\rho^2}{3}\int_\sigma^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r) r^3 dr. \tag{2.4.8}$$

Equation de compressibilité

D'après (1.4.12) et la relation (2.4.8), la compressibilité isotherme χ_T pour un potentiel de sphères dures plus une partie attractive ou répulsive est donnée par

$$\rho\frac{\partial P}{\partial \rho} = k_B T + \frac{4\pi\rho}{3\beta} g(\sigma^+) + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta}\frac{\partial g(\sigma^+)}{\partial \rho}$$

$$-\frac{4\pi\rho}{3}\int_\sigma^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r) r^3 dr - \frac{2\pi\rho^2}{3}\int_\sigma^\infty \frac{du(r)}{dr}\frac{\partial g(r)}{\partial \rho} r^3 dr. \tag{2.4.9}$$

Les trois premiers termes de l'équation (2.4.9) représentent la compressibilité isotherme pour un fluide de sphères dures. Mais, ces termes contiennent la dérivée de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ en σ^+. Dans le calcul, nous avons utilisé la fonction $y(r)$ donnée explicitement en fonction de $B(r)$ et $\gamma(r)$ par la relation (2.4.1). Sa dérivée vaut donc

$$\frac{\partial y(r)}{\partial \rho} = \frac{\partial\left[\exp\left(B(r)+\gamma(r)\right)\right]}{\partial \rho}$$

$$= \frac{\partial\left(B(r)+\gamma(r)\right)}{\partial \rho}\exp\left(B(r)+\gamma(r)\right)$$

$$= \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \rho} + \frac{\gamma(r)}{\partial \rho} \right) \exp\left(B(r) + \gamma(r) \right).$$

Calculons tout d'abord les dérivées de $B(r)$ par rapport à la densité ρ, sachant que

$$B(r) = \left[1 + 2\gamma^*(r) \right]^{1/2} - \gamma^*(r) - 1. \tag{2.4.10}$$

Dans le cas où le potentiel d'interaction contient une partie de sphères dures plus une partie attractive ou répulsive, notre relation de fermeture est donnée par

$$\gamma^*(r) = \begin{cases} \gamma(r) + \rho\sigma^3 f(\sigma)/2 & \text{si } r < \sigma \\ \gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r)/2 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \tag{2.4.11}$$

et

$$\frac{\partial B(r)}{\partial \rho} = \frac{\left(\frac{\partial \gamma^*(r)}{\partial \rho} \right)}{\left[1 + 2\gamma^*(r)^{1/2} \right]} - \frac{\partial \gamma^*(r)}{\partial \rho}, \tag{2.4.12}$$

avec

$$\frac{\partial \gamma^*(r)}{\partial \rho} = \frac{\partial \gamma(r)}{\partial \rho} + \sigma^3 f(r)/2. \tag{2.4.13}$$

En introduisant cette dernière équation en (2.4.12), nous obtenons

$$\frac{\partial B(r)}{\partial \rho} = \frac{\left(\frac{\partial \gamma(r)}{\partial \rho} + \sigma^3 f(r)/2 \right)}{\left[1 + 2\gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r) \right]^{1/2}} - \frac{\partial \gamma(r)}{\partial \rho} - \sigma^3 f(r)/2. \tag{2.4.14}$$

Donc

$$\frac{dy(r)}{\partial \rho} = \left[\frac{\left(\frac{d\gamma(r)}{d\rho} + \sigma^3 f(r)/2 \right)}{\left[1 + 2\gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r) \right]^{1/2}} - \sigma^3 f(r)/2 \right] y(r). \tag{2.4.15}$$

Ainsi, nous obtenons la dérivée de la fonction de corrélation de paire $g(r)$

$$\frac{\partial g(r)}{\partial \rho} = \left[\frac{\left(\frac{\partial \gamma(r)}{\partial \rho} + \sigma^3 f(r)/2 \right)}{\left(1 + 2\gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r) \right)^{1/2}} - \sigma^3 f(r)/2 \right] \exp\left(-\beta u(r) \right) y(r), \tag{2.4.16}$$

et sa valeur en σ^+

$$\frac{\partial g(\sigma^+)}{\partial \rho} = \frac{\partial y(\sigma^+)}{\partial \rho} \exp\left(-\beta u(\sigma^+) \right). \tag{2.4.17}$$

Capacité calorifique

D'après l'équation (1.4.19), l'expression de l'énergie est donnée par

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}k_BT + 2\pi\rho\int_0^\infty u(r)g(r)r^2dr. \tag{2.4.18}$$

La capacité calorifique qui représente la dérivée de l'équation de l'énergie par rapport à la température s'écrit donc

$$C_v = \frac{3}{2}k_B + 2\pi\rho\int_0^\infty u(r)\frac{\partial g(r)}{\partial T}r^2dr. \tag{2.4.19}$$

Or,

$$dT = -k_BT^2d\beta = -\frac{d\beta}{k_B\beta^2}. \tag{2.4.20}$$

Nous remplaçons dT par $-\frac{d\beta}{k_B\beta^2}$ dans l'équation (2.4.19), nous obtenons alors

$$C_v = \frac{3}{2}k_B - 2\pi N\rho k_B\beta^2\int_0^\infty u(r)\frac{\partial g(r)}{\partial \beta}r^2dr. \tag{2.4.21}$$

Calcul de $\partial g(r)/\partial\beta$ en σ^+.

$$\frac{\partial g(r)}{\partial \beta} = -u(r)\exp\left(-\beta u(r)\right)y(r) + \frac{\partial y(r)}{\partial \beta}\exp\left(-\beta u(r)\right). \tag{2.4.22}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial y(r)}{\partial \beta} &= \frac{\partial\left[\exp\left(B(r)+\gamma(r)\right)\right]}{\partial\beta}\\ &= \frac{\partial\left(B(r)+\gamma(r)\right)}{\partial\beta}\exp\left(B(r)+\gamma(r)\right).\end{aligned} \tag{2.4.23}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial B(r)}{\partial\beta} &= \frac{\left(\frac{\partial\gamma^*(r)}{\partial\beta}\right)}{\left[1+2\gamma^*(r)\right]^{1/2}} - \frac{\partial\gamma^*(r)}{\partial\beta}\\ &= \frac{\left(\frac{\partial\left(\gamma(r)+\rho\sigma^3f(r)/2\right)}{\partial\beta}\right)}{\left[1+2\gamma(r)+\rho\sigma^3f(r)\right]^{1/2}} - \frac{\partial\left(\gamma(r)+\rho\sigma^3f(r)/2\right)}{\partial\beta}.\\ &= \frac{\left(\frac{\partial\gamma(r)}{\partial\beta} - \rho\sigma^3u(r)/2\right)}{\left[1+2\gamma(r)+\rho\sigma^3f(r)\right]^{1/2}} - \frac{\partial\gamma(r)}{\partial\beta} + \rho\sigma^3\frac{u(r)}{2}.\end{aligned} \tag{2.4.24}$$

$$\frac{\partial y(r)}{\partial \beta} = \left[\frac{\left(\frac{\partial \gamma(r)}{\partial \beta} - \rho\sigma^3 u(r)/2 \right)}{\left[1 + 2\gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r)\right]^{1/2}} + \rho\sigma^3 \frac{u(r)}{2} \right] y(r). \tag{2.4.25}$$

La fonction de distribution radiale vaut donc

$$\frac{\partial g(r)}{\partial \beta} = \left\{ \left[\frac{\left(\frac{\partial \gamma(r)}{\partial \beta} - \rho\sigma^3 u(r)/2 \right)}{\left[1 + 2\gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r)\right]^{1/2}} + \rho\sigma^3 u(r)/2 \right] y(r) - u(r) y(r) \right\} \exp\left(-\beta u(r)\right). \tag{2.4.26}$$

Finalement,

$$\frac{\partial g(r)}{\partial \beta} = \left\{ \left[\frac{\left(\frac{\partial \gamma(r)}{\partial \beta} - \rho\sigma^3 u(r)/2 \right)}{\left[1 + 2\gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r)\right]^{1/2}} + \rho\sigma^3 \frac{u(r)}{2} \right] - u(r) \right\} g(r). \tag{2.4.27}$$

Donc, en σ^+,

$$\frac{\partial g(\sigma^+)}{\partial \beta} = \left(\frac{\partial y(\sigma^+)}{\partial \beta} - u(\sigma^+) y(\sigma^+) \right) \exp\left(-\beta u(r)\right). \tag{2.4.28}$$

Potentiel chimique

Le potentiel chimique défini par l'équation (2.2.22) peut être exprimé par la relation suivante

$$\begin{aligned} \beta\mu^{ex} &= -4\pi\rho \int \left[h(r) - \omega(r) - \frac{1}{2} h(r) \left(\omega(r) + B^{(1)}[r] \right) \right] r^2 dr \qquad (2.4.29) \\ &= -4\pi\rho \int \left[h(r) - \gamma(r) - B(r) - \frac{1}{2} h(r) \left(\gamma(r) + B(r) + \frac{1}{3} B(r) \right) \right] r^2 dr \\ &= 4\pi\rho \int \left[\gamma(r) + B(r) - h(r) + \frac{1}{2} h(r) \left(\gamma(r) + \frac{4}{3} B(r) \right) \right] r^2 dr, \end{aligned}$$

en utilisant l'approximation $B^{(2)}(r) = \frac{1}{3} B^{(1)}(r)$ [48] qui semble raisonnable en général.

2.5 Test sur un potentiel continu (Lennard-Jones)

Dans cette section, nous allons tester notre procedure de calcul dans le cas d'un potentiel continu particulier, celui de Lennard-Jones. La fermeture utilisée est celle de

Sarkisov avec la renormalisation suivante

$$\gamma^*(r) = \gamma(r) - \beta\rho u_2(r). \tag{2.5.1}$$

Cette renormalisation à été utilisée avec la fermeture de VM [17]. Mais comme nous l'avons déjà indiqué à la section (2.2.4), les dérivées du paramètre de mélange ont été négligées. En utilisent Sarkisov, nous nous affranchissons de cette difficulté tout en garantissant un bon degré de cohérence thermodynamique. Dans ce travail, nous déterminerons la fonction de corrélation de paire, les grandeurs thermodynamiques et le diagramme de phases. Pour localiser avec précision les coordonnées du point critique, nous utiliserons la capacité calorifique à volume constant en parallèle avec l'inverse de la compressibilité. Les paramètres utilisés dans la résolution numérique sont Δr=0,0125 σ et $N = 4096$, ce qui fixe automatiquement l'extention spatiale R_{max} =51,2 σ. Le nombre d'équations traitées par la méthode NR ($M = 90$) garantit une convergence rapide. La résolution numérique est effectuée en unités réduites définies par ($\rho^* = \rho\sigma^3$, $T^* = k_BT/\epsilon$). Cela nous permet, d'une part, d'établir la fiabilité sur un plan technique, et, d'autre part d'établir la qualité physique des prédictions obtenues par comparaison aux résultats de simulations numériques (dynamique moléculaire (DM) ou Monte-Carlo (MC)).

2.5.1 Structure

Sur les figures 2.5.1 et 2.5.2, nous comparons les résultats de Sarkisov avec ceux de DM et de MC pour quelques états représentatifs. Pour tous ces états, l'accord est excellent. La relation de fermeture de Sarkisov donne de bons résultats pour la structure d'un potentiel de type Lennard-Jones.

La figure 2.5.3 montre que plus la densité augmente, plus $B(r = 0)$ diminue. De plus, la forme de $B(r)$ est pratiquement invariable à petite distance. Elle est négative et varie fortement dans la région $r/\sigma < 1$, mais est proche de zéro ailleurs. La fonction bridge calculée pour différentes valeurs de la densité coïncide avec les résultats de simulation numérique [96], pour la gamme des densités inférieures à ρ^*=0,5.

Par contre, à forte densité, nous remarquons qu'elles sont sensiblement décalées aux petites distances, l'accord restant bon pour $r > \frac{\sigma}{2}$. De plus, nous constatons que les deux équations intégrales de VM et de Sarkisov sont très proches l'une de l'autre pour toutes

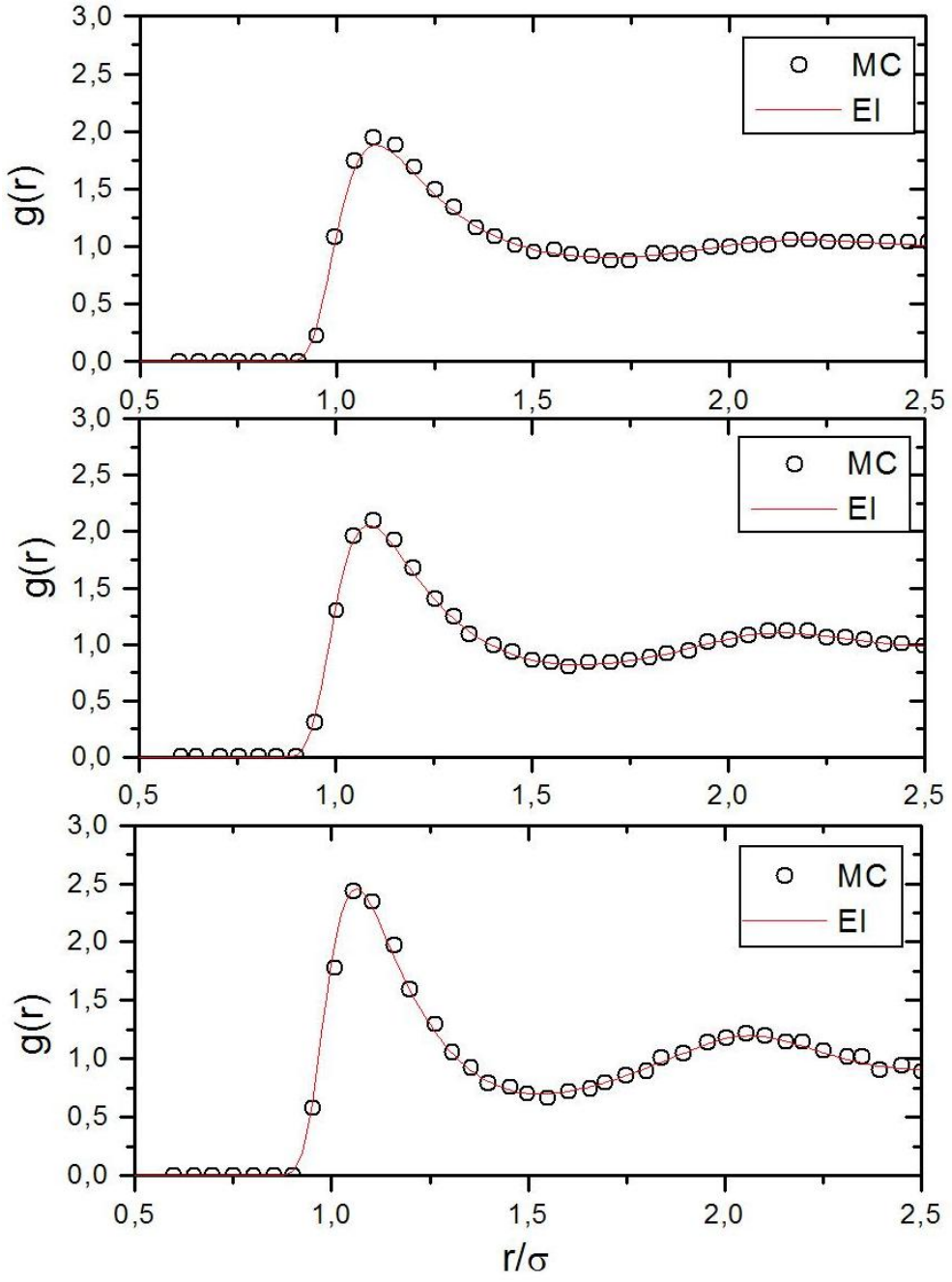


FIG. 2.5.1 – Comparaison des fonctions de corrélation de paire obtenues avec les résultats de MC [80, 96] pour un fluide de Lennard-Jones à T^*=1,5 et aux densités ρ^*=0,4, ρ^*=0,6 et ρ^*=0,8 (de haut en bas).

les gammes de densité. La complexité supplémentaire inhérente à l'emploi de VM ne se justifie pas ici, au moins dans une première approche, et justifie notre choix de travailler avec Sarkisov pour ce potentiel.

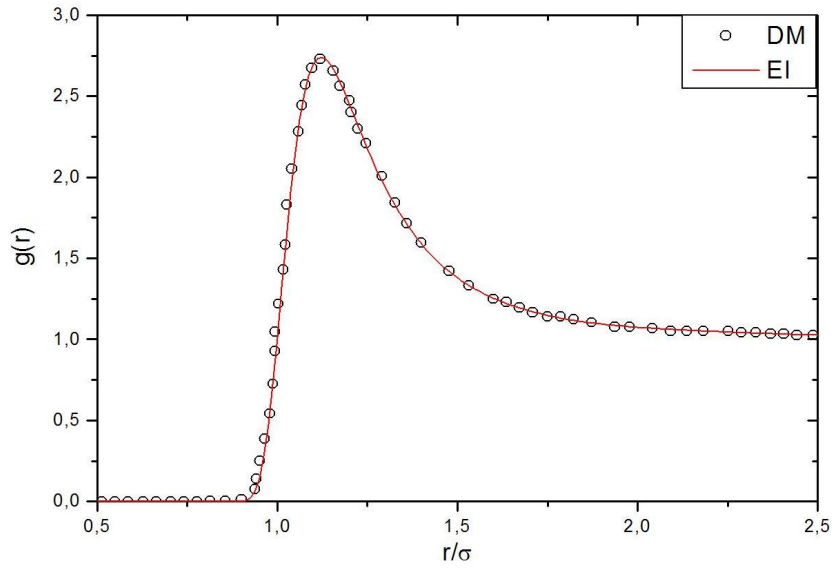


FIG. 2.5.2 – Comparaison de la fonction de corrélation de paire obtenue avec les résultats de DM [97] pour un fluide de Lennard-Jones à T^*=1,0 et ρ^*=0,1.

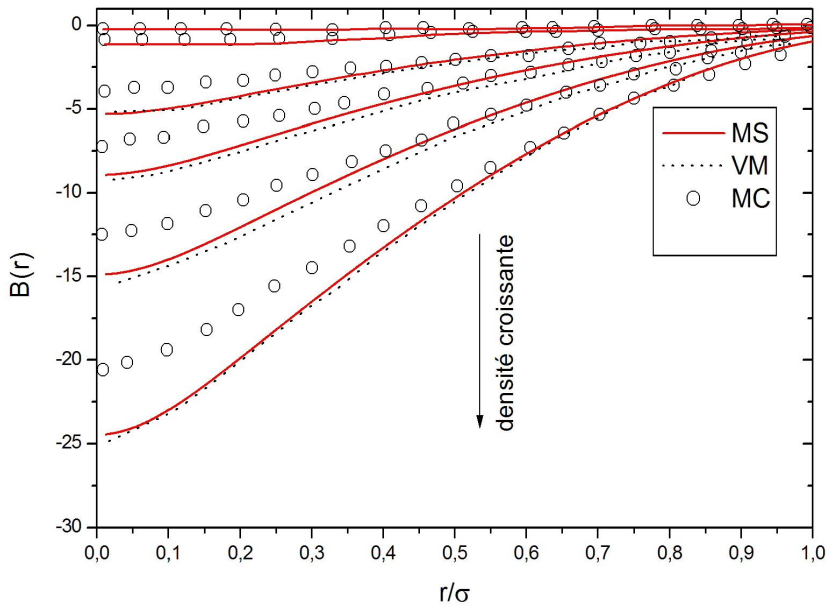


FIG. 2.5.3 – Fonction bridge $B(r)$ pour un fluide de Lennard-Jones à T^*=1,5 et ρ^*=0,3 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9. Les lignes continues correspondent à l'équation intégrale de Sarkisov et les lignes pointillées correspondent à l'équation intégrale VM. Les cercles sont les simulations de MC [96].

2.5.2 Grandeurs thermodynamiques

Sur la figure 2.5.4, l'inverse de la compressibilité a été tracé pour les deux isothermes T^*=1,33 et T^*=1,32 à partir de l'équation du viriel (1.4.15) et de l'équation de compréssibilité (1.4.14). Les courbes sont très proches les unes des autres pour ρ^*<0,5. Ceci indique clairement que l'équation intégrale considérée ici a un bon degré de cohérence thermodynamique dans cette gamme de densité. Par contre, l'écart devient important si on tend vers les fortes densités. Remarquons tout de même que la gamme de température considérée (entre 1,32 et 1,33) est proche de la température critique.

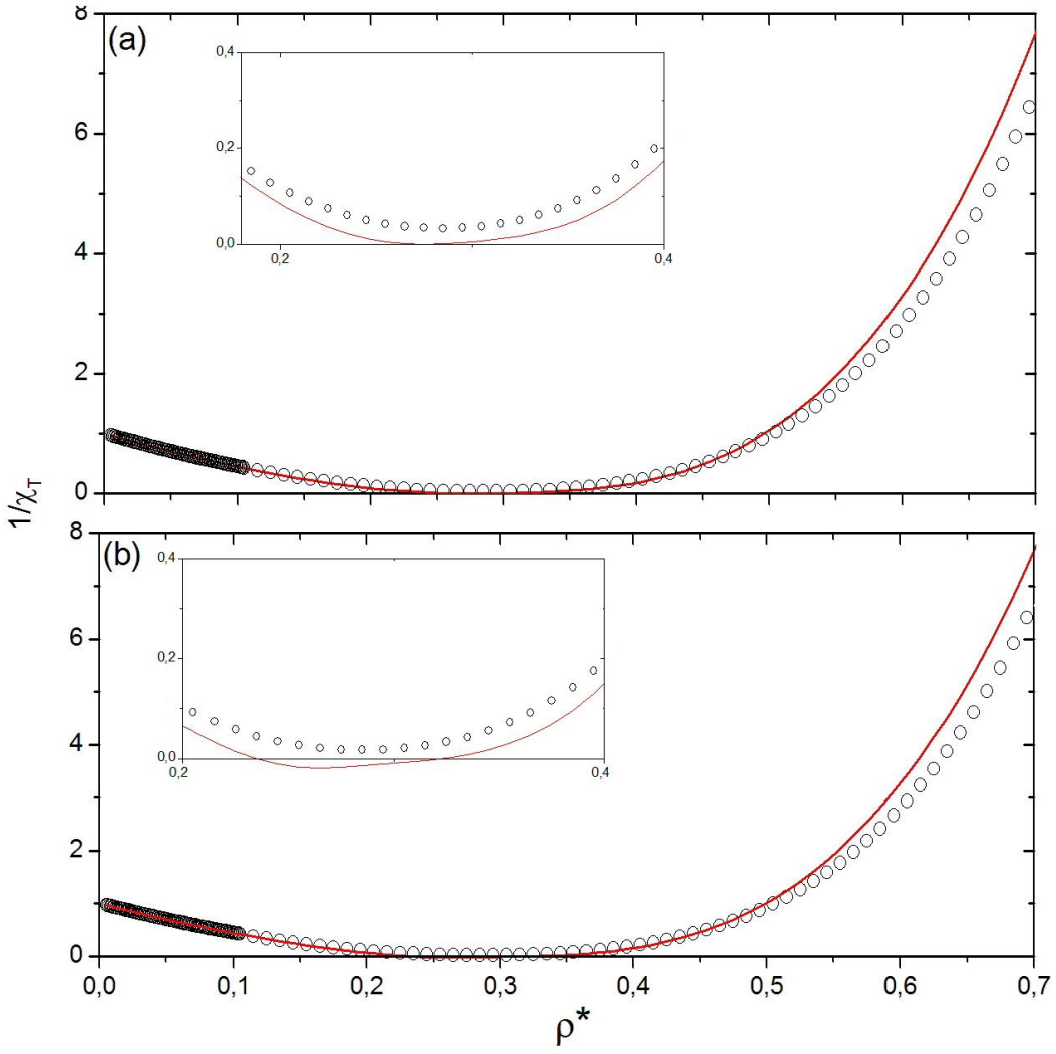


FIG. 2.5.4 – Inverse de la compressibilité calculée avec l'équation (1.4.15)(ligne) et l'équation (1.4.14)(cercles) pour des isothermes (a) T^*=1,33 et (b) T^*=1,32.

		$U^{ex}/N\epsilon$		$\beta P/\rho$		C_V^*	
k_BT/ϵ	$\rho\sigma^3$	DM	EI	DM	EI	DM	EI
0,72	0,835	-6,0315 (2)	-5,9929	0,023 (3)	0,0904	2,6775 (5)	2,5582
0,72	0,848	-6,1171 (2)	-6,1164	0,190 (1)	0,1529	2,6455 (5)	2,595
0,720	0,897	-6,3955 (3)	-6,4002	1,90 (1)	1,1634	2,8328 (5)	2,753
0,81	0,8	-5,7136 (3)	-5,6928	0,103 (1)	0,1233	2,4388 (5)	2,4742
0,81	0,884	-6,2068 (3)	-6,2012	1,618 (1)	1,5918	2,6851 (5)	2,655
0,81	0,884	-6,2068 (3)	-6,2012	1,618 (1)	1,5918	2,6851 (5)	2,6327
0,902	0,75	-5,3015 (4)	-5,2813	0,050 (2)	0,0293	2,2991 (5)	2,2489
0,902	0,835	-6,0051 (3)	-5.9714	1,718 (1)	1,7345	2,7159 (5)	2,5514
0,977	0,71	-4,9768 (4)	-4,9603	-0,006 (2)	0,0139	2,1967 (5)	2,194
0,977	0,835	-5,7619 (3)	-5,7368	1,550 (1)	1,5514	2,5371 (5)	2,445
1,06	0,679	-4,7142 (3)	-4,008	0,107 (1)	0,0925	2,1764 (3)	2,1286
1,06	0,821	-5,6181 (3)	-5,5825	1,670 (1)	1,7141	2,4871 (3)	2,3849
1,15	0,6	-4,1336(4)	-4,1284	0,079(2)	0,1561	2,0672(5)	2,0473
1,15	0,92	-5,9496(3)	-5,9598	4,6436(1)	4,7357	2,7565(4)	2,6153
1,35	0,7	-4,6683(5)	-4,6591	1.2804(2)	1,3115	2,0398(5)	2,0909
1,35	1,1	5,6958(6)	-5,8815	11,8181(3)	11,6976	3,2554(5)	3,0912
1,5	0,6	-3,9584(5)	-3,9578	0,8009(2)	0,9114	1,9226(5)	1,9494
1,5	0,9	-5,5195(6)	-5,5288	4,5185(3)	4,6913	2,6098(5)	2,4654
2,74	0,7	-3,9219(9)	-3,9332	2,6590(3)	2,5938	1,9688(5)	1,9771
2,74	1	-4,2380(1)	-4,3872	7,0437(4)	7,0082	2,6453(5)	2,4799
2,74	1,1	-3,6710(1)	-3,9834	10,215(5)	9,6474	2,7852(5)	2,6995
5	0,5	-2,3650(1)	-2,3727	4,6960(3)	4,6569	1,7230(4)	1,7330
5	1,279	2,0150(1)	1,1376	13,342(7)	13,742	2,5652(4)	2,7911
20	0,5	0,609 (3)	0,5506	1,949 (5)	1,9342	1,6774 (3)	1,6729
100	1	36,45 (2)	35,463	2,98 (6)	2,9303	1,7765(3)	1,797

TAB. 2.4 – Grandeurs thermodynamiques pour un fluide de Lennard-Jones calculées par la méthode des équations intégrales avec la fermeture de Sarkisov et comparées aux résultats de simulation de dynamique moléculaire [98]. Les nombres entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur le dernier chiffre.

Il est bien connu que les grandeurs thermodynamiques sont plus sensibles à la forme de la partie attractive du potentiel qu'à sa partie répulsive, contrairement aux grandeurs structurales. Ici, les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie, la pression et la capacité calorifique à volume constant ont été calculées pour le potentiel de Lennard-Jones. Afin de tester la fermeture de Sarkisov, nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la dynamique moléculaire [98], sur un large domaine de densités et températures. Le tableau (2.4) montre que, pour chaque état étudié, les résultats de la fermeture de Sarkisov sont en bon accord avec ceux de DM.

2.5.3 Diagramme de phases

La séparation entre les états métastables et instables est marquée par la ligne spinodale où l'inverse de la compressibilité isotherme disparaît figure 2.5.4 (b). Le fait que les fonctions de corrélation dans l'algorithme numérique sont calculées jusqu'à l'extension spatiale R_{max} implique qu'au voisinage du point critique, les corrélations de longueurs au-delà de cette distance sont coupées et $S(0)$ demeure toujours positif et fini. L'inverse de la compressibilité isotherme obtenue par l'équation (1.4.14) ne disparaît pas et, par conséquent, cette équation n'est pas appropriée pour repérer la ligne spinodale. D'autre part, Sarkisov [83] a remarqué que l'inverse de la compressibilité calculé à partir de l'équation de viriel (1.4.15) peut être égal à zéro en raison de la compensation de deux quantités finies, et peut même devenir négatif. Enfin, le côté droit de l'équation (1.4.15) ne dépend pas de l'asymptote de la fonction de corrélation et n'est pas soumis à des effets de longue portée lorsqu'on approche de la région instable. Par conséquent, cette équation peut être utilisée pour repérer la ligne spinodale à condition qu'une solution $g(r)$ existe. Les figures 2.5.4(a) et 2.5.4(b) illustrent le fait que seule l'équation de viriel amène des valeurs négatives de $1/\chi_T$. Les points de la spinodale correspondent alors aux valeurs de ρ pour lesquels l'inverse de la compressibilité s'annule (figure 2.5.4(b)). Au delà, le système est instable. De ce fait, l'isotherme T^*=1,33 est supérieure à la température critique. Par contre, l'isotherme T^*=1,32 est inférieure à celle-ci. A partir de la technique adaptative dans cette région, nous avons estimé la valeur de la température critique à T^*=1,325±0,015.

Sur la figure 2.5.5, l'intersection de la ligne représentant les maximum de la capacité calorifique à volume constant avec la ligne spinodale nous permet de déterminer simultanément la densité et la température du point critique : T_c^*=1,325±0,015 et ρ_c^*=0,28±0,01.

En comparant ces résultats avec ceux de simulations Monte-Carlo obtenus par Potoff et Panagiotopoulos [99] qui ont trouvé T_c^*=1,3120±0,0007 et ρ_c^*=0,316±0,001, nous pouvons conclure que la température critique est légèrement surestimée. Par contre, la densité critique est plus faible que celle issue de la simulation numérique. La prédiction de l'équation de Sarkisov demeure cependant correcte.

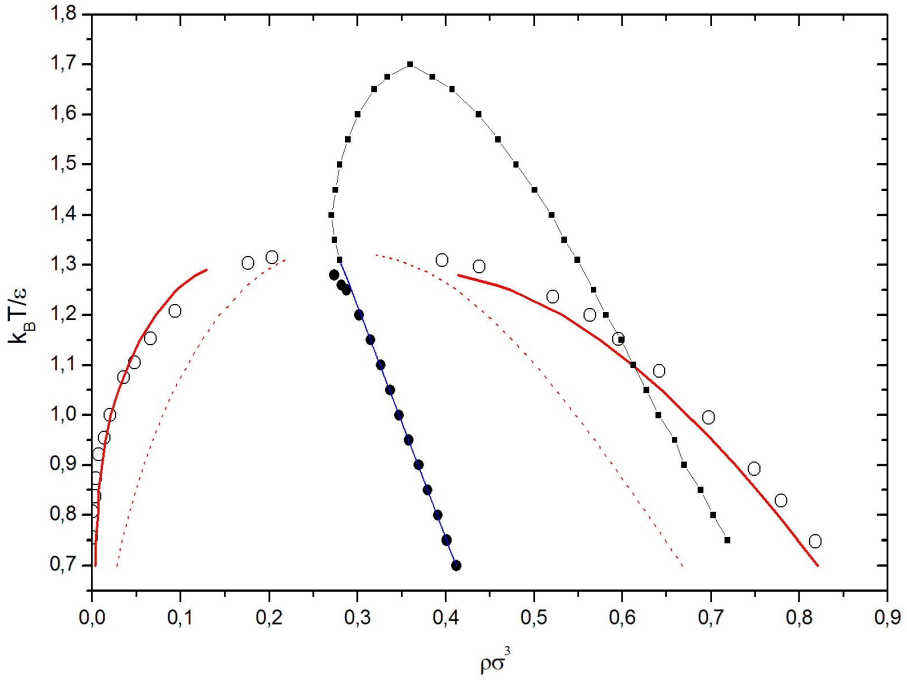


FIG. 2.5.5 – Diagramme de phase liquide-vapeur pour un fluide de Lennard-Jones. Les deux lignes, respectivement rouge continue et pointillée, sont la binodale et la spinodale correspondant aux résultats de ce travail, alors que les cercles ouverts correspondent aux données de simulation [99]. La ligne avec les carrés représente les maximum de la capacité calorifique résiduelle à volume constant C_V^{*R}. Celle avec les cercles pleins représente la courbe $\rho_m = (\rho_l + \rho_v)/2$. La ligne bleue est obtenue à partir de la loi (1.5.2).

2.6 Test sur un potentiel discontinu (sphère dure)

Dans la section précédente, nous avons montré que notre approche atteint un bon degré de cohérence thermodynamique, même au voisinage du point critique, et reproduit correctement les propriétés structurales et les grandeurs thermodynamiques pour des potentiels de type Lennard-Jones. Nous étendons maintenant ce travail aux potentiels discontinus. Le représentant le plus simple de cette classe de potentiels est celui des sphères dures donné par l'équation (1.2.4). Dans cette section, nous présentons donc les propriétés

structurales et les grandeurs thermodynamiques obtenues pour ce fluide par la renormalisation proposée plus haut (relation 2.2.31). Le diagramme de phases est ici sans objet puisqu'un fluide de sphères dures n'a pas de point critique dans sa phase fluide. De plus, ses propriétés sont indépendantes de la température. D'un point de vue technique, nous avons pris $N = 4096$ et Δr=0,0125 σ, ce qui implique une extension spatiale R_{max}=51,2 σ. Ce choix peut se justifier par le calcul précis de $g(r)$ au point de discontinuité σ. Plus le pas est petit, plus les résultats sont précis. Pour valider notre approche, nous comparons les résultats obtenus avec ceux des simulations [100, 101] et d'autres résultats de la littérature donnés par Carnahan-Starling [102].

2.6.1 Structure

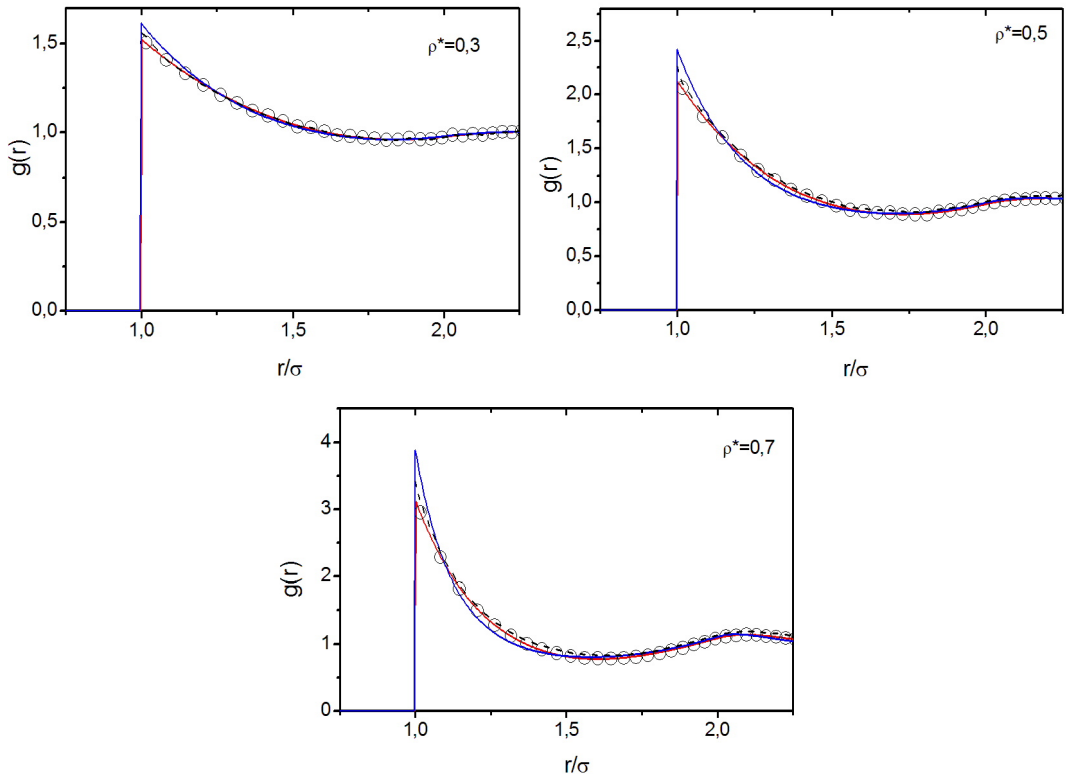


FIG. 2.6.1 – Fonctions de corrélation de paire pour un fluide de sphères dures obtenues par la fermeture de Sarkisov (ligne rouge), HNC (ligne bleue) et PY (ligne pointillée) pour des densités ρ^*=0,3 ; 0,5 ; 0,7. Les cercles ouverts correspondent aux résultats de simulation de MC de Barker-Henderson [100].

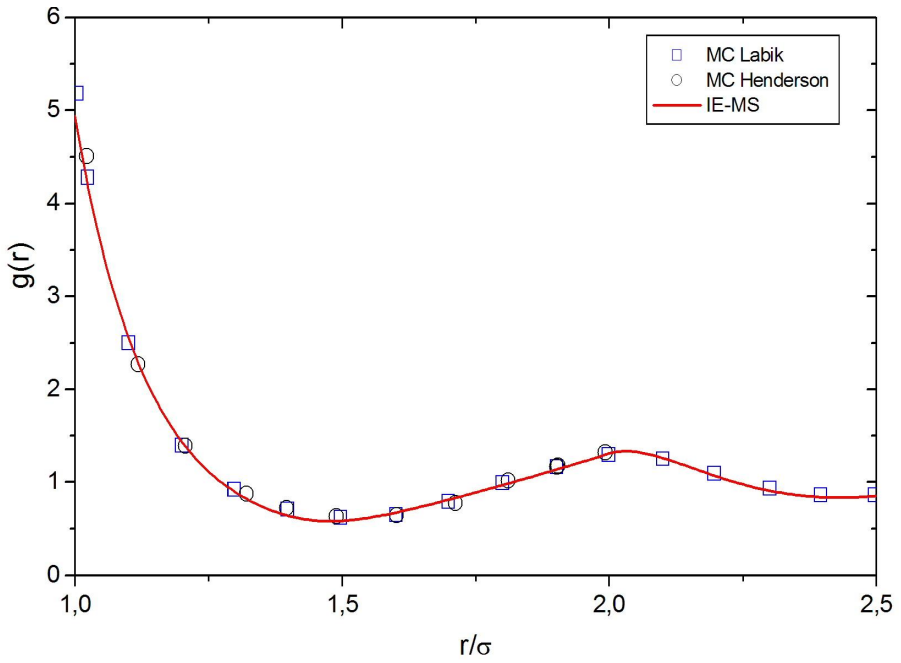


FIG. 2.6.2 – Fonction de corrélation de paire pour un fluide de sphères dures à ρ^*=0,9 ; comparaison avec les résultats de simulations de MC de Labik [101] et Barker-Henderson [100].

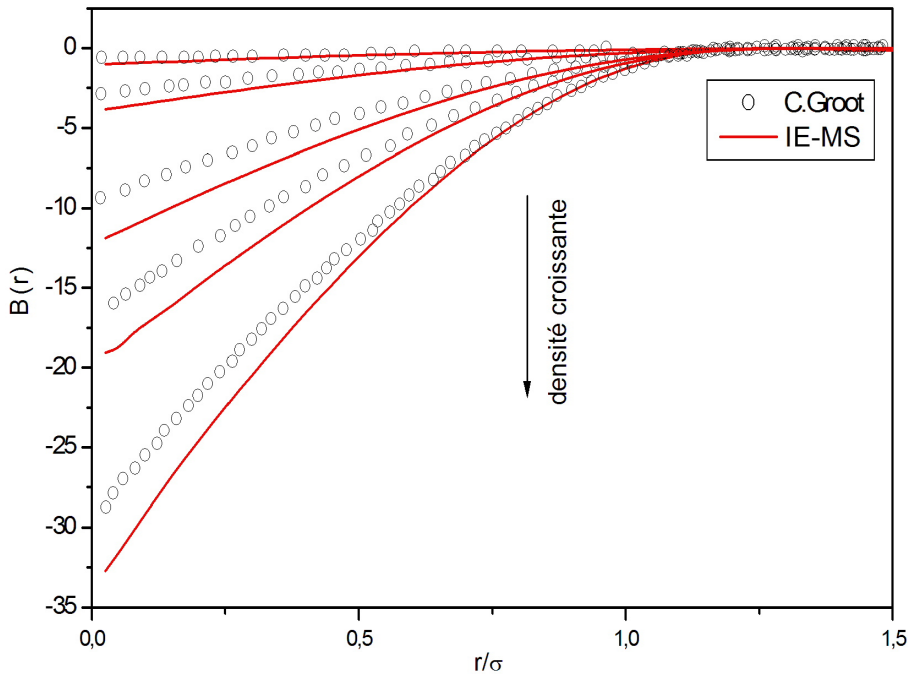


FIG. 2.6.3 – Fonction bridge $B(r)$ d'un fluide de sphères dures pour ρ^*=0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9. Les lignes continues correspondent à l'équation intégrale de Sarkisov, et les cercles sont les résultats obtenus par la construction exacte de Groot [103].

Comme le montrent les deux figures 2.6.1 et 2.6.2, la fonction de corrélation de paire obtenue à partir de la nouvelle renormalisation pour le système de sphères dures est identique à celle obtenue par les simulations de MC proposées par Labik et Barker-Henderson pour une gamme de densité allant de ρ^*=0,1 jusqu'à ρ^*=0,9. Sur la même figure, nous avons aussi présenté les résultats obtenus par HNC et PY. Ces résultats montrent que l'approximation PY est performante par rapport à HNC pour ce modèle, mais moins performante à celle de Sarkisov, et particulièrement à forte densité. La figure (2.6.3) représente la fonction bridge obtenue dans ce travail et comparée aux résultats de la construction exacte de Groot [103].

2.6.2 Grandeurs thermodynamiques

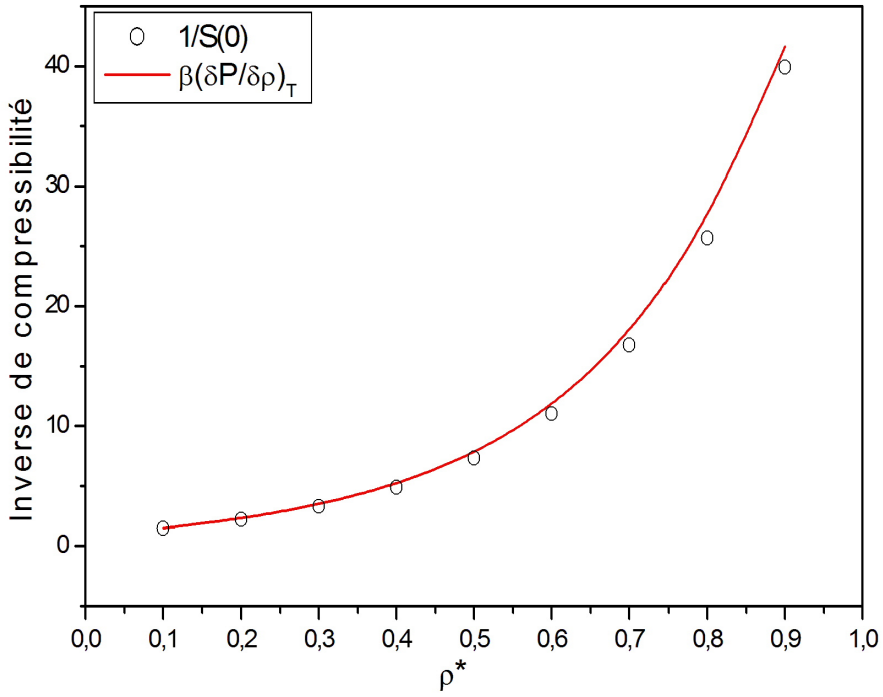


FIG. 2.6.4 – Inverse de la compressibilité isotherme calculée, l'une par l'équation du viriel (1.4.15)(ligne) et l'autre par l'équation de la compressibilité (1.4.14)(cercles) pour le fluide de sphères dures.

Les résultats de la compressibilité obtenus par les équations du viriel et de la compressibilité coïncident, comme le montre la figure 2.6.4. Ceci établit le bon degré de cohérence thermodynamique de cette équation intégrale pour ce type d'interactions.

Dans le tableau 2.5, nous présentons les résultats de la fonction de corrélation de paire

	$g(\sigma^+)$			$\beta P/\rho$			$\beta\partial P/\partial\rho$	
ρ^*	EI	MC	CS	EI	MC	CS	EI	CS
0,1	1,14		1,14	1,24		1,24	1,51	1,51
0.3	1,53	1,548	1,54	1,97	1,972	1,98	3,39	3,39
0.5	2,13	2,116	2,16	3,25	3,216	3,26	7,58	7,59
0.7	3,15	3,157	3,21	5,71	5,629	5,71	17,55	17,54
0.9	4,99	5,147	5,17	10,75	10,70	10,74	43,63	43,55

TAB. 2.5 – Valeurs au contact de $g(\sigma^+)$, pression et dérivée de la pression calculées par l'équation intégrale de Sarkisov. Ces résultats sont comparés aux données de simulation de Barker-Henderson [100] ainsi qu'aux données de l'équation de Carnahan-Starling [102].

au point de contact σ, la pression et la compressibilité isotherme obtenues à partir de la nouvelle fermeture pour différentes valeurs de la densité. Il sont comparés aux résultats trouvés par Carnahan-Starling [102] pour un fluide de sphères dures, l'énergie est bien sûr sans objet, tout comme la notion de température. Nous remarquons un très bon accord.

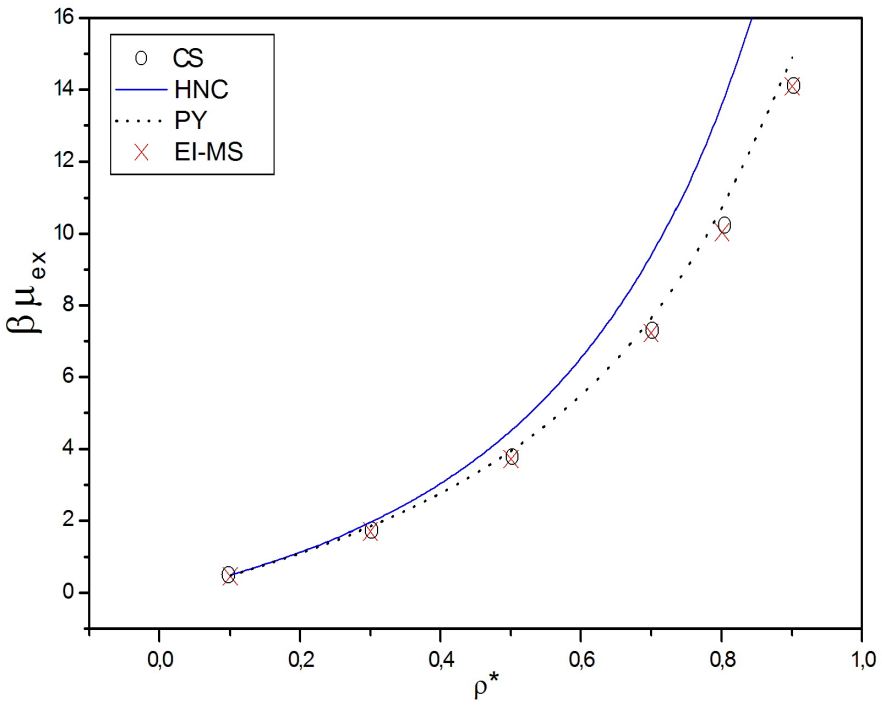


FIG. 2.6.5 – Potentiel chimique pour le fluide de sphères dures.

La figure 2.6.5 montre le potentiel chimique, calculé à partir d'équation (2.4.29), marqué par des croix rouge, HNC (ligne bleue), PY (ligne pointillée), ainsi que les résultats

de l'équation de Carnahan-Starling, marqués par des cercles. Les deux approches Sarkisov et CS sont en accord pour toutes les valeurs de densités, de ρ^*=0,1 jusqu'à ρ^*=0,9. Cela établit la précision de la méthode utilisée dans ce travail et décrite par l'équation (2.4.29). L'approximation PY donne aussi des résultats presque identiques aux les deux approches Sarkisov et CS, mais la différence apparaît à forte densité. Par contre l'approximation HNC produit des anomalies importantes dans toutes la gamme de densités.

2.7 Conclusion

En résumé, nous avons effectué des calculs de la structure et des grandeurs thermodynamiques, ainsi que du diagramme de phases pour un potentiel de Lennard-Jones dans le cadre de la théorie des équations intégrales de Sarkisov avec la nouvelle renormalisation de la fonction bridge en utilisant la méthode linéaire tangent pour obtenir les dérivées exactes des fonctions de corrélation de paires. Nous avons montré que les résultats obtenus sont précis pour une large gamme d'états thermodynamiques par comparaison avec les données de simulation de Monte-Carlo et de dynamique moléculaire. Les courbes de coexistence liquide-vapeur sont décrites correctement. Nous avons aussi montré que les positions des maximums de la capacité calorifique à volume constant et l'emplacement de la ligne spinodale dans la région critique permettent de déduire facilement le point critique avec un bon degré de précision. Enfin, ce travail montre la possibilité de construire des diagrammes de phases, même au voisinage de la région critique, avec la méthode des équations intégrales pour différents types d'interactions continues.

Les résultats obtenus pour un potentiel discontinu montrent que non seulement les grandeurs thermodynamiques (pression, potentiel chimique, compressibilité isotherme), mais aussi les caractéristiques structurales de la fonction bridge $B(r)$ et la fonction de corrélation de paire $g(r)$ sont correctement prédites par l'équation de Sarkisov. Ceci n'est pas le cas d'autres théories de liquides comme PY et HNC, notamment à cause de leur forte incohérence thermodynamique.

Nous disposons donc d'une fermeture qui donne de bons résultats, tant pour des potentiel continus que pour les potentiel de type sphères dures. Nous allons, dans les chapitre 3 et 4, examiner des potentiels qui présentent à la fois un cœur de sphère dure et une partie à plus longue distance.

Chapitre 3

Etude des potentiels de type Yukawa

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons appliquer l'approche que nous avons développée à une première famille de potentiels, ceux de type sphère dure plus Yukawa (HCY). Ces potentiels possèdent un cœur de type sphère dure qui empêche deux particules au contact de s'inter-pénétrer, ainsi qu'une interaction à distance décrite par une ou plusieurs contributions de types Yukawa. Ils sont donc discontinus en $r = \sigma$ et continus au-delà, se prettant a priori bien à une description par notre approche fondée sur les équations intégrales avec la relation de fermeture de Sarkisov et une renormalisation prenant en compte un cœur de type sphère dure. Ils ont par ailleurs été étudiés par de nombreuses méthodes [104].

Ces potentiels ont été employés pour la description de nombreux systèmes réels ainsi, que nous l'avons déjà mentionné dans les chapitres précédents. Cependant, plutôt que de les considérer sous l'angle des systèmes modélisés, nous pouvons également considérer ces potentiels sous l'angle de leurs caractéristiques morphologiques. Tout d'abord, s'il n'y a qu'une seule contribution de type Yukawa (HC1Y), deux cas de figure peuvent se présenter : le potentiel est purement répulsif si $\epsilon > 0$ ou bien il présente un minimum négatif en $r = \sigma$ si $\epsilon < 0$. Le potentiel purement répulsif correspond, par exemple, au cas de systèmes de colloïdes chargées, alors que le second, plus classique, correspond au cas de mélanges de colloïdes et de polymères. Dans ce deuxième cas, une transition liquide-vapeur peut être observée, ce qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de cette étude. Nous lui consacrerons donc la première partie de ce chapitre.

Par ailleurs, si le potentiel comporte au moins deux contributions de type Yukawa

(HC2Y) il est possible, si $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} < 0$, de faire varier la position et la profondeur du minimum. On peut alors adoucir la partie répulsive et raffiner ainsi la description des interactions. Il est par exemple possible d'imiter un potentiel de Lennard-Jones avec un HC2Y. Ce type de potentiel fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

Que ce soit dans la première ou la deuxième partie, outre l'étude de la validité de notre approche, nous exploiterons nos résultats en cherchant à mettre en évidence les liens qui existent entre les caractéristiques du potentiel et l'allure du diagramme de phases liquide-vapeur correspondant.

3.2 Potentiels de Yukawa simples (HC1Y)

Dans cette partie, nous nous intéressons aux potentiels de type Yukawa simples (HC1Y) qui comportent donc, outre un cœur de type sphère dure de diamètre σ, une interaction à distance modélisée par une seule contribution de type Yukawa (relation 1.2.9). De plus, nous nous limiterons aux cas où $\epsilon < 0$ pour lesquels le potentiel présente un minimum en $r = \sigma$. Dans la suite, nous travaillerons en unités réduites $T^* = \frac{k_B T}{|\epsilon|}$ et $\rho^* = \rho\sigma^3$.

La portée de l'interaction est contrôlée par le paramètre λ. Henderson et *al.* [105] ont étudié par Monte-Carlo le cas $\lambda = 1,8$, arguant du fait qu'avec cette valeur, le fluide de Yukawa présente un diagramme de phases liquide-vapeur comparable à celui de l'argon. Depuis leur étude, la valeur $\lambda = 1,8$ a fréquemment été employée [36, 37, 65]. Cependant, des études expérimentales de mélanges colloïdes/polymères ont montré que l'apparition d'une cœxistence de phases liquide-vapeur dans ces systèmes pouvait être contrôlée par la taille des polymères. Il apparaît que la taille des polymères modifie la portée de l'interaction attractive (plus ils sont longs, plus elle est grande), ce qui se répercute sur le diagramme de phases. Les fullerènes C_{60} sont également intéressants sur ce plan car ils se situent apparemment à la limite d'existence d'une phase liquide. L'existence ou non d'une telle phase dans ces systèmes a donné lieu à de nombreuses discussions dans la littérature [106–108].

Au travers des résultats que nous allons présenter maintenant, nous poursuivrons simultanément deux objectifs. Le premier sera de déterminer les plages de validité de notre approche. Cela se fera tout naturellement par comparaison avec les résultats de simulation

disponibles. Le second visera à mettre en évidence l'influence de la portée du potentiel sur l'allure du diagramme de phases. Nous serons donc amenés à considérer différentes valeurs de λ. Les paramètres de la résolution numérique employés sont Δr=0,0125 σ et $N = 4096$ et $M = 90$.

3.2.1 Validation de l'approche

Afin de tester la qualité de notre approche, nous avons comparé les résultats obtenus pour différents systèmes avec ceux issus de la simulation et disponibles dans la littérature. Dans cette section, nous nous limiterons aux grandeurs structurales et thermodynamiques, laissant la présentation et la discussion des diagrammes de phases pour la section suivante. La bibliographie la plus fournie concerne $\lambda = 1,8$. Il existe également des données pour des valeurs de λ >1,8 ; mais aucune à notre connaissance pour λ <1,8.

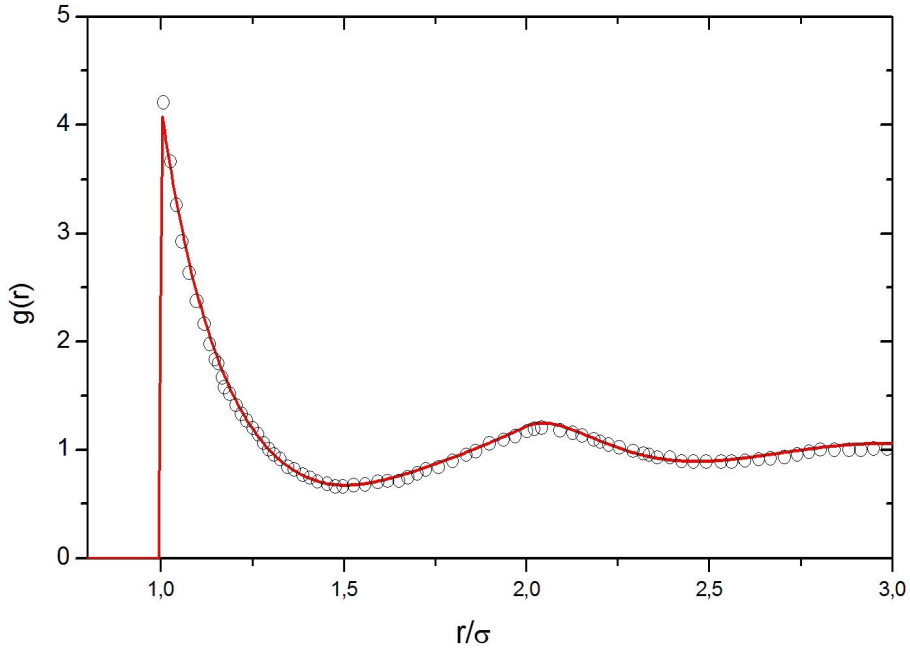


FIG. 3.2.1 – Fonction de corrélation de paire pour HC1Y avec λ=1,8 obtenue par la méthode des équations intégrales (ligne rouge), comparée avec les données de simulation [109] (cercles) pour l'état $T^* = 1$ et $\rho^* = 0,8$.

Commençons donc par le cas plus étudié : λ=1,8. Sur la figure 3.2.1, nous avons représenté la fonction de corrélation de paire $g(r)$ pour l'état $T^* = 1$ et ρ^*=0,8. L'accord avec les résultats de simulation est excellent, y compris à proximité de $r = \sigma^+$. Sur la figure 3.2.2 (a), nous avons représenté les valeurs de $g(\sigma^+)$.

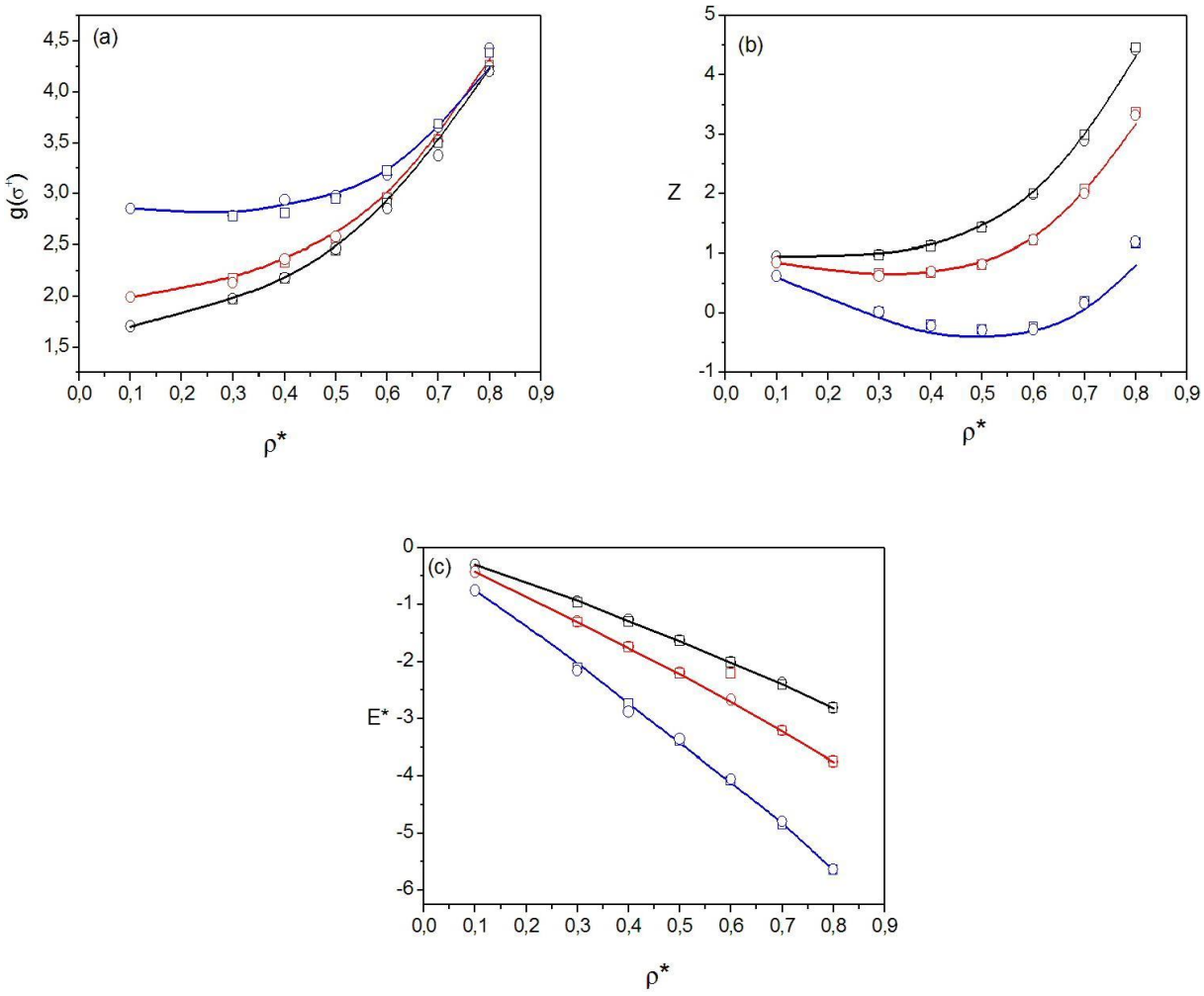


FIG. 3.2.2 – Comparaison entre les résultats obtenus dans ce travail (lignes continues) et les données de simulation (symboles) pour λ=1,8. Les couleurs noire, rouge et bleue correspondent aux isothermes T^*=2,0 ; T^* =1,5 et T^*=1,0 respectivement. (a) valeurs de $g(\sigma^+)$, (b) facteur de compressibilité (c), énergie en excès. Les cercles correspondent aux données de simulation de Monte-Carlo [109] et les carrés aux données de simulation de dynamique moléculaire [110]. Les resultats ce cette étude sont par ailleurs tabulés en annexe (tableaux 3.1 et 3.2).

On constate, là encore un très bon accord entre nos résultats et ceux issus de simulation et ce, pour tous les états thermodynamiques considérés. Les écarts les plus importants apparaissent aux fortes densités. La structure et notamment $g(\sigma^+)$ étant une grandeure essentielle pour le calcul des propriétés thermodynamiques, ce bon accord va se reliaver sur les autres résultats que nous comparons à la simulation.

Les parties (b) et (c) de la figure 3.2.2, ainsi que les tableaux 3.1 et 3.2 présentent les résultats obtenus pour plusieurs grandeurs (pression en unités réduites, énergie en excès,

compressibilité isotherme et potentiel chimique). Dans tous les cas de figure, l'accord entre les résultats de notre approche et la simulation est très bons pour cette valeurs de λ.

T^*	ρ^*	MC	Sar.new	Sar.	SCOZA
∞	0,4	$0,1958(2)$	0,1998	0,1997	0,19744
∞	0,6	0,0848(5)	0,0981	0,0891	0,08721
2,0	0,4	0,4992(8)	0,5029	0,5255	0,50439
2.0	0,6	0,1594	0,1632	0,1619	0,15976
1.5	0,4	0,968(3)	1,0092	1,1173	1,01500
1,5	0,6	0,2217(5)	0,2299	0,2341	0,22147

TAB. 3.1 – Inverse de la compressibilité isotherme $1/\chi^*$ obtenue par notre approche avec la fermeture de Sarkisov et la renormalisation classique (2.2.30-colonne Sar) ainsi que la renormalisation adaptée aux sphères dures (2.2.31-colonne Sar.new). Les résultats de MC sont extraits de [105] et ceux de SCOZA de [111].

T^*	ρ^*	MC	Sar.new	Sar.	SCOZA
∞	0,4	$1,736(2)$	1,712	1,704	1,7316
∞	0,6	4,833(2)	4,812	4,787	4,8147
2,0	0,4	-0,936(2)	-0,931	-0,977	-0,9396
2.0	0,6	0,515(2)	0,485	0,615	0,5003
1.5	0,4	-1,823(2)	-1,816	-1,871	-1,8258
1,5	0,6	-0,905(5)	-1,005	-0,777	-0,9294

TAB. 3.2 – Potentiel chimique μ^*. Même légende que le tableau 3.1

Afin de mesurer l'influence de la renormalisation, on peut se rapporter aux tableaux 3.1 et 3.2, ainsi que 4.11 et 4.12 figurant en annexe. Dans ces tableaux, outre les résultats de simulation Monte-Carlo [105] et de SCOZA [111] figurent ceux obtenues à l'aide de la renormalisation adaptés aux sphère dures (relation 2.2.31) et à l'aide de la renormalisation classique (relation 2.2.30). On peut noter que la première améliore sensiblement les prédictions de Sarkisov par rapport à la deuxième. D'après l'analyse des résultats obtenus, nous constatons que les écarts observés avec la nouvelle renormalisation ne dépassent pas 1% pour l'inverse de la compressibilité, et 10% pour le potentiel chimique. Les écarts obtenus

par l'équation intégrale de Sarkisov standard atteignent quant à eux 5% pour l'inverse de la compressibilité et 14% pour le potentiel chimique. L'amélioration est également systématique pour l'énergie en excès et la pression en unités réduites. Enfin, nous pouvons observer que les grandeurs thermodynamiques calculées avec la nouvelle fermeture ont des valeurs extrêmement proches de celles de SCOZA et de la simulation.

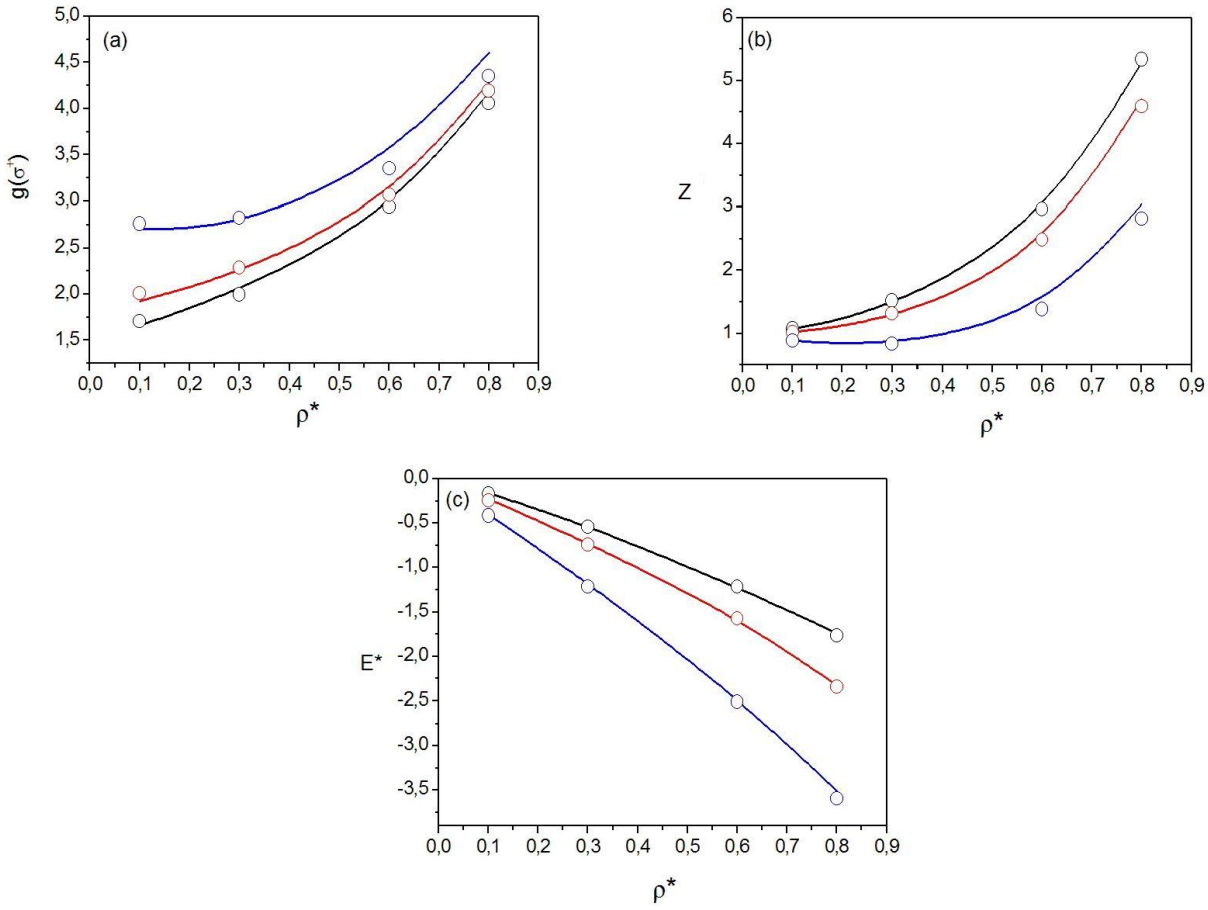


FIG. 3.2.3 – Comparaison entre les valeurs obtenues dans ce travail (lignes continues) et les résultats de MC (symboles) [109] pour $\lambda = 3$. Les couleurs noire, rouge et bleue correspondent aux isothermes T^*=2,0 ; T^*=1,5 et T^*=1,0 respectivement. (a) valeurs de $g(\sigma^+)$, (b) facteur de compressibilité, (c) énergie en excès.

Comme pour λ=1,8 ; les figures 3.2.3 et 3.2.4 montrent les valeurs de $g(\sigma^+)$, de la pression en unités réduites et de l'énergie en excès, respectivement pour $\lambda = 3$ et $\lambda = 4$. Pour $\lambda = 3$, les courbes obtenues par les équations intégrales montrent un comportement en fonction de la densité très proche de celui de la simulation de Keshawa [109]. Les écarts, généralement faibles, ne sont sensibles qu'aux plus fortes densités et basses températures. Il ne dépassent pas 6% pour $g(\sigma^+)$, 4% pour le facteur de compressibilité et 1,5% pour

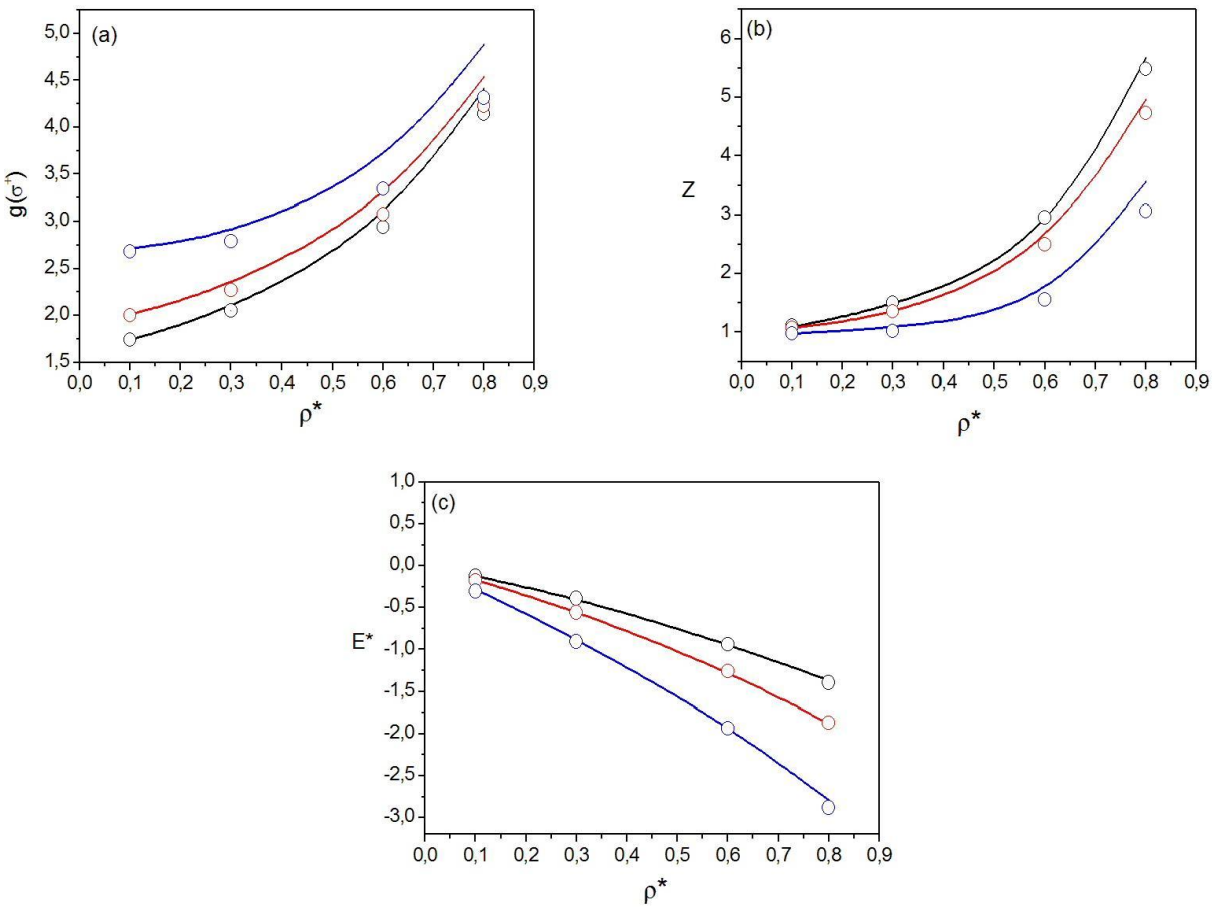


FIG. 3.2.4 – Même légende que la figure 3.2.3 avec $\lambda = 4$.

l'énergie en excès. Pour $\lambda = 4$, c'est-à-dire quand la portée des interactions devient encore plus courte, les équations intégrales conduisent à des écarts importants par rapport à λ=1,8 et $\lambda = 3$. Ces écarts atteignent 14% pour $g(\sigma^+)$, 12% pour pression en unités réduites et 3% pour l'énergie en excès.

Nous constatons donc que, pour λ=1,8 l'approche développée dans cette étude fournit d'excellents résultats. qui ont déjà été publiés [112]. Lorsque λ augmente, donc lorsque la portée de l'attraction diminue, l'équation intégrale employée ici devient moins précise et ce, d'autant plus que la densité est importante et la température basse. Néanmoins, sur les grandeurs considérées, l'accord demeure raisonable et autorise une discussion qualitative. Pour des valeurs λ plus petites, nous ne disposons pas de données de simulations nous permettant de valider définitivement notre approche. Ainsi, il apparaît néanmoins que notre approche reposant sur la renormalisation de fermeture de Sarkisov et la renormalisation 2.2.31 est applicable à l'étude de fluides caractérisés par un potentiel de type HC1Y dont la portée n'est pas trop courte. Elle s'avère même très précise pour des valeurs de

$\lambda \in [1,8\,;\,3]$ et peut être même inférieures.

3.2.2 Diagrammes de coexistence liquide-vapeur

Nous examinons maintenant les diagrammes de phases obtenus par l'équation intégrale de Sarkisov pour les différentes valeurs de λ considérées, soit $\lambda \in \{1; 1,5; 1,8; 3; 4; 5; 6; 7\}$. Nous cherchons à dégager l'influence de la portée des intéraction sur l'allure du diagramme de phases.

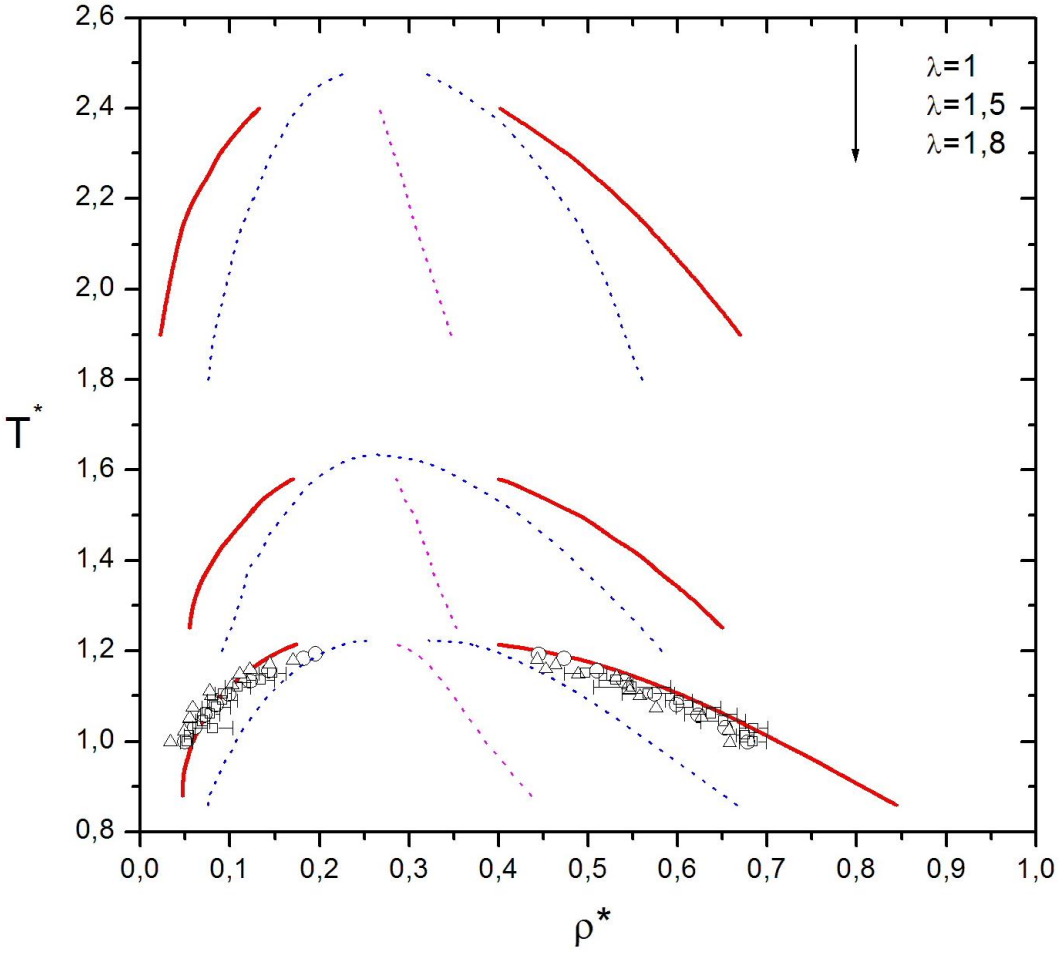


FIG. 3.2.5 – Diagramme de phases en coordonnées (T^*, ρ^*) pour HC1Y avec $\lambda = 1$, λ=1,5 et λ=1,8. Les lignes rouges sont les courbes de coexistence liquide-vapeur correspondant aux résultats de ce travail et les lignes bleues pointillées sont les spinodales. Les lignes magenta pointillées représentent la courbe $\rho_m = (\rho_l + \rho_v)/2$. Les cercles correspondent aux données de simulation de Pini *et al.* [111], les triangles et les carrés, celles de Smit et Frenkel [113] et de Lomba et Almarza [114], respectivement.

La figure 3.2.5 montre les courbes de coexistence liquide-vapeur ainsi que la ligne

	Sar		MC	
λ	T_c^*	ρ_c^*	T_c^*	ρ_c^*
1	$2,486 \pm 0,002$	$0,282 \pm 0,001$	-	-
1,5	$1,634 \pm 0,002$	$0,274 \pm 0,001$	-	-
1,8	$1,228 \pm 0,002$	$0,295 \pm 0,001$	$1,212^a$	$0,312^a$
3	$0,722 \pm 0,002$	$0,305 \pm 0,001$	$0,715^b$	$0,375^b$
4	$0,572 \pm 0,002$	$0,332 \pm 0,001$	$0,576^b$	$0,377^b$
5	$0,484 \pm 0,002$	$0,352 \pm 0,001$	$0,500^c$	$0,393^c$
6	$0,432 \pm 0,002$	$0,338 \pm 0,001$	$0,448^c$	$0,412^c$
7	-	-	$0,414^c$	$0,422^c$

TAB. 3.3 – Coordonnées du point critique obtenues par la méthode des équations intégrales pour différentes valeurs de λ comparées aux données de simulation de Pini *et al.* (a) [111] et Lomba et Almarza (b) [114] et Duda *et al.* (c) [115].

spinodale obtenues par la méthode des équation intégrales pour $\lambda = 1$; 1,5 et 1,8. La ligne binodale obtenue pour λ=1,8 est comparée avec les données de simulations de MC de Pini [111], Smit et Frenkel [113] et Lomba et Almarza [114]. Pour $\lambda = 1$ et λ=1,5 ; il n'existe pas, à notre connaissance, de telles données dans la littérature. Les figures 3.2.6 et 3.2.7 présentent de même les résultats obtenus pour $\lambda = 3$, 4, 5, et 6. En cohérence avec les observations faites au paragraphe précédent, l'accord entre simulation et équation intégrale se dégrade à mesure que λ augmente, affectant principalement la branche liquide dont la densité est la plus élevée. La branche liquide prédite par les équations intégrales est ainsi décalée vers les faibles densités. D'une manière générale, les courbes que nous avons obtenues sont très lisses et les états sur la binodale et la spinodale sont peu dispersés. Bien que cela ne préjuge en rien de la précision de nos résultats, c'est une qualité importante, principalement lorsqu'il est nécessaire de d'extrapoler ces courbes pour obtenir le point critique par exemple.

Nous avons déterminé la position du point critique en appliquant la démarche exposée au chapitre 1. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.3 pour chaque valeur de λ. Même si une discussion quantitative de ces résultats est délicate compte-tenu, d'une part, de l'écart grandissant avec la simulation pour λ grand et, d'autre part, de l'absence

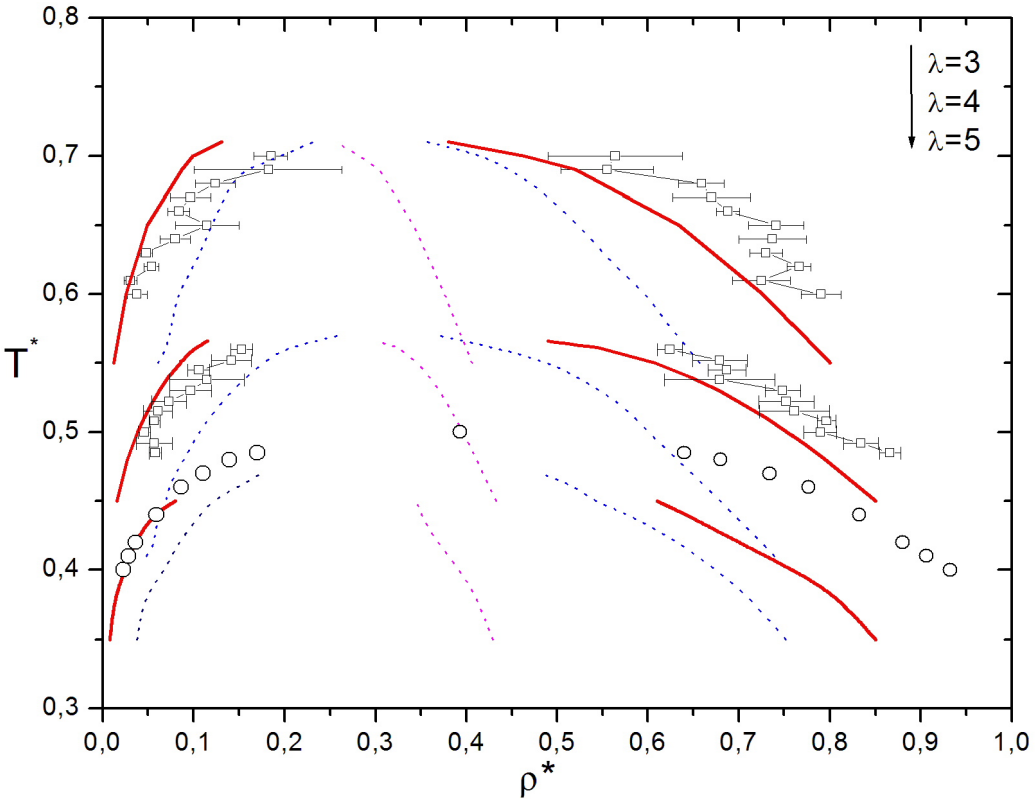


FIG. 3.2.6 – Diagramme de phase en coordonnées (T^*, ρ^*) pour HC1Y avec $\lambda = 3$, $\lambda = 4$ et $\lambda = 5$. Les lignes rouge sont les courbes de cœxistence liquide-vapeur correspondant aux résultats de ce travail, les lignes bleues pointillées sont les spinodales et la ligne magenta pointillée représente la courbe $\rho_m = (\rho_l + \rho_v)/2$. Les cercles, correspondent aux données de simulation de Duda *et al.* [115] et les carrés sont les données de Lomba et Almarza [114].

de données de simulation pour λ <1,8, nous pouvons néanmoins extraire quelques informations concernant les tendances générales. Ainsi, nous constatons que, plus λ diminue donc plus la portée des interactions augmente, plus la température critique croît. Elle est même extrêmement sensible aux variations de λ si $\lambda \leq 1,5$. A l'inverse, la densité critique obtenue par notre approche est très peu sensible aux variations de λ mais il est claire qu'elle décroît à mesure que la portée des interactions augemente. Ces deux observations se traduisent donc par une zone de cœxistence liquide-gaz d'autant plus marquée dans le diagramme de phases que λ est petit.

A l'inverse, pour des valeurs de λ croissantes, donc une portée d'interaction de plus en plus courte, la cœxistence de phases liquide-vapeur devient de plus en plus difficile à observer. En effet, pour des interactions de très courtes portées, il n'existe plus qu'une cœxistence solide-gaz, la phase liquide ayant disparu du diagramme de phases [116–119].

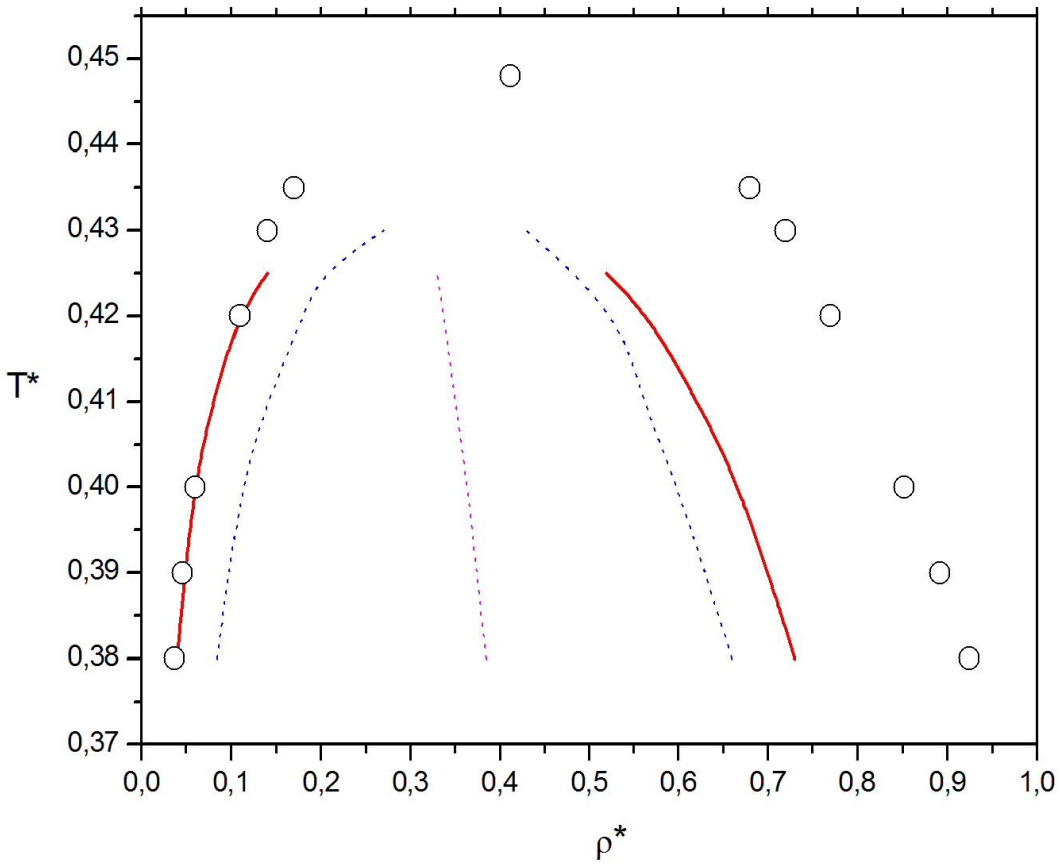


FIG. 3.2.7 – Diagramme de phases en coordonnées (T^*, ρ^*) pour HC1Y avec $\lambda = 6$. La ligne rouge est la binodale et la ligne bleue pointillée, la spinodale correspondant aux résultats de ce travail. La ligne magenta pointillée représente la courbe $\rho_m = (\rho_l + \rho_v)/2$. Les cercles correspondent aux données de simulation de Duda *et al.* [115].

La limite d'existence de cette phase est difficile à localiser en termes de portée pure car les résultats dépendent de la méthode employée pour calculer le diagramme de phases. Nous pouvons citer quelques exemple de travaux dont les prédictions diffèrent selon les méthodes. Par exemple, à l'aide de perturbations thermodynamiques Hagen et Frenkel [108] prédisant la disparition de la phase liquide pour $\lambda \geq 7,4$ alors que Mederos et Navascués [120] la situent à $\lambda \geq 8,25$ avec une variante de cette famille de méthodes. Mieux encore, des divergences existent même entre résultats de simulations, principalement du fait d'effets de taille. Pour Hagen et Frenkel qui utilisent 108 particules, la phase liquide disparaîtrait dès $\lambda \geq 6$ alors que Shukla [109] l'observe encore pour $\lambda = 6$ avec 216 particule et que Duda *et al.* [115] ont encore mis en evidence une phase liquide pour $\lambda = 7$.

Où se situent nos résultats dans ce paysage ?

Rappelons tout d'abord que la phase solide nous est inaccessible, ce qui nous empêche de prédire la position du point triple, s'il existe. Nous savons déjà que plus λ augmente, plus nous observons un tassement de la binodale comme illustré sur la figure 3.2.5, 3.2.6 et 3.2.7. Même si l'écart avec la simulation se creuse à mesure que λ augmente, nous avons cherché à étudier des valeurs de $\lambda > 6$, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de binodale pour ces valeurs. Comme l'illustre la figure 3.2.8, ce que nous observons est une disparition de la phase liquide, en cohérence avec les observations de la littérature reportées précédemment. Sur cette figure en effet, nous avons indiqué (cercles) dans le plan (T, ρ) le lieu des états pour lesquels l'équation de Sarkisov converge, produisant une structure et des grandeurs thermodynamiques physiquement acceptables. Cela nous a permis d'identifier les derniers états pouvant être décrits par notre approche lors des descentes en température. La forme de la courbe ainsi obtenue illustre qualitativement la disparition de la phase liquide pour ne laisser la place qu'à une seule phase fluide.

Finalement, nous avons établi que notre approche prédit de façon précise le comportement d'un fluide HC1Y pour $\lambda \leq 3$ et qualitativement au-delà. Nous avons également montré que l'introduction d'une renormalisation adaptée aux sphères dures améliore les résultats. Enfin, il apparaît que la phase liquide disparaît lorsque la portée des interactions diminue. Au-delà de $\lambda = 6$, nous ne distinguons plus de point critique, le système ne présentant qu'une phase fluide uniquement, en accord avec les observations issues de la simulation.

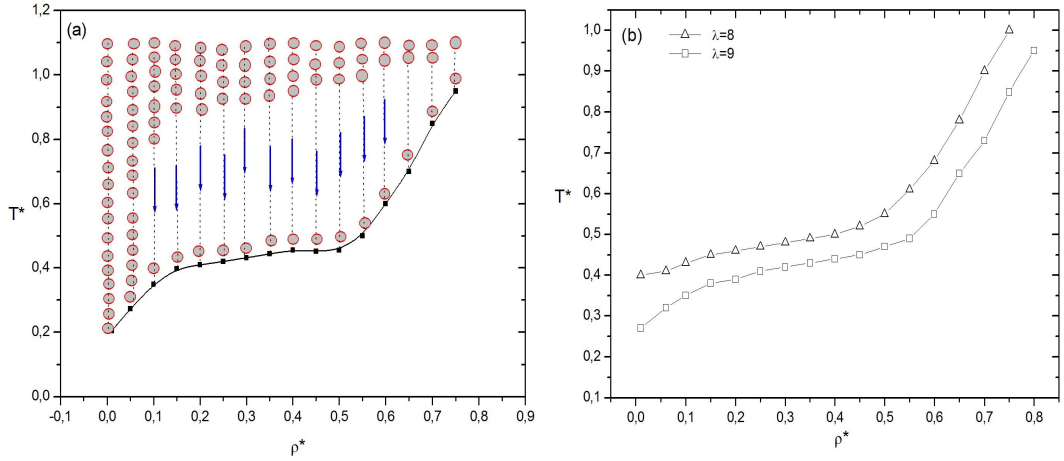


FIG. 3.2.8 – Limite de convergence de calculs pour $\lambda = 7$ (a), 8 et 9 (b).

3.3 Potentiel double Yukawa (HC2Y)

Nous passons maintenant à l'étude des potentiels double Yukawa à cœur de type sphère dure (HC2Y). A la différence des prédictions, il est possible de déplacer la position du minimum du potentiel par rapport à $r = \sigma$ en jouant sur les valeurs relatives des paramètres des deux contributions exponentielles dans la relation (1.2.8).

Nous avons étudié plusieurs systèmes de ce type représentés sur la figure 3.3.1 et dont les paramètres sont précisés dans le tableau (3.4). Le premier groupe de systèmes (1 à 5) a été sélectionné car ces systèmes ont également été étudiés, soit par Pini *et al.* [121] avec SCOZA, soit par simulation de MC [122, 123], nous permettant ainsi de déterminer les plages de validité de notre approche. En y regardant de plus près, le système 1 demeure entièrement attractif au-delà de σ, alors que les systèmes 3, 4 et 5 sont de plus en plus répulsifs au contact, bien que conservant un minimum faiblement négatif à moyenne portée. Le système 2, quant à lui, ne présente qu'une interaction très faiblement attractive au-delà de σ On peut noter que les systèmes 2 à 5 sont tels que $\lambda_1 = 1,8$, valeur fréquemment utilisée pour décrire les systèmes colloïdaux. Les systèmes 4 et 5 ont déjà été utilisés pour modéliser le comportement de protéines chargées [36, 37]. Pour ces cinq systèmes, nous étudierons l'évolution de diagramme du phases consécutive à l'augmentation du caractère répulsif constaté en passant de 1 à 5, et plus particulièrement l'évolution de la zone de cœxistence liquide-vapeur.

Système	λ_1	λ_2	ϵ_1	ϵ_2	r_{min}	$u(r_{min})$
(1)	1	0,5	1	-0,0976	1	-0,90
(2)	1,8	2,0	1	-1,0	1,38	-0,026
(3)	1,8	4,0	1	-3,0	1,8	-0,06
(4)	1,8	8,0	1	-6,0	1,49	-0,198
(5)	1,8	8,0	1	-12,0	1,60	-0,150
(6)	14,7	2,69	1,6438	-2,03	1,12	-1

TAB. 3.4 – Paramètres des systèmes de type HC2Y étudiés dans ce travail.

Le second groupe de systèmes correspond en fait à un seul système (n° 6) qui présente la particularité d'être très proche d'un potentiel de Lennard-Jones [124], la différence essentielle résidant dans l'existence d'une discontinuité en $r = \sigma$. L'étude de ce système nous

permettra de revenir sur le problème du traitement de la discontinuité dans le formalisme des équations intégrales.

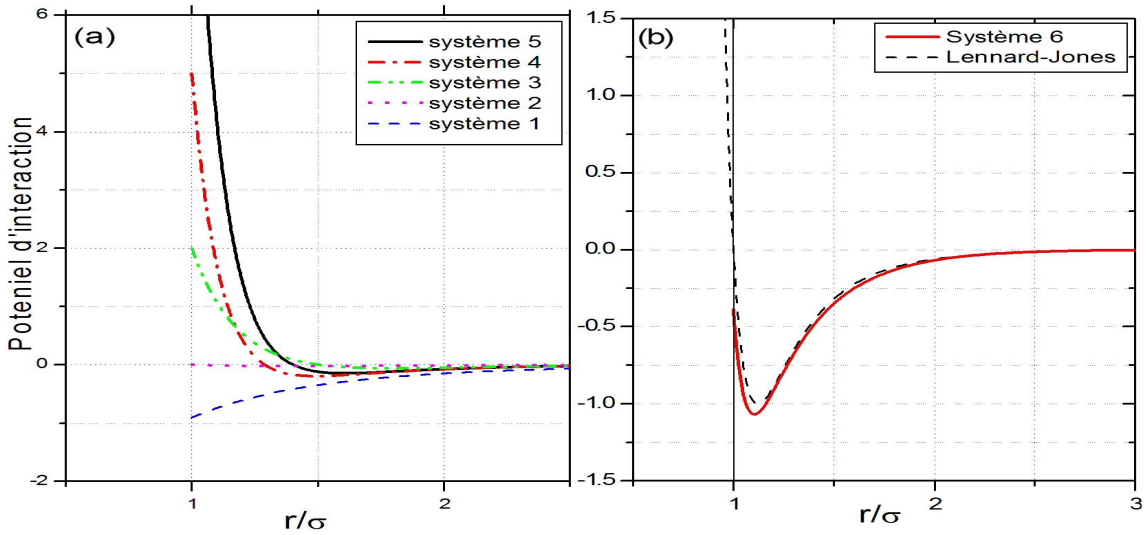


FIG. 3.3.1 – Potentiels d'interaction de type HC2Y étudiés.

3.3.1 Influence du caractère répulsif

Si on revient sur les systèmes 1 à 5, on constate que $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} < 0$, ce qui signifie que ces potentiels résultent d'une compétition entre une composante attractive et une composante répulsive. Nous savons par ailleurs que la transition liquide-vapeur est absente dans le cas d'un fluide de sphères dures, privées d'interaction à longue distance. Par conséquent, il est prévisible que, passant de 1 à 5, la force croissante de la partie répulsive aura une influence significative sur la zone de cœxistence.

Validation de la démarche

Avant d'étudier en détails les diagrammes de phases, nous allons d'abord examiner les prédictions de notre démarche reposant sur la relation de fermeture de Sarkisov (2.2.28) et la renormalisation (2.2.31) telles qu'exposées au chapitre 2. Afin de valider notre approche, nous comparons ces résultats à ceux disponibles dans la littérature [36]. Il existe en fait très peu de données de simulation disponibles. Ainsi, nous ne disposons du diagramme de phases que pour le système 1. De même, nous ne pouvons comparer de courbe de $g(r)$ que pour le système 3 (figure 3.3.2). L'accord constaté est très bon, le seul écart notable concerne la valeur de contact qui diffère des prédictions de la simulation de 9% environ.

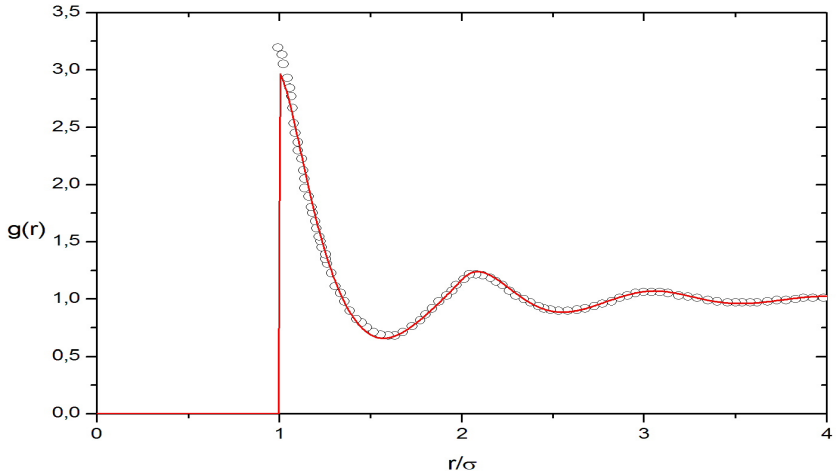


FIG. 3.3.2 – Fonction de corrélation de paire obtenue avec les équations intégrales (ligne rouge) comparée aux résultats de MC [36] (cercles) pour le système 3 dans l'état (T^*=2, ρ^*=0,8).

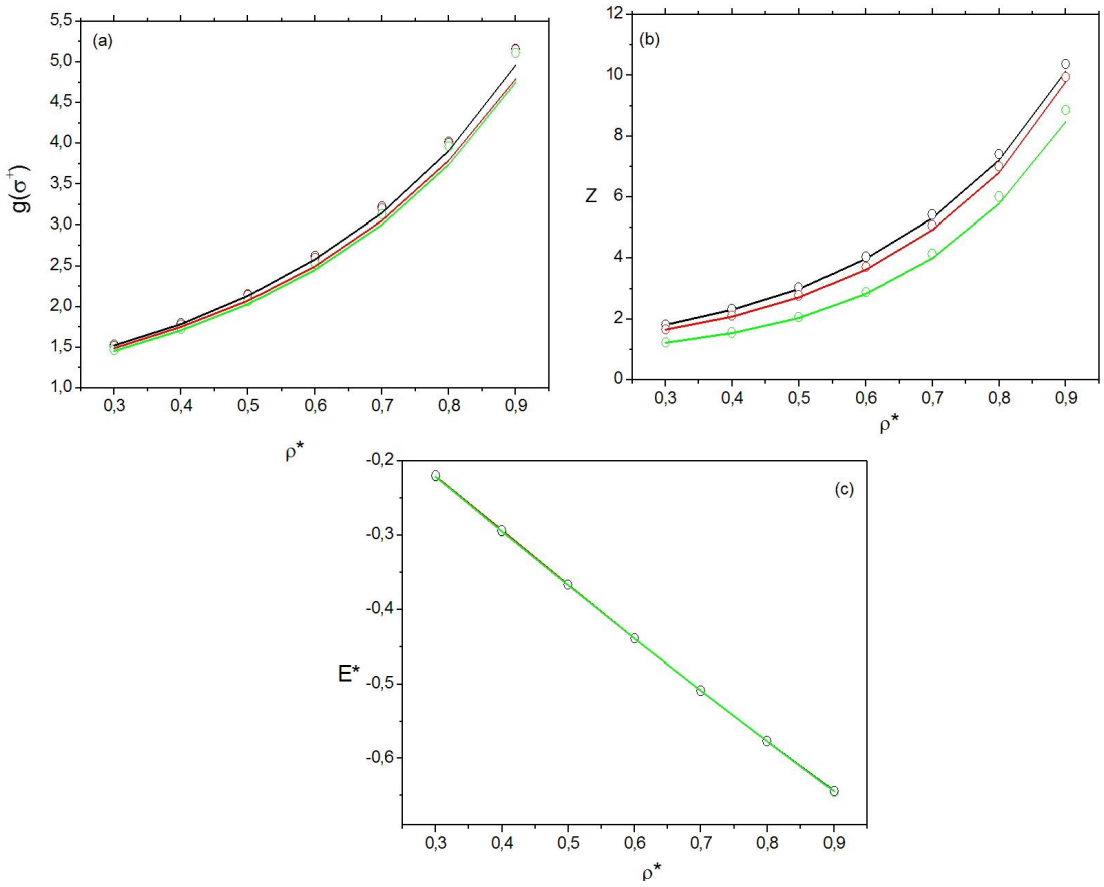


FIG. 3.3.3 – Système 2. Comparaison entre les valeurs obtenues dans ce travail (lignes continues) et les résultats de MC (symboles) [122]. Les couleurs noire, rouge et verte correspondent aux isothermes T^*=1,5, T^*=0,7 et T^*=0,3, respectivement. (a) valeurs de $g(\sigma^+)$, (b) facteur de compressibilité (c) énergie en excès.

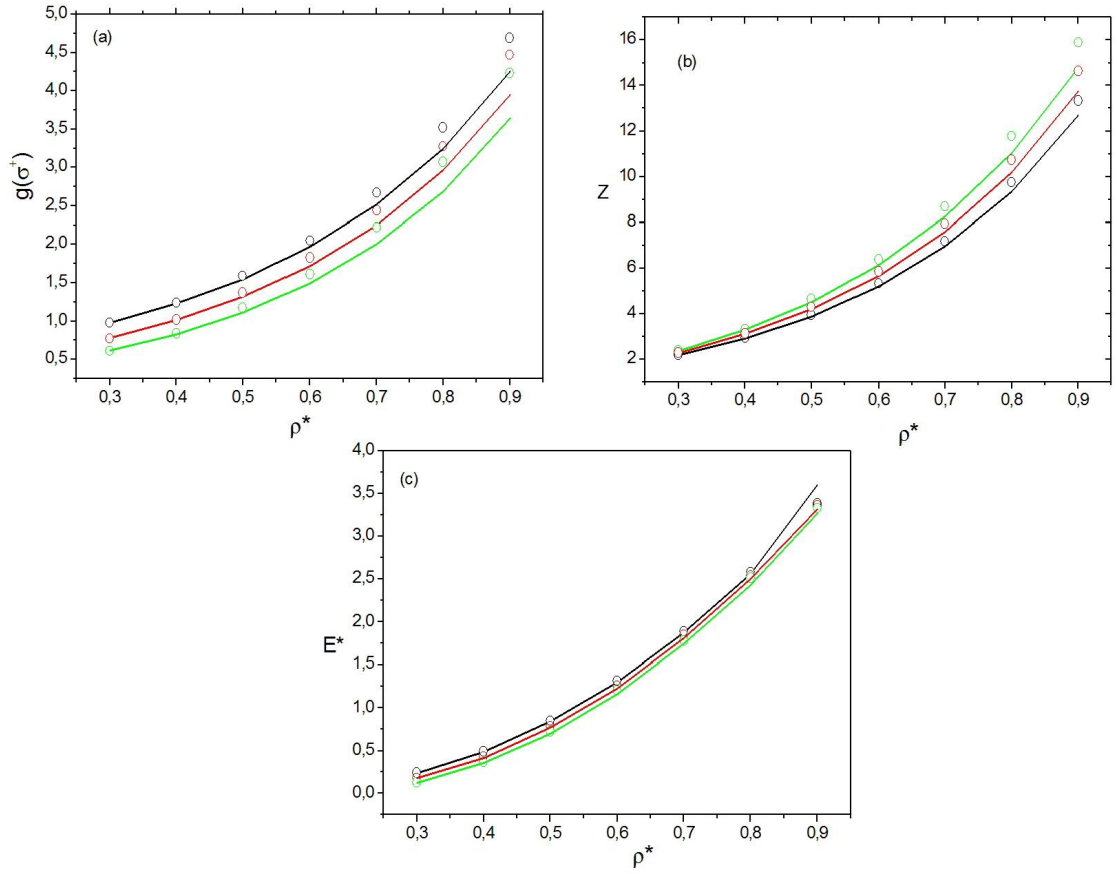


FIG. 3.3.4 – Système 3. Comparaison entre les valeurs obtenus dans ce travail (ligne continues) et les résultats de MC (symboles) [122]. Les couleurs noire, rouge et verte correspondent aux aux isothermes $T^* = 3,0$, T^*=1,5 ; T^*=2,0 respectivement. (a) valeurs de $g(\sigma^+)$, (b) facteur de compressibilité et (c) énergie en excès.

Nous disposons de données plus nombreuses pour les valeurs de contact de $g(r)$, facteur de compressibilité Z et l'énergie en excès (E^*). Celles-ci sont comparées aux données de la simulation sur les figures 3.3.3, 3.3.4 et 3.3.5 pour les systèmes 2 à 5.

Pour les 4 systèmes, il apparaît que notre approche prédit correctement $g(\sigma^+)$ aux faibles densités, mais tend à la sous-estimer jusqu'à environ 10% aux fortes densités. Nous pouvons nous attendre à des répercussions sur d'autres grandeurs thermodynamiques. Si nous considérons l'énergie, l'accord est globalement assez remarquable mis à part quelques écarts aux densités élevées.

Pour ce qui concerne le facteur de compressibilité $Z = \frac{\beta P}{\rho}$, nous retrouvons l'effet de l'écart entre les valeurs de $g(\sigma^+)$. Néanmoins, l'accord est satisfaisant et valide notre approche pour ces systèmes, ce qui nous autorise à examiner maintenant les diagrammes de phases.

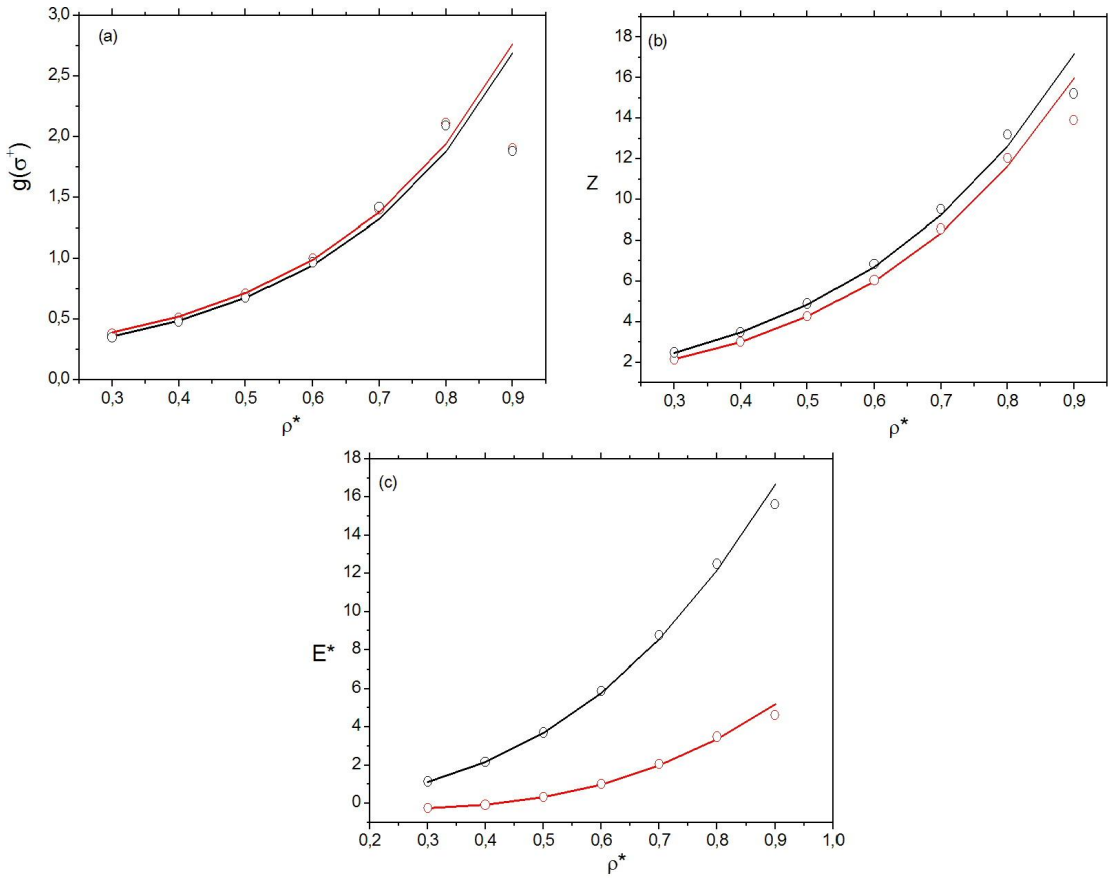


FIG. 3.3.5 – Système 4 (T^*=3,0 ; couleur rouge) et système 5 (T^*=6,0 ; couleur noire). Comparaison des valeurs obtenues dans ce travail (lignes continues) avec celles issues de la simulation MC (symboles) [122]. (a) valeurs de $g(\sigma^+)$, (b) facteur de compressibilité et (c) énergie en excès.

Evolution du diagramme de phases

Pour les systèmes 3 et 5, notre algorithme numérique n'a trouvé ni binodale, ni spinodale. il semble que, cet échec soit la conséquence de l'absence pure et simple d'une telle zone comme le montre la figure 3.3.6.

Sur cette figure, les cercles correspondent aux états pour lesquels notre démarche converge et fournit des résultats pour la structure et les grandeurs thermodynamiques. Les carrés indiquent le dernier état pour lequel une solution a été trouvée lors de la descente en température pour une densité donnée. On constate que le système passe d'un état fluide vers un état solide sans passage par une transition liquide-vapeur. Puisque la méthode des équations intégrales ne permet pas de décrire la phase solide, nous sommes incapables de décrire cette zone de cœxistence fluide-solide.

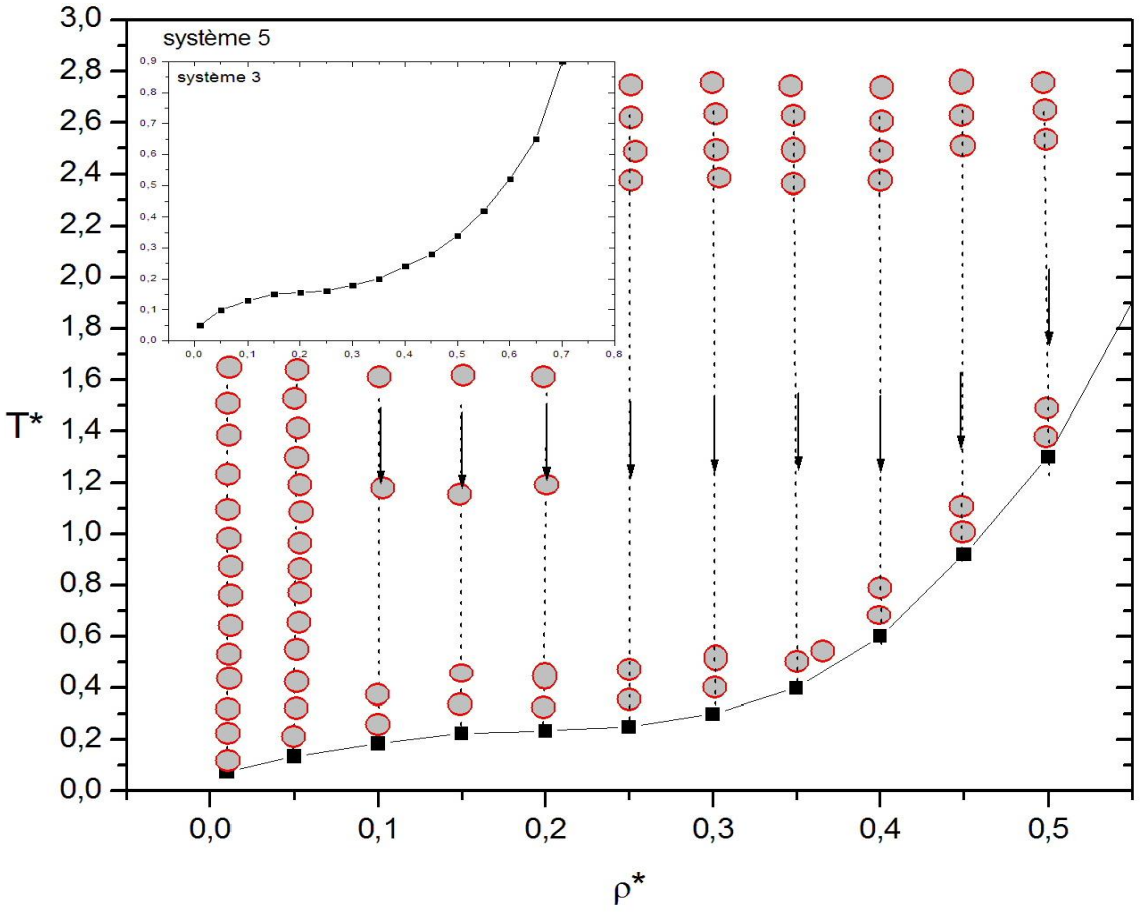


FIG. 3.3.6 – Limite de convergence de calculs pour les systèmes (3) et (5).

Concernant les systèmes 1, 2 et 4 pour lesquels nous obtenons une binodale et une spinodale (figure 3.3.7), nous pouvons déjà noter que nos résultats pour le système 1 sont en excellent accord avec ceux obtenus par Pini *et al.* [121] avec la méthode SCOZA. Il existe juste un léger décalage de notre binodale vers les faibles densités pour la phase gazeuse. Le point critique est déterminé par la méthode décrite au chapitre 1 et illustrée sur la figure 3.3.8. Si on se reporte à la figure 3.3.1, on peut relever une corrélation entre la profondeur du minimum du potentiel et les coordonnées du point critique de ces systèmes (tableau 3.5). En effet, plus le minimum du potentiel est profond, plus la température critique est élevée. Ceci est cohérent avec le fait que ce point critique disparaît dans le cas d'un fluide de sphères dures. On sait en effet depuis les travaux de Van der Waals qu'une partie attractive est nécessaire pour générer la cœxistence liquide-gaz. Plus cette attraction est forte, plus la coexistence est donc marquée. On peut aussi noter que, plus le minimum du potentiel est situé à une grande distance, plus la densité critique diminue. Cette tendance est alors cohérente avec l'hypothèse proposée plus haut selon laquelle il

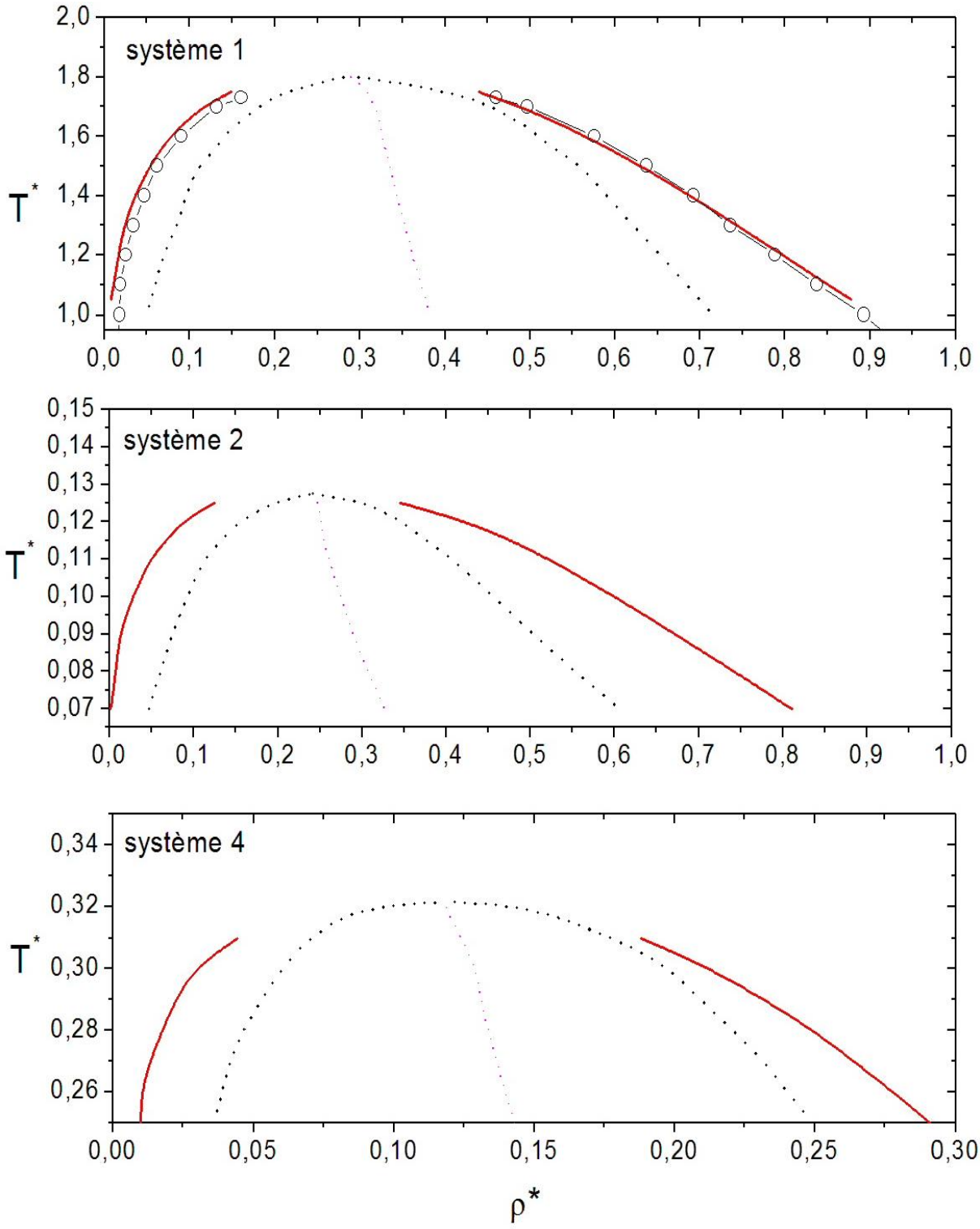


FIG. 3.3.7 – Diagramme de phases pour les systèmes (1), (2) et (4). Les cercles correspndent aux résultats obtenues par Pini *et al.* [121] avec SCOZA.

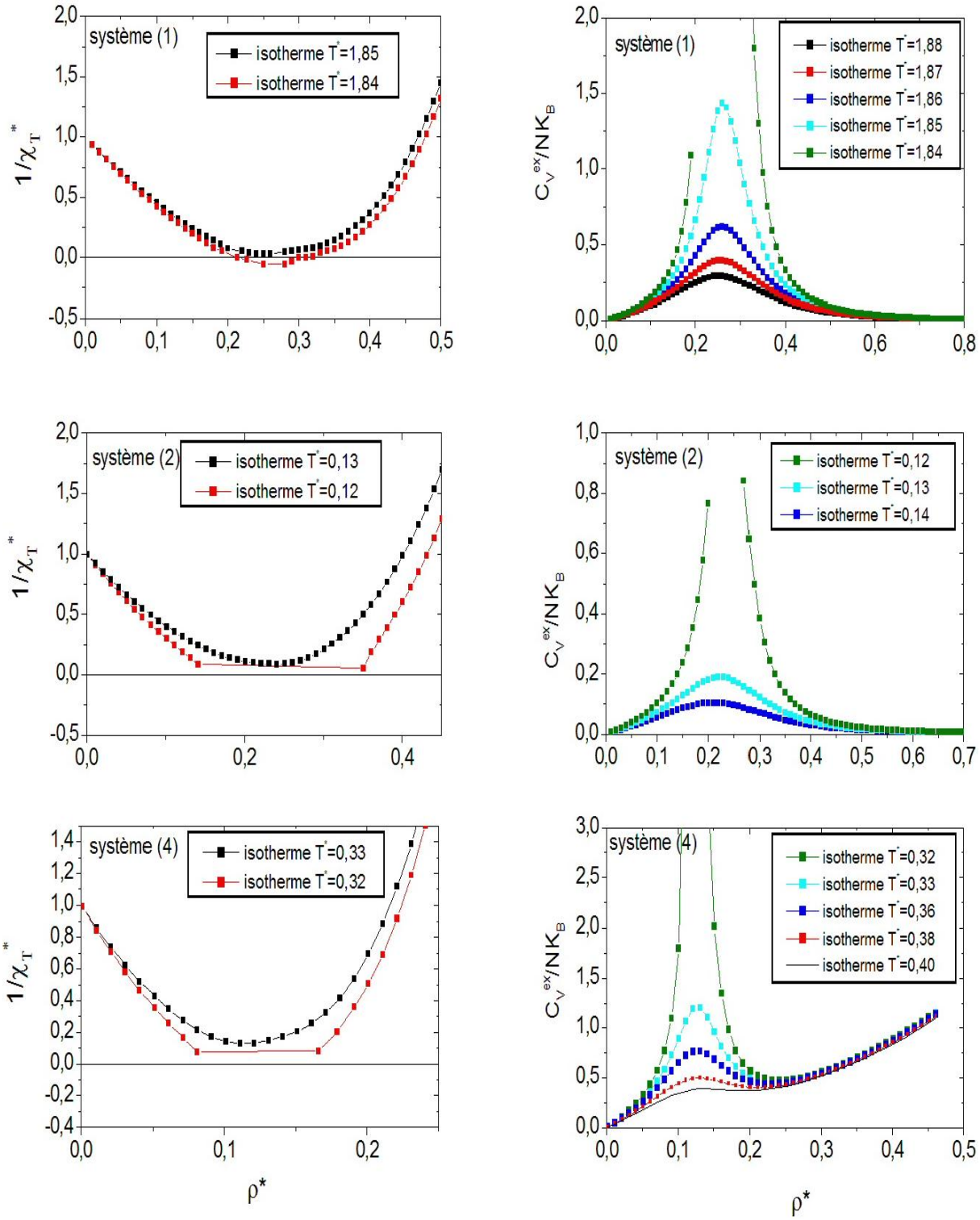


FIG. 3.3.8 – Inverse de la compressibilité et capacité calorifique au voisinage de la température critique pour les systèmes (1), (2) et (4).

système	T_c^*	ρ_c^*
(1)	$1,845 \pm 0,005$	$0,26 \pm 0,001$
(2)	$0,125 \pm 0,005$	$0,241 \pm 0,001$
(4)	$0,325 \pm 0,005$	$0,117 \pm 0,001$
(6)	$1,275 \pm 0,005$	$0,275 \pm 0,001$

TAB. 3.5 – Coordonnées du point critique obtenues par la méthode des équations intégrales de Sarkisov avec la nouvelle renormalisation.

n'existerait pas de coexistence liquide-gaz pour les systèmes 3 et 5 qui correspondent aux minima de $u(r)$ les plus éloignés du cœur.

Ainsi, nous avons pu vérifier que notre approche reposant sur la fermeture de Sarkisov et la renormalisation (2.2.31) est applicable à des fluides de type HC2Y. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les simulations disponibles, même si des écarts existent pour des fortes densités. Au travers de l'étude des systèmes 1 à 5, il apparaît que la température critique augmente avec la profondeur du potentiel. Par ailleurs, la densité critique diminue à mesure que la position du minimum s'éloigne du cœur. Au-delà d'une certaine limite, la phase fluide disparaît du diagramme.

3.3.2 Double Yukawa et Lennard-Jones

Nous abordons maintenant la seconde partie de notre étude des fluides pour lesquels l'interaction entre particules est de type double Yukawa (relation 1.2.8). Nous nous intéressons ici à un cas particulier où le potentiel double Yukawa est utilisé pour reproduire au mieux le potentiel de Lennard-Jones. Il existe de nombreuses études qui exploitent cette situation [38,123–127] dont l'intérêt peut s'expliquer par les considérations suivantes. Bien que le potentiel de Lennard-Jones ait une expression très simple, le double Yukawa possède deux avantages qui le rendent plus pratique dans certaines situations. Le premier est que, possédant un cœur de sphère dure, le paramètre variationnel et le système de reférence nécessaires dans certaines approches telles les méthodes de perturbations thermodynamiques sont tout trouvés. Le second avantage est lié au fait qu'il est possible de résoudre l'équation MSA pour ce type de potentiel. Des méthodes efficaces et rapides [128] dérivées de la solution analytique connue pour le potentiel de simple Yukawa [129] ont été mises

au point. Cette possibilité a rendu HC2Y très attrayant pour de nombreuses approches car il est alors plus facile à traiter que le potentiel de Lennard-Jones qu'il imite et pour lequel la résolution doit être menée de façon entièrement numérique.

Néanmoins, nous voyons un autre intérêt à comparer les résultats obtenus pour le potentiel de Lennard-Jones et pour celui de type double Yukawa. Celui-ci tient à l'existence ou non d'une discontinuité en $r = \sigma$. Ainsi, nous allons pouvoir comparer les résultats obtenus pour ces deux potentiels afin de discuter le traitement de la discontinuité du potentiel par la méthode des équations intégrales.

Parmi les jeux de paramètres déjà employés dans la littérature selon que $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ou non, nous avons utilisé les même valeurs que Kalguzhngi et Cummings [124] et Pini *et al.* [123] qui sont rappelées dans le tableau 3.4. Outre le fait que ces deux travaux sont récents, ils présentent l'intérêt de discuter le diagramme de phases, nous permettant une comparaison directe avec nos résultats. De plus, ce jeu de paramètres produit le diagramme de phases le plus proche de celui de Lennard-Jones [123].

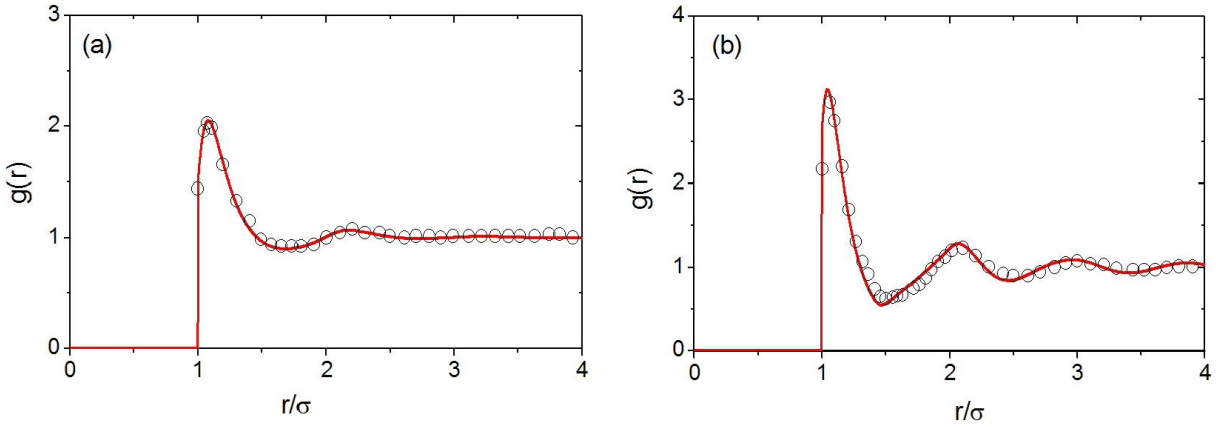


FIG. 3.3.9 – Fonction de corrélation de paire pour le système 6, dans (a) l'état T^*=1,5 ; ρ^*=0,4 et (b) l'état T^*=1,5 ; ρ^* =0,8.

La figure 3.3.9 présente la fonction de corrélation de paire $g(r)$ obtenue pour ce fluide et comparée aux résultats de simulation MC pour deux états disponibles dans la littérature [123]. Le premier (T^*=1 ; ρ^*=0,8) est sur-critique alors que l'autre (T^*=1 ; ρ^*=0,4) correspond à un fluide dense proche du point triple. L'accord est remarquable et ce, même à proximité du contact.

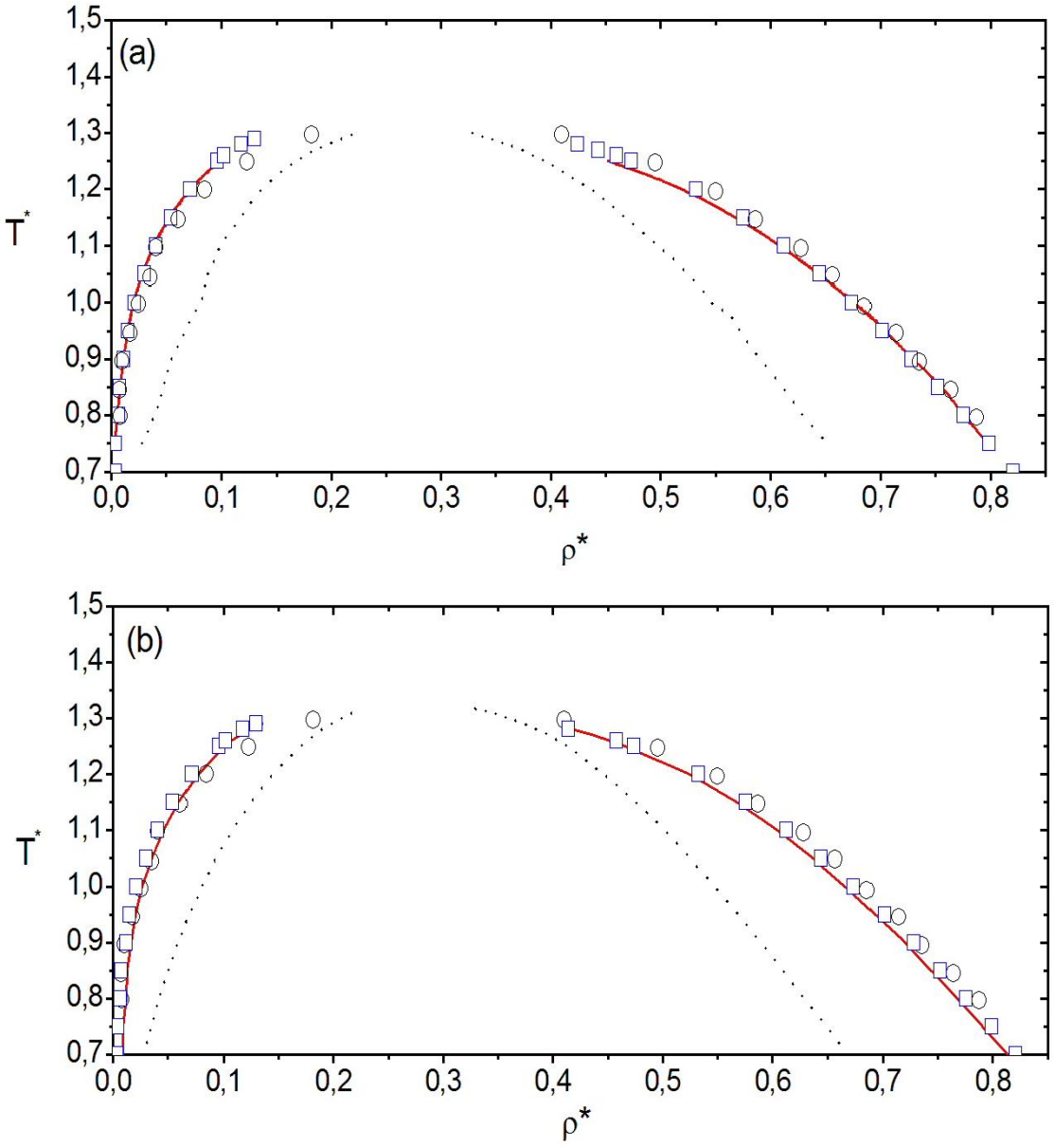


FIG. 3.3.10 – Diagrammes de phases (a) pour le système (6) et (b) pour le fluide de Lennard-Jones. Les courbes binodales (traits pleins rouges) et spinodale (pointillés noirs) obtenues dans cette étude sont comparées aux binodales obtenues par MC pour le fluide de Lennard-Jones (cercles) [99] et le système 6 (carrés) [123].

Sur les figures 3.3.10 (a) et 3.3.10 (b), nous avons représenté les résultats obtenus dans le cadre de cette étude pour les deux potentiels Lennard-Jones et double Yukawa en les comparant aux résultats correspondant obtenus par MC [99, 123]. Les diagrammes de phases des deux fluides (Lennard-Jones et système 6) obtenus sont très proches, confirmant la qualité du jeu de paramètres employé. On peut également constater un excellent accord pour les deux potentiels entre simulation et la méthode des équations intégrales, accord qui

confirme la précision de notre démarche. De plus, si on considère les coordonnées du point critique (tableau 3.5) déterminé par la méthode développée au chapitre 1, nos résultats pour le double Yukawa reproduisent assez bien la température critique (T_c^*=1,295±0,001), sous-estimant légèrement la densité critique (ρ_c^*=0,310±0,001) obtenus par MC [123].

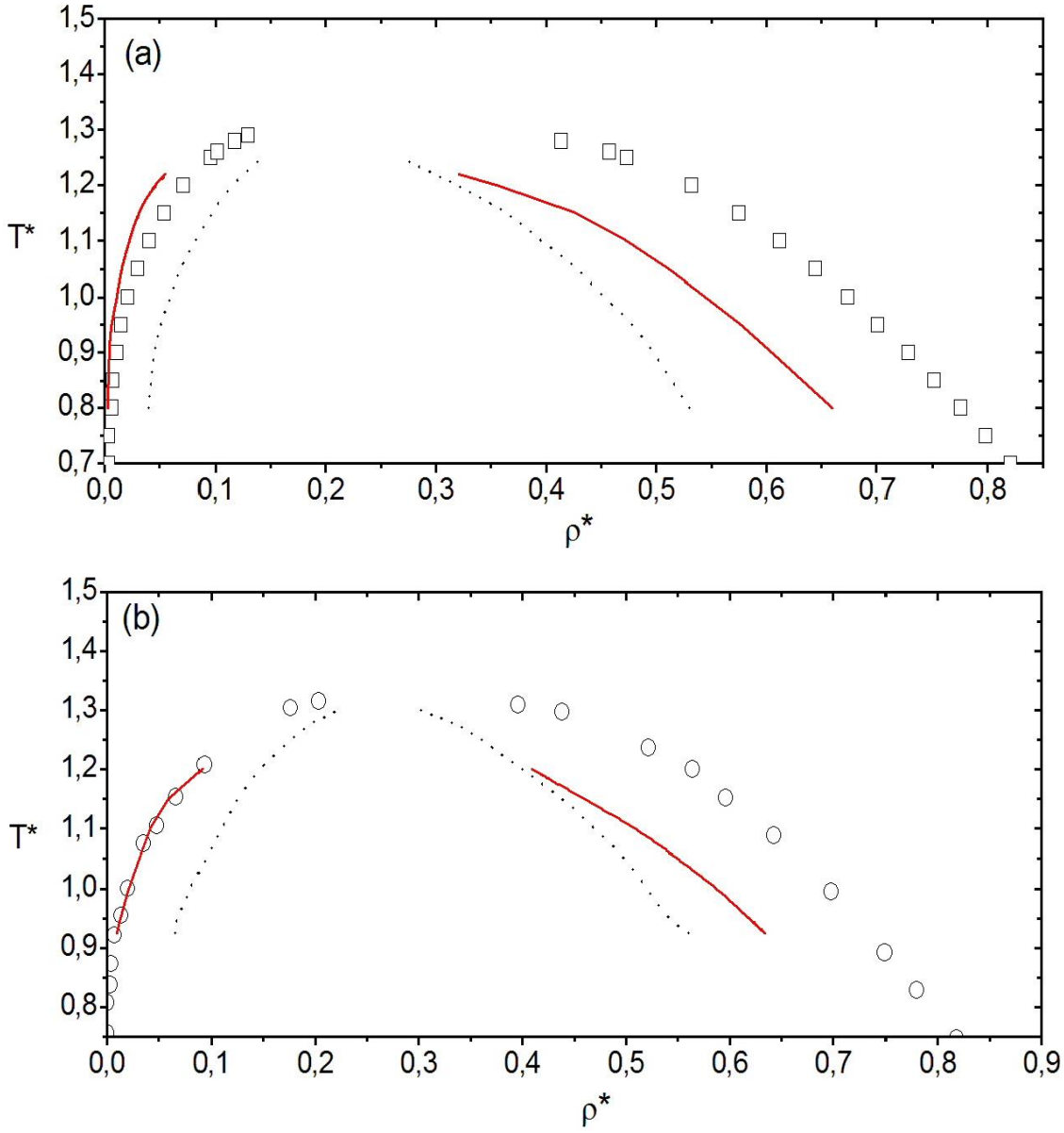


FIG. 3.3.11 – Même légende que la figure 3.3.10.

Cependant, les deux potentiels n'ont pas été traités exactement de la même manière. En effet, alors que le diagramme de phases du potentiel de Lennard-Jones est calculé sur la base de la relation de fermeture de Sarkisov avec la renormalisation (2.2.30), le potentiel de double Yukawa est traité sur la base de la renormalisation (2.2.31) adaptée aux cœurs de type sphères dures pour les raisons exposées au chapitre 2.

Il est donc tout à fait légitime de s'interroger sur la portée de cette différence anodine dans la forme. La figure 3.3.11 nous éclaire sur ce point. Nous avons réalisé les mêmes calculs en intervertissant les renormalisations. Sur la figure (b), le potentiel de Lennard-Jones a été traité avec la renormalisation adaptée aux sphères dures, et sur la figure (a), le potentiel de double Yukawa l'a été avec la renormalisation adaptée aux potentiels continus. L'inadéquation est manifeste dans les deux cas la renormalisation adaptée aux potentiels continus est inadaptée à ceux qui sont discontinus et réciproquement. Cela illustre bien les difficultés rencontrées pour proposer un traitement universel de la fonctionnelle bridge $B[r]$ et signale, s'il en est besoin, la nécessité de poursuivre les recherches autour de cette question. En l'état actuel, le choix d'une expression de la renormalisation demeure une question ouverte que la simulation justifie sans pour autant expliquer.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué l'approche développé dans ce travail au cas de potentiels composée d'un cœur dur et d'une queue de type, la première comportent une seule composante Yukawa (HC1Y) et la seconde en comportant deux (HC2Y). alors que le minimum de HC1Y est situé en $r = \sigma$, il est possible de le déplacer à volonté dans le cas de HC2Y. Tous ces potentiels se prêtent bien à notre étude car ils comportent une discontinuité en $r = \sigma$.

Avec les potentiels de Yukawa simple (HC1Y), nous avons pu passer au banc d'essai notre approche reposant sur la relation de fermeture de Sarkisov et la renormalisation donnée par la relation (2.2.31). Par comparaison aux résultats de simulation disponible, nous avons établi qu'elle donnait d'excellents résultats pour des potentiels dont la portée n'était pas trop courte. Typiquement, cela correspond à des valeurs de $\lambda \leq 3$, sachant que $\lambda = 1,8$ correspond à un fluide simple comme l'argon. Pour des potentiels de portée plus longue (λ petit), nous observons une zone de coexistence liquide-gaz très marquée, T_c croissant fortement avec la portée du potentiel, mais l'absence de données de simulation sur ces systèmes nous empêche d'évaluer la précision de nos résultats. Pour des potentiels de courte portée notre approche devient moins précise mais ses prévisions demeurent qualitativement exploitables. En effet, nous reproduisons le fait que la zone de coexistence liquide-gaz se tasse à mesure que λ augmente et estimons que la phase liquide disparaît

pour $\lambda > 6$, en accord avec d'autres études disponibles. Les potentiels HC2Y, du fait de la composante supplémentaire, permettent de modéliser les interactions de façon moins crue, en assouplissant notamment la partie répulsive. On peut même reproduire un potentiel de Lennard-Jones avec une bonne précision. Les résultats de simulation numérique disponibles confirment que notre approche se prête a l'étude de ces systèmes. Nous avons ainsi pu obtenir aisément les diagrammes de phases de quelques systèmes étudiés partiellement dans la littérature, montrant ainsi les possibilités de notre méthode et surtout sa rapidité à fournir un diagramme de phase liquide-vapeur et les grandeurs structurales et thermodynamiques pour tout état fluide. Nous avons ainsi pu ébaucher une étude des liens existants entre les caractéristiques du potentiel et celles du point critique. Il ressort que plus le potentiel est profond, plus la température critique augmente, et que plus le minimum du potentiel s'éloigne, plus la densité critique diminue. Sans doute les corrélations existant entre potentiel et allure d diagramme de phases sont-elles beaucoup plus subtiles que les quelques tendances grossières dégagées ci. Une étude approfondie de ces corrélations, rendue possible par l'efficacité de notre outil, est une perspective intéressante.

Une seconde perspective ouverte par notre étude a été mise en évidence en comparant les résultats obtenus pour le potentiel de Lennard-Jones qui est continu et le HC2Y qui l'imite et qui est discontinu. Il ressort très clairement que nous ne disposons pas d'une expression universelle de la renormalisation qui soit adaptée simultanément aux potentiels continus et discontinus. La quête de la solution a ce problème est sans doute un travail de longue haleine.

Chapitre 4

Etude des potentiels de type puits carrés

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude, au moyen des équations intégrales, de fluides décrits par des potentiels possédant une ou plusieurs discontinuités, appelés potentiels discrets (DP), et par des potentiels dépendant de la densité. Les potentiels discrets sont très flexibles et, suivant le nombre de discontinuités, permettent de représenter de façon simple des potentiels possédant un épaulement dans la partie répulsive, des puits et des barrières de potentiels multiples afin d'en découpler les effets. Ainsi, des situations complexes ou des problèmes physiques fondamentaux comme les mécanismes de la transition de phases liquide-liquide [30, 31] peuvent être abordés d'un point de vue heuristique. Les potentiels dépendant de la densité sont souvent le résultat d'une approche " coarse grained " dans laquelle les degrés de liberté aux petites échelles temporelles et/ou spatiales ont été moyennés. C'est le cas, par exemple, des potentiels de paires effectifs décrivant les systèmes métalliques étudiés ici, qui sont le résultat d'une démarche dans laquelle les degrés de liberté du gaz d'électrons ont été intégrés.

Le potentiel discret ne possédant qu'une seule discontinuité est bien entendu le potentiel de sphères dures étudié au chapitre 2. En ajoutant une discontinuité de plus, il est possible d'obtenir un potentiel purement répulsif avec un épaulement ou un potentiel attractif qui, dans ce cas, est le modèle bien connu appelé puits carré (SW, square-well en anglais). Ce dernier a été très étudié en raison de la simplicité de son expression ma-

thématique, comme le montre la littérature abondante à son sujet [130–132]. En effet, dans certaines approximations, il est possible d'obtenir des expressions analytiques pour certaines grandeurs physiques. Il représente donc un modèle de référence très utile pour des développements théoriques [130–133]. Entre autres avantages, c'est le modèle d'interaction le plus simple possédant une coexistence liquide-vapeur et qui peut reproduire le comportement de plusieurs classes de fluides en changeant simplement la portée des interactions au moyen du paramètre qui régit la largeur du puits de potentiel. Cela donne la possibilité d'étudier trois types différents d'interactions. Le premier correspond à des interactions de courte portée qui permet de décrire notamment les suspensions colloïdales [22] et les protéines en solutions [23]. Le deuxième convient aux liquides simples et correspond à des portées d'interactions dites intermédiaires. Enfin, pour des largeurs de puits importantes donc des interactions de longue portée, le modèle est adapté aux fluides de van der Waals.

Lorsqu'une discontinuité de plus est ajointe au potentiel SW, il est par exemple possible de traiter à la fois un épaulement et un puits ce qui correspond à des situations plus réalistes ou plus complexes dans lesquelles un seul potentiel incorpore deux longueurs d'interaction caractéristiques distinctes. Notons que ce modèle a été récemment utilisé pour décrire les phénomènes de transition liquide-liquide par simulation numérique [30, 31]. Néanmoins, il a été beaucoup moins étudié que le modèle SW et les données de simulations recensées dans la littérature sont moins nombreuses [134] et restreintes à un nombre de propriétés limitées. D'ailleurs, plus le nombre de discontinuités augmente, plus les travaux qui y sont consacrés sont rares [135]. A la limite ou le nombre de discontinuités devient très grand, il est possible de représenter un potentiel continu par une succession de marches de potentiel infinitésimales [19].

La description de la liaison métallique reste, à l'heure actuelle, une tâche délicate. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet d'accéder avec une grande précision [136] aux propriétés énergétiques ainsi qu'aux forces qui agissent sur chacun des atomes. Dans ce cadre, l'étude de la stabilité des phases des systèmes métalliques, de l'optimisation de matériaux nouveaux et du comportement dynamique par simulation de DM dite *ab initio* peuvent être entreprises avec une grande fiabilité. Néanmoins, pour réaliser des simulations de grande taille ou des développements semi-analytiques comme c'est le cas pour la méthode des équations intégrales, l'utilisation d'un potentiel de paire est requise.

Lorsqu'un développement du pseudopotentiel (interaction électron-ion) au second ordre des perturbations est effectué, le potentiel de paire effectif qui en résulte entre deux ions est dépendant de la densité du système en raison de " l'intégration " des degrés de liberté électroniques. Cette démarche conduit à des potentiels caractéristiques dont la partie attractive possède des oscillations dites de Friedel. Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, la méthode des équations intégrales et les expressions des grandeurs thermodynamiques doivent être adaptées pour traiter correctement ce type de potentiels [137–139].

L'objectif ici n'est pas de passer en revue toutes les situations possibles, ce qui est une gageure en soi, mais de mettre à l'épreuve la démarche méthodologique développée dans cette thèse sur un nombre réduit d'exemples judicieusement choisis et étudiés par simulation afin d'en dégager des perspectives de recherche. Ce chapitre est donc articulé essentiellement autour de deux classes d'interactions : les potentiels DP avec un nombre réduit de discontinuités, de deux à quatre, et les potentiels métalliques obtenus dans le cadre des pseudopotentiels. La section 2 est consacrée au potentiel SW avec une étude de l'évolution des propriétés structurales, thermodynamiques et de la courbe de coexistence liquide-vapeur en fonction de la portée des interactions. La section 3 est une extension de la section 2 à quelques potentiels discrets possédant 3 et 4 discontinuités. La section 4 présente une étude de la structure et des grandeurs thermodynamiques de trois systèmes métalliques au voisinage du point de fusion, à savoir le thallium, le plomb et l'aluminium. Le but est de montrer qu'il est possible d'étendre le formalisme des équations intégrales aux potentiels dépendant de la densité. Un lien avec les potentiels DP est effectué en tentant de représenter les oscillations de Friedel par une succession de marches et de puits de potentiels. Finalement, des conclusions et des perspectives seront tirées en section 5.

4.2 Potentiels de type puits carrés

4.2.1 Cadre de travail

Nous commençons notre étude par le fluide modilisé par le potentiel puits carré défini dans le chapitre 1 par l'équation 1.2.7 pour différentes gammes d'interactions, de λ=1,05 jusqu'à λ=3,0. La figure 4.2.1 montre les potentiels SW pour λ=1,05 ; 1,25 ; 2 et 3 qui correspondent aux limites des domaines d'interactions de courte portée, de portée intermédiaire et de longue portée. La comparaison avec le modèle de Lennard-Jones montre que

les potentiels SW dont la valeur de λ se situe au voisinage de 2 ont une portée équivalente à celui-ci, avec un puits de potentiel toutefois plus large. On peut supposer alors que les potentiels dans la zone (2) (portée intermédiaire) seront bien adaptés aux fluides simples. Pour les différentes valeurs de λ, nous utiliserons la méthode des équations intégrales avec la fermeture Sarkisov et la nouvelle renormalisation donnée par l'équation (2.2.31). Nous avons montré au chapitre 2 que cette renormalisation est bien adaptée lorsque le potentiel de paire possède une partie sphères dures, propriété que nous avons confirmée au chapitre 3. Comme nous le verrons, ce sera encore le cas pour les résultats obtenus dans ce chapitre.

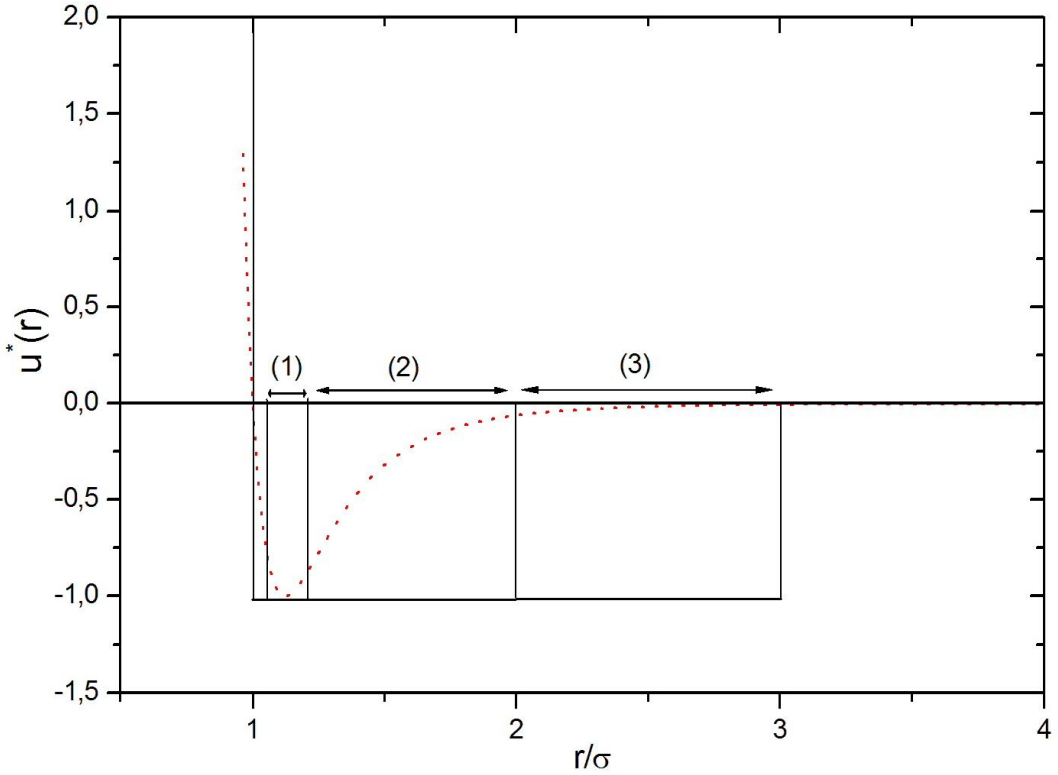


FIG. 4.2.1 – Comparaison entre le potentiel de Lennard-Jones $(6, 12)$ (ligne rouge pointillée) et le potentiel en puits carré (ligne noire continue) : (1) potentiel de courte portée à $1,05 < \lambda < 1,25$, (2) potentiel de portée intermédaire $1,25 < \lambda < 2$ et (3) potentiel de longue portée $2 < \lambda < 3$.

Dans ce travail, nous déterminerons la fonction de correlation de paires et ses valeurs aux contacts, les grandeurs thermodynamiques et le diagramme de coexistence liquide-vapeur. Pour localiser avec précision les coordonnées du point critique, nous utiliserons la capacité calorifique à volume constant en parallèle avec l'inverse de la compressibilité isotherme.

Du fait que le potentiel de puits carré possède deux discontinuités en σ et en $\lambda\sigma$, les formules des grandeurs thermodynamiques prennent des formes spécifiques exprimées en fonction de $g(r)$ et de ses dérivées aux points de discontinuités. En effet, l'équation de l'énergie en excès s'écrit

$$\frac{E}{N} = -2\pi\epsilon\rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g(r) r^2 dr, \tag{4.2.1}$$

la capacité calorifique à volume constant est donnée par

$$C_v = \frac{3}{2} k_B T + 2\pi\rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} u(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^2 dr. \tag{4.2.2}$$

La pression du viriel prend la forme

$$P = \rho k_B T + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta} \left\{ g(\sigma^+) - (\lambda\sigma)^3 \left[g((\lambda\sigma)^-) - g((\lambda\sigma)^+) \right\} \right] \tag{4.2.3}$$

et l'équation de la compressibilité qui est déduite de la pression devient :

$$\rho \frac{\partial P}{\partial \rho} = k_B T + \frac{4\pi\rho}{3\beta} g(\sigma^+) + \frac{2\pi\rho^2}{3\beta} \frac{\partial g(\sigma^+)}{\partial \rho}$$

$$- \frac{4\pi\rho\,(\sigma\lambda)^3}{3} \left\{ \left[g\left((\sigma\lambda)^+\right) - g\left((\sigma\lambda)^-\right) \right] + \frac{\rho}{2} \left[\frac{\partial g((\sigma\lambda)^+)}{\partial \rho} - \frac{\partial g((\sigma\lambda)^-)}{\partial \rho} \right] \right\}. \tag{4.2.4}$$

Finalement, le potentiel chimique en excès est calculé directement à partir de la formule (2.4.29) proposée par Martynov et Kyseliov [48] et exposée dans le chapitre 2. Compte tenu des discontinuités de la fonction de correlation de paires, le calcul de l'integrale dans la relation (2.4.29) nécessite une attention particulière (intégration par morceaux).

Comme pour les calculs effectués aux chapitres 2 et 3, les paramètres utilisés dans la résolution numérique sont Δr=0,0125 σ et $N = 4096$, ce qui fixe automatiquement l'extention spatiale R_{max}=51,2 σ. La résolution numérique est effectuée en unités réduites définies par ($\rho^* = \rho\sigma^3$, $T^* = k_B T/\epsilon$), avec ϵ, la profondeur du puits de potentiel et σ, le diamètre des sphères dures.

4.2.2 Structure et thermodynamique

Dans ce paragraphe, nous analysons les propriétés structurales et les grandeurs thermodynamiques en fonction du paramètre λ dans un domaine $[1,05\ ;2]$ qui correspond à des interactions de courte portée pour $[1,05\ ;1,25]$ et de portée intermédaire pour $[1,25\ ;\ 2]$.

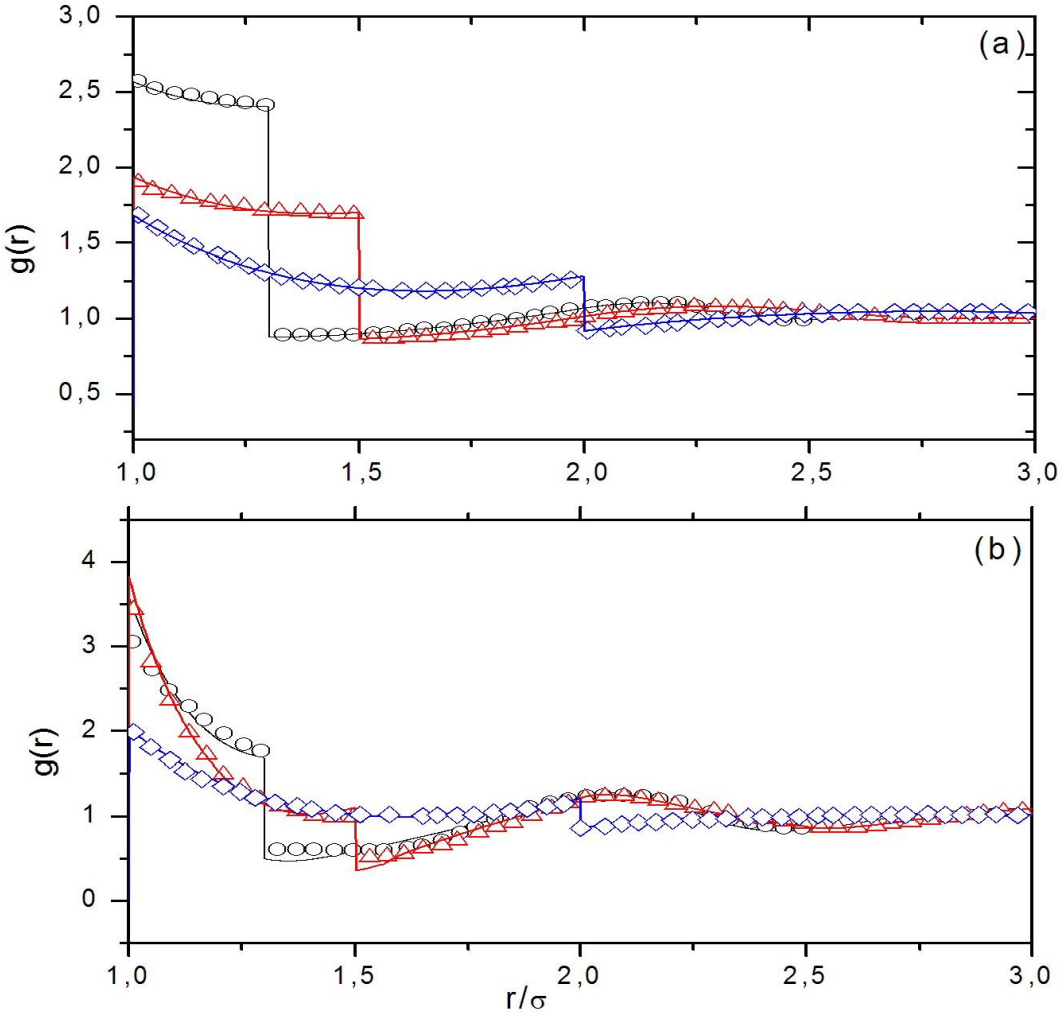


FIG. 4.2.2 – Fonctions de correlation de paire obtenues dans ce travail (lignes continues) et par la simulation de Monte-Carlo (symboles) [134]. (a) Les résultats en noir correspondent à (λ=1,30 ; T^*=1,0), ceux en rouge à (λ=1,50 ; T^*=1,0) et ceux en bleu à ($\lambda = 2,0$; T^*=3,0) pour ρ^*=0,2. (b) Même légende pour ρ^*=0,8.

Nous disposons dans la littérature de résultats de simulation de Monte-Carlo [134] pour ces deux types d'interactions, ce qui nous permet de tester la fiabilité de la méthode des équations intégrales en fonction de λ, et ce pour différentes températures et densités. Cette analyse critique des équations intégrales est réalisée en premier lieu sur la fonction de correlation de paire $g(r)$ qui, rappelons-le, conditionne le calcul des grandeurs thermodynamiques. Nous poursuivons par les résultats de la pression donnée par l'équation du viriel (4.2.3), une quantité importante pour la détermination du diagramme de coexistence liquide-vapeur. Enfin, nous considérerons la capacité calorifique à volume constant qui est utile pour estimer les coordonnées du point critique. La figure 4.2.2 représente les

fonctions de correlation de paire pour les valeurs de λ=1,3 ; 1,5 et 2. Pour chaque valeur de λ, une isotherme supercritique à été choisie et l'effet de la densité est montrée dans les parties (a) et (b) de la figure. Les résultats obtenus par la méthode des équations intégrales sont en très bon accord avec les courbes de simulation de Monte-Carlo de Largo *et al.* [134], non seulement à faible densité ($\rho^* = 0,2$), mais aussi à forte densité ($\rho^* = 0,8$) quelque soit la valeur de λ. Un examen plus détaillé de la figure 4.2.2(b) montre qu'à forte densité, des écarts sont visibles au niveau des discontinuités (en σ et $\lambda\sigma$) pour λ=1,3 et λ=1,5.

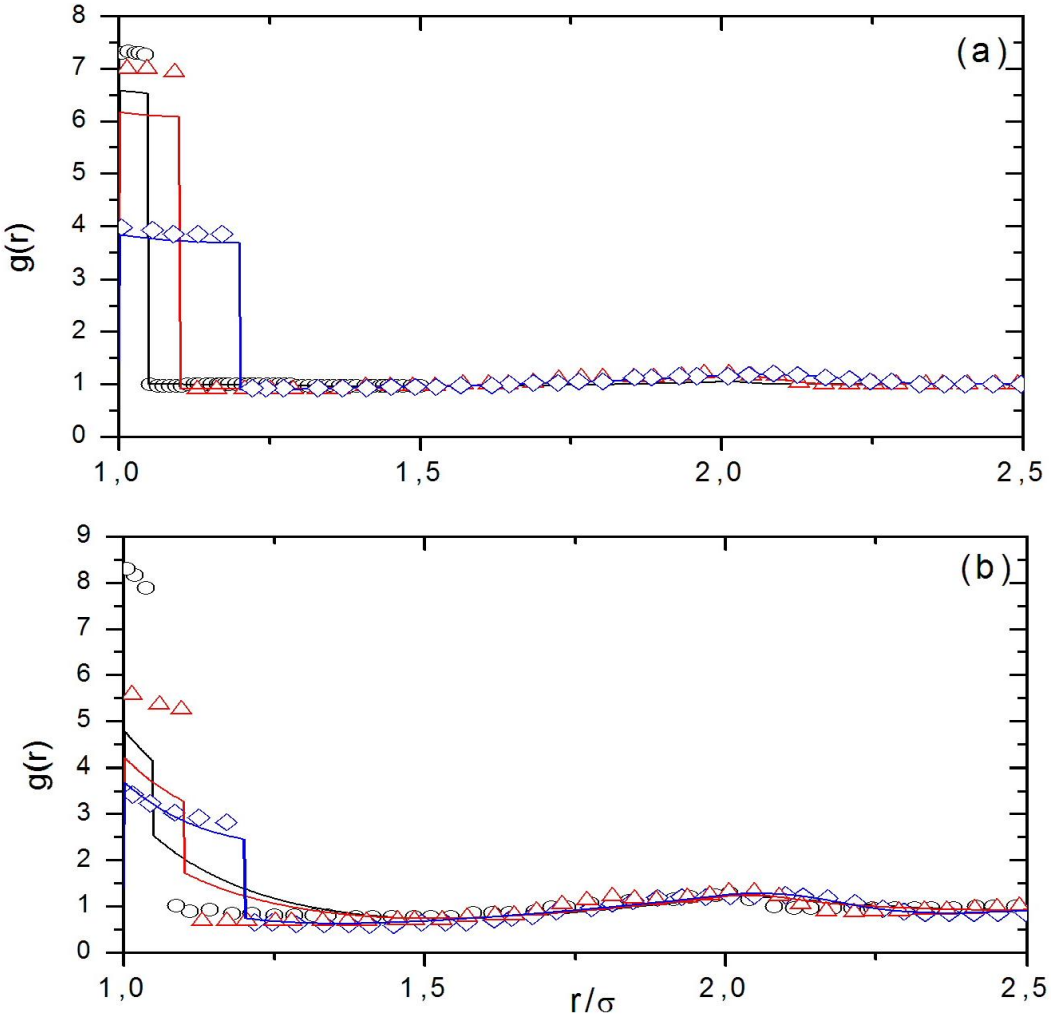


FIG. 4.2.3 – Fonctions de correlation de paire obtenues dans ce travail (lignes continues) et par la simulation de Monte-Carlo (symboles) [134]. (a) Les résultats en noir correspondent à (λ=1,05 ; T^*=0,5), ceux en rouge à (λ=1,10 ; T^*=0,5) et ceux en bleu à (λ=1,2 ; T^*=0,7) pour ρ^*=0,2. (b) Même légende pour ρ^*=0,8.

La figure 4.2.3 montre les fonctions de de correlation de paire $g(r)$ pour λ=1,05 ; 1,1

et 1,2. Les résultats des équations intégrales restent en très bon accord avec les courbes de simulation pour la valeur λ=1,2 à faible et forte densités. En revanche, pour les valeurs λ=1,1 et λ=1,05, nous notons une légère sous-estimation du premier pic de $g(r)$ à faible densité et cette différence devient plus importante quand la densité augmente. Pour ces deux cas, les valeurs aux discontinuités (en σ et $\lambda\sigma$) ne sont pas bien prédites.

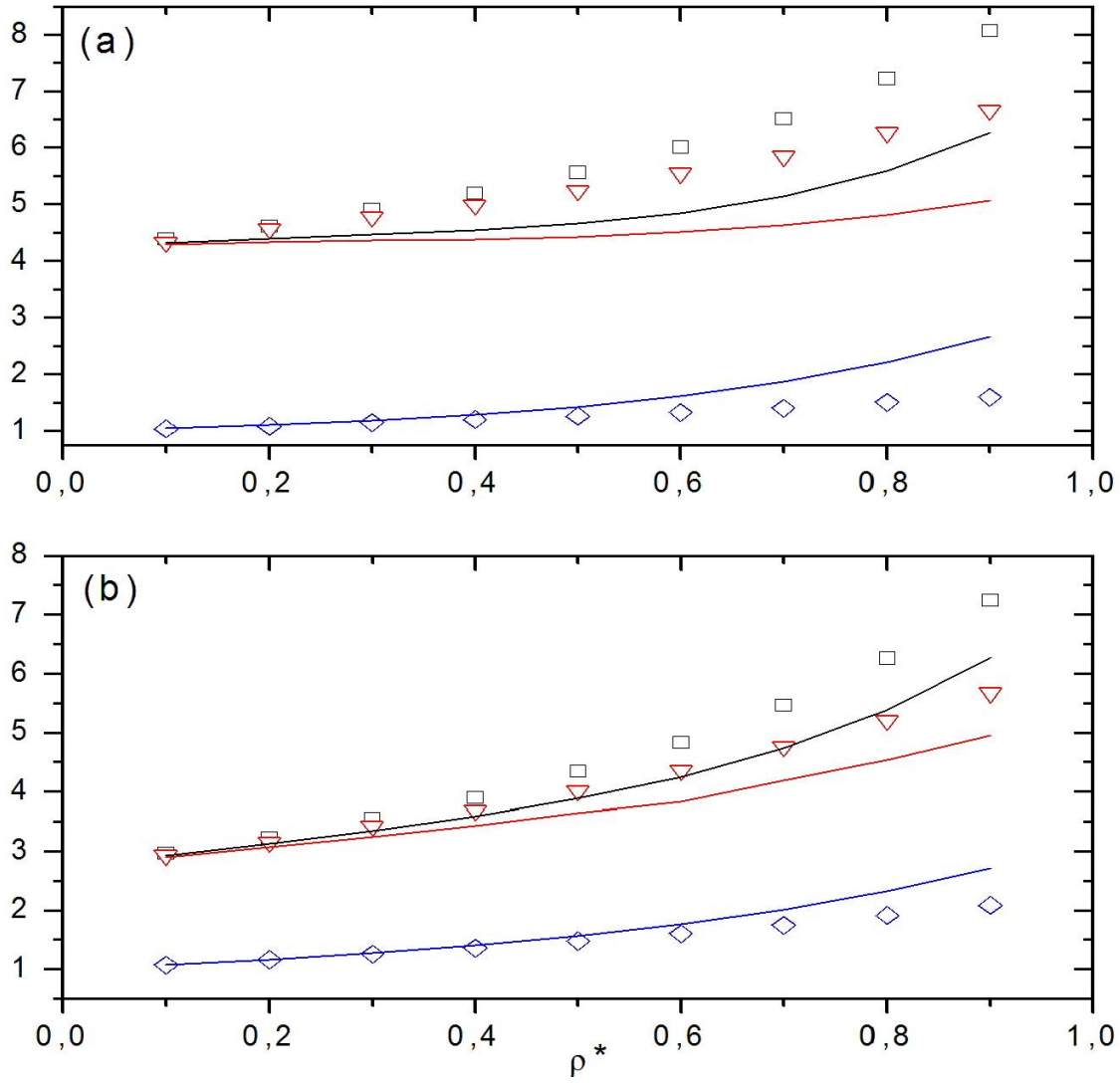


FIG. 4.2.4 – Valeurs de la fonction de correlation de paire $g(r)$ aux contacts, σ^+ (noir), λ^+ (rouge) et λ^- (bleu) obtenues dans ce travail (lignes continues) et par simulation de Monte-Carlo (symboles) [134] en fonction de la densité réduite ρ^* pour λ=1,05. La partie (a) correspond à l'isotherme T^*=0,7 et la partie (b) à l'isotherme T^*=1,0.

Ces valeurs aux discontinuités de $g(r)$ sont caractéristiques de son allure comme nous pouvons le voir sur les courbes des figures 4.2.2 et 4.2.3 et conditionnent les grandeurs thermodynamiques du système. Afin d'avoir une vue plus générale, nous avons tracé sur

les figures 4.2.4 et 4.2.5 l'évolution de $g(\sigma^+)$, $g(\lambda\sigma^-)$ et $g(\lambda\sigma^+)$ en fonction de la densité pour deux isothermes supercritiques. Pour $\lambda = 1,5$, les courbes obtenues par les équations intégrales montrent un comportement en fonction de la densité très proche de celui de la simulation de Largo *et al.* [134] à basses et hautes températures. Les écarts, généralement faibles, ne se produisent qu'aux plus fortes densités et basses températures. Pour λ=1,05,

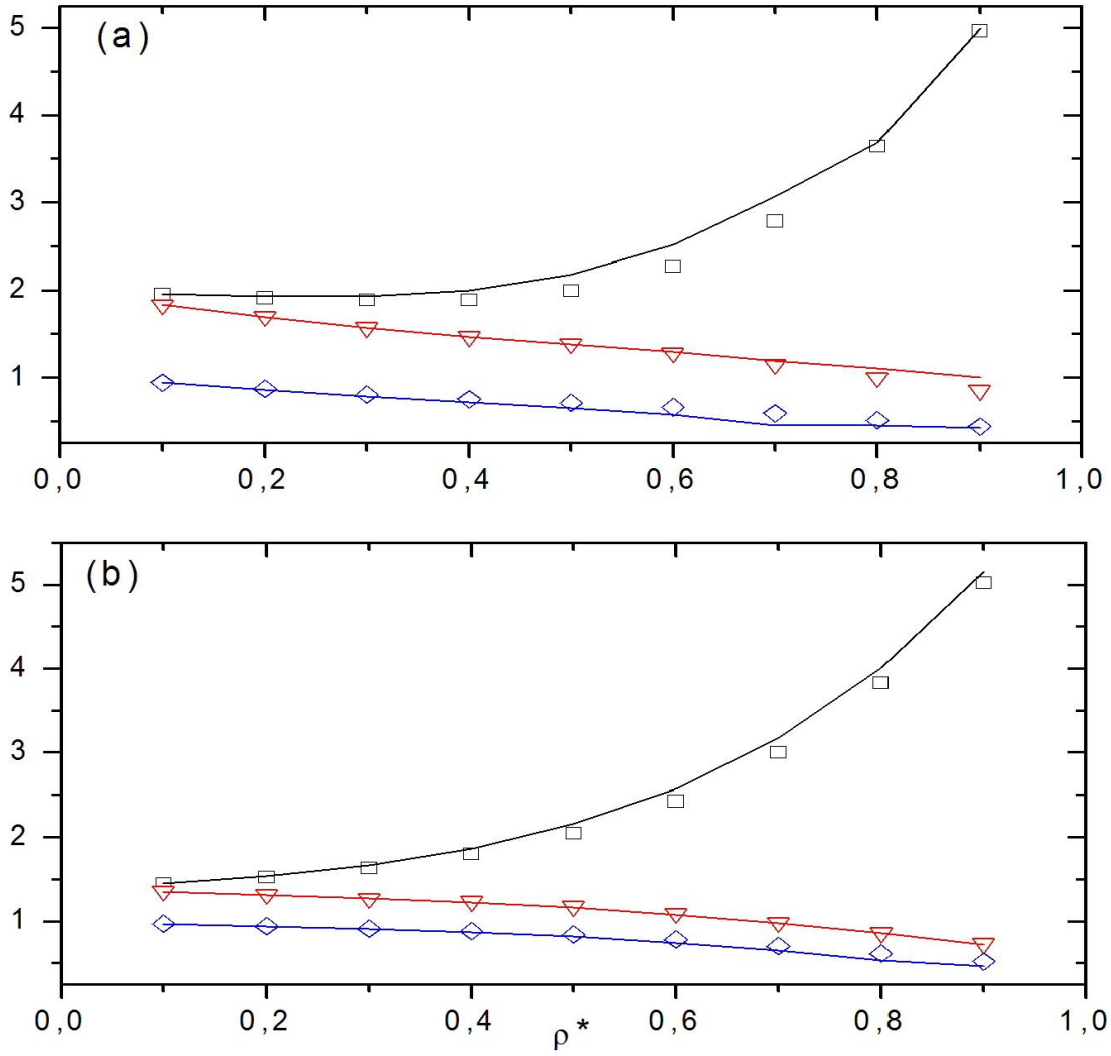


FIG. 4.2.5 – Valeurs de la fonction de correlation de paire $g(r)$ aux contacts, σ^+ (noir), λ^+ (rouge) et λ^- (bleu) obtenues dans ce travail (lignes continues) et par simulation de Monte-Carlo (symboles) [134] en fonction de la densité réduite ρ^* pour $\lambda = 1,5$. La partie (a) correspond à l'isotherme T^*=1,5 et la partie (b) à l'isotherme T^*=3,0.

c'est-à-dire pour des interactions de courte portée, les équations intégrales conduisent à des écarts importants par rapport à la simulation. Une bonne concordance est toutefois obtenue pour les faibles densités et les hautes températures. Une compilation complète ($1,05 < \lambda < 2$) des valeurs de $g(\sigma^+)$, $g(\lambda\sigma^-)$ et $g(\lambda\sigma^+)$ en comparaison des celles obtenues

par simulation est fournie dans le tableau 4.5 en annexe, afin de pouvoir juger quantitativement de la qualité des équations intégrales. Les données du tableau 4.5 confirment l'analyse faite sur les fonctions $g(r)$ et leurs valeurs aux discontinuités. D'un point de vue quantitatif, pour les portées d'interaction longues et intermédiaires, les écarts par rapport aux données de simulation sont généralement de l'ordre du pourcent. Les écarts relatifs maximaux sont trouvés à fortes densités et basses températures et sont inférieurs à 10%. Pour les interactions de courte portée ($\lambda = 1,05$ et $\lambda = 1,5$), les écarts relatifs sont plus importants et peuvent aller jusqu'à 44%, 50% et 66% pour $g(\sigma^+)$, $g(\lambda\sigma^-)$ et $g(\lambda\sigma^+)$, respectivement, pour de fortes densités et de faibles températures.

Globalement, la méthode des équations intégrales fournit des résultats fiables pour les grandeurs structurales pour des valeurs de λ >1,2 avec des écarts généralement inférieurs à 10%. En deçà de cette valeur, les équations intégrales restent en bon accord avec la simulation pour les faibles densités et les fortes températures. Poursuivons l'analyse en examinant l'équation d'état donnée par la relation 4.2.3. La figure 4.2.6 montre l'évolution de la pression en fonction de la densité pour les valeurs de $\lambda = 2$; 1,5 ; 1,3 et 1,1 en comparaison des données de simulation. Pour $\lambda = 2$ et 1,5, la valeur de la pression est très bien prédite, un écart notable n'apparaissant que pour des densités voisines de ρ^*=0,9 et pour l'isotherme T^*=1,5. Pour λ=1,3 un décalage remarquable vers les fortes pressions apparaît déjà pour des densités supérieures à 0,6, à la fois pour T^*=1 et T^*=1,5. En revanche, ce décalage est légèr pour l'isotherme $T = 2$. Pour $\lambda = 1,1$, les résultats de la pression sont largement surestimées par rapport à ceux des simulation, particulièrement pour les deux isothermes T^*=0,5 et T^*=0,7.

Au regard des figures 4.2.4, 4.2.5 et 4.2.6, nous remarquons que $g(\sigma^+)$ évolue de manière croissante avec la densité, un comportement identique à celui du fluide de sphères dures. Les valeurs de $g(\lambda\sigma^-)$ et $g(\lambda\sigma^+)$ sont légèrement décroissantes avec la densité et varient peu pour λ=1,5, ce qui montre que l'augmentation forte de la pression en fonction de la densité est dominée essentiellement par la contribution de la valeur de contact principal $g(\sigma^+)$.

La figure 4.2.7 montre les courbes de la capacité calorifique d'excès obtenues à partir de la méthode des équations intégrales comparées à celles des simulations de MC réalisées récemment par Solana *et al.* [140] pour differentes valeurs de λ et pour des isothermes supercritiques. L'analyse de ces résultats appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, nous

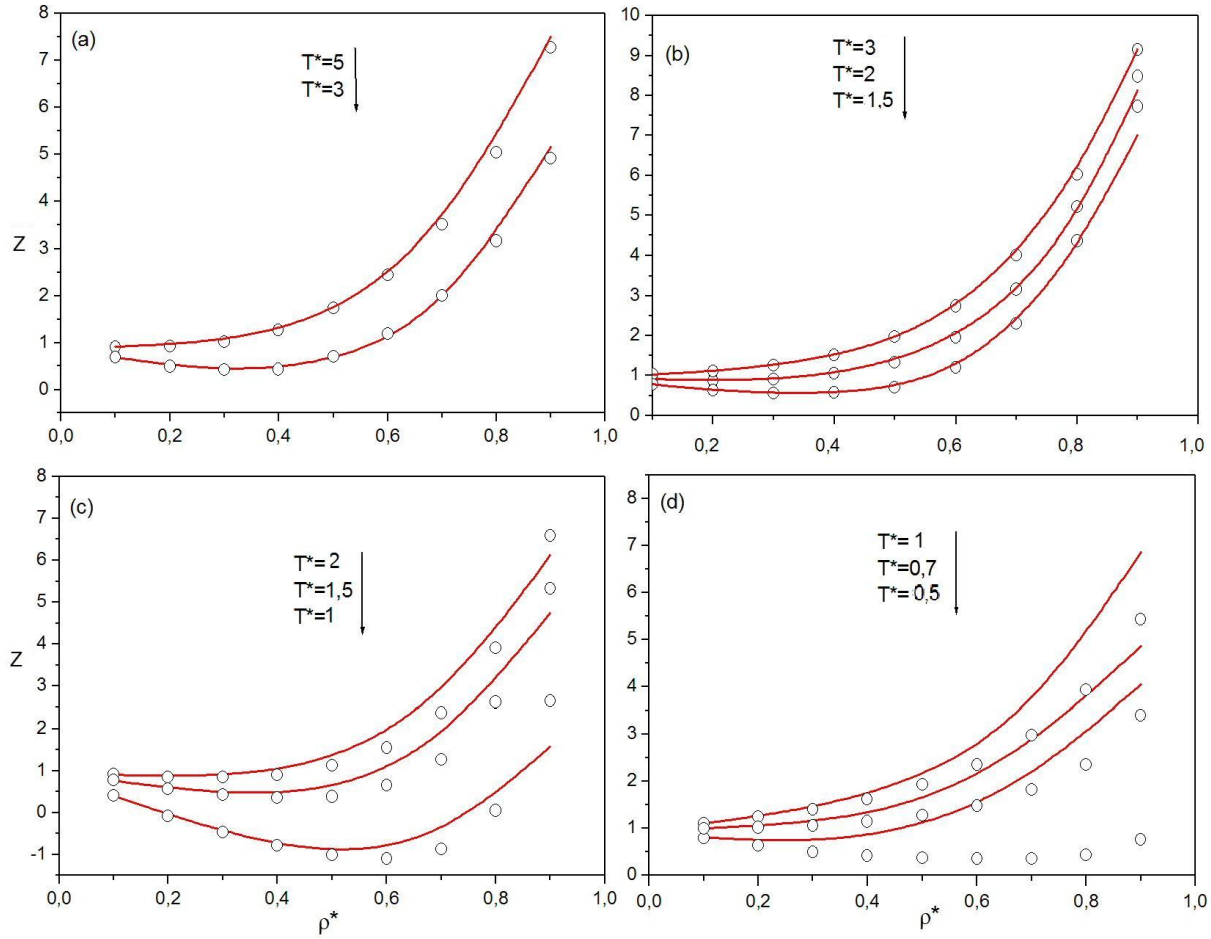


FIG. 4.2.6 – Facteur de compressibilité Z pour un fluide de puits carrés calculée par la méthode des équations intégrales (lignes continues) pour (a) $\lambda = 2$; (b) $\lambda = 1,5$; (c) λ=1,3 et (d) λ=1,1. Les cercles représentent les données de simulation de MC [140].

remarquons un bon accord avec les données de la simulation pour des domaines de températures élevées quelque soit la valeur de λ. En revanche, cet accord se déteriore quand la température baisse et ceci, particulièrement pour les valeurs λ=1,1 et 1,2. Soulignons toutefois que, pour λ=1,5 sur la figure 4.2.7 (d), les courbes restent très proches de celles de la simulation pour toutes les isothermes. Cela signifie que la méthode des équations intégrales utilisée ici donne des résultats fiables pour la capacité calorifique à volume constant pour le domaine d'interactions intermédiaires et, dans une moindre mesure, pour les interactions de courte portée.

Quelque soit la valeur de λ, la capacité calorifique montre un pic au voisinage de la densité critique. A mesure que la température diminue et tend vers la température critique, le pic se prononce davantage. Pour l'isotherme critique, la capacité calorifique à volume constant diverge pour une valeur de la densité correspondant à la densité critique.

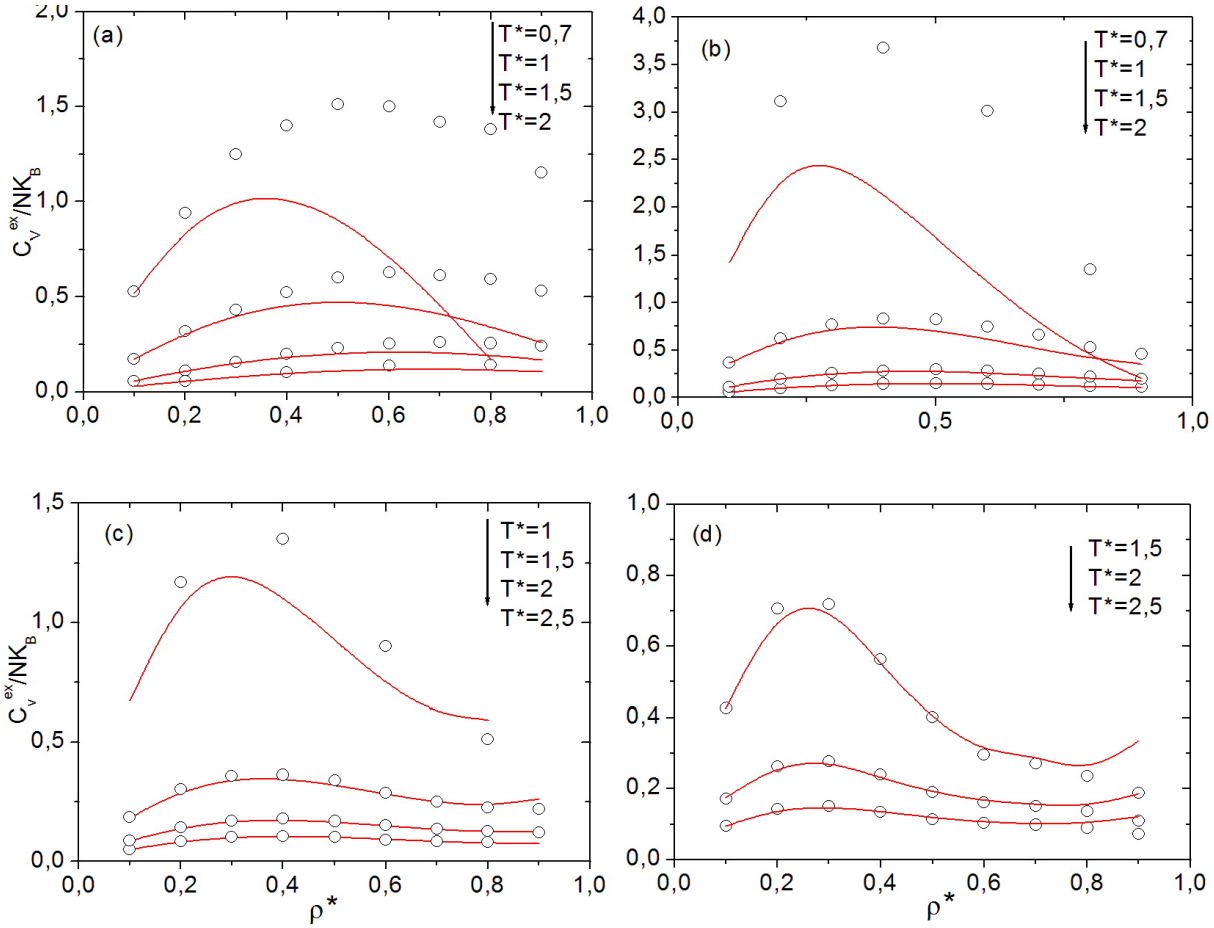


FIG. 4.2.7 – Capacité calorifique d'excès à volume constant C_v^{Ex}/NK obtenue dans ce travail avec la nouvelle renormalisation (lignes continues) pour (a) λ=1,1 ; (b) λ=1,2 ; (c) λ=1,3 et (d) $\lambda = 1,15$. Les cercles représentent les données de simulation de MC [140].

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la localisation de la densité critique peut être déduite approximativement en suivant la position en densité du pic de C_V en fonction de la température, lorsque cette dernière tend vers la température critique, cette position tend vers la densité critique du fluide. Au vu de ces bons résultats, cette aproche pourra être utilisée dans le paragraphe suivant pour étudier l'évolution des coordonnées du point critique à condition que λ ne soit pas trop petit.

4.2.3 Diagrammes de coexistence liquide-vapeur

La fiabilité des équations intégrales pour la description des propriétés structurales et thermodynamiques nous permet d'entamer, dans ce paragraphe, le calcul des diagrammes de coexistence liquide-vapeur. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, ces derniers

représentent un test extrêmement sévère pour la méthode. Nous envisageons, comme précédemment, d'étudier l'évolution des courbes de cœxistence (binodale), les courbes de stabilité (spinodale) ainsi que les coordonnées du point critique pour trois domaines de valeurs de λ, à savoir λ <1,25 (interactions de courte portée), 1,25< $\lambda \leq 2$ (portée intermédiaire) et $2 < \lambda \leq 3$ (longue portée). Pour ces domaines, les courbes binodales et les points critiques ont été calculés récemment par simulation de Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique (GEMC) par Patel *et al.* [141], Orcoula et Panagiotopoulos [132] et Benavides *et al.* [26]. Toutes ces données serviront de références à nos calculs. Nous comparerons également nos résultats à ceux des équations SCOZA [133] et HRT [13], seules méthodes fondées sur l'équation OZ qui permettent d'obtenir des résultats jusqu'au point critique, ainsi qu'à ceux des développements analytiques sur la base de la théorie de van der Waal traitée en perturbation. Ces équations analytiques ont des domaines de validité spécifiques comme l'équation IRSWEOS développée par Gil-Villegas *et al.* [142] qui est bien adaptée pour des interactions intermédiaires et l'équation LRSWEOS proposée par Benavides *et al.* [143] qui est plus adéquate pour les interactions de longue portée. D'un point de vue technique, la méthode adaptative décrite au chapitre 2 à été mise en œuvre avec un pas en densité $\Delta\rho^*$=0,01 et un pas de température initiale ΔT^*_{max} =0,01.

Interactions de portées longues et intermédaires

La figure 4.2.8 montre plusieurs diagrammes de phases liquide-vapeur dans le domaine $2 \leq \lambda \leq 3$. Les courbes de cœxistence liquide-vapeur obtenues par la méthode des équations intégrales sont très proches des données de simulation sur tout ce domaine de valeurs de λ. On peut néanmoins noter une légère sur-estimation de la branche vapeur et une sous-estimation de la branche liquide de la binodale pour λ=2,8. La méthode des équations intégrales donne des résultats comparables à la méthode SCOZA [133], la branche vapeur étant seulement légèrement moins bien décrite. Il est remarquable que la méthode analytique LRSWEOS prédise la courbe binodale avec une telle efficacité dans tout ce domaine de valeurs de λ. Toutefois, si la portée des interactions diminue, l'équation LRSWEOS devient moins précise pour la branche liquide et, pour λ proche de 3, son comportement au voisinage du point critique est surestimé.

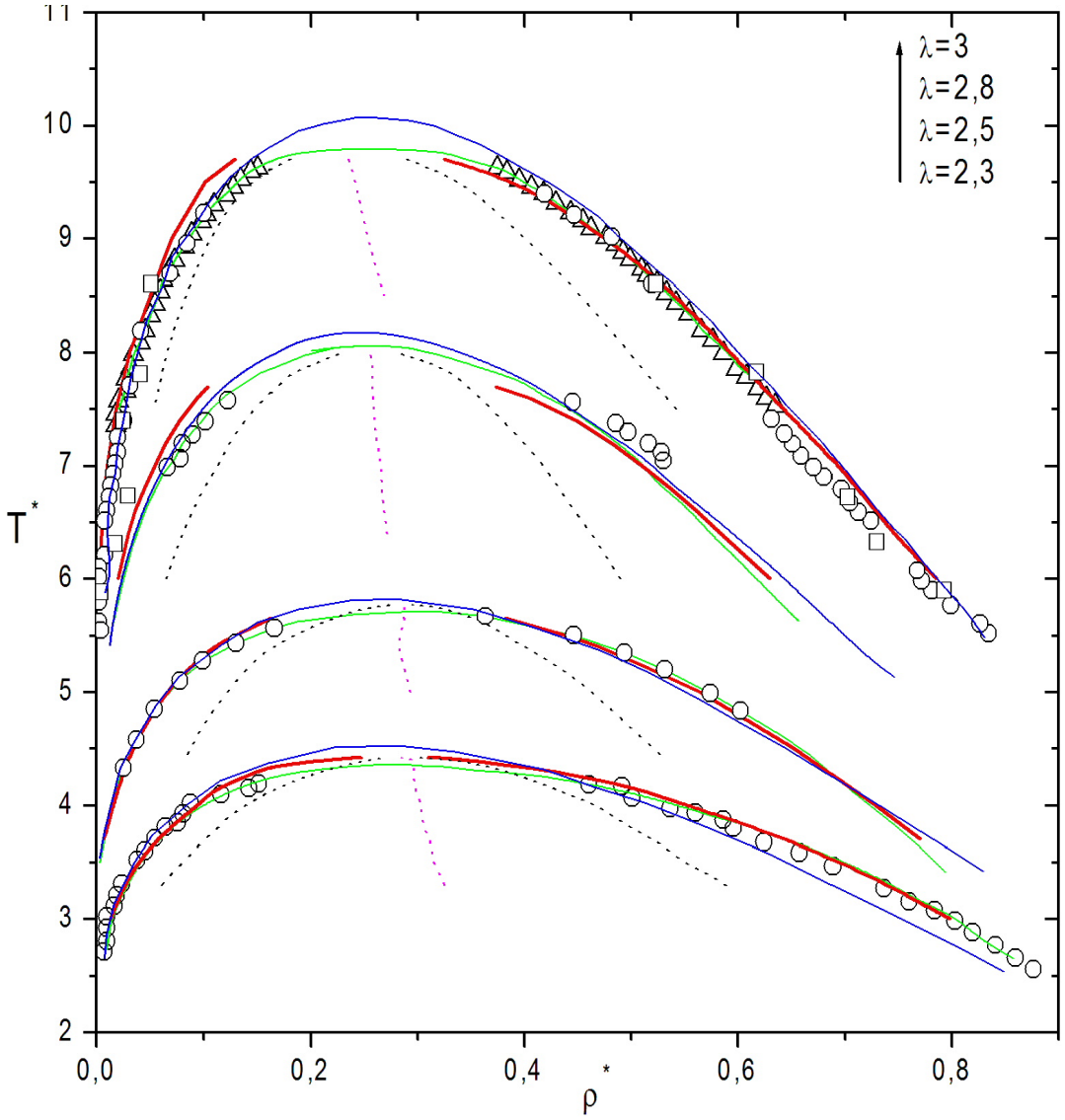


FIG. 4.2.8 – Diagrammes de phases liquide-vapeur pour un potentiel de puits carré avec λ=2,3, λ=2,5, λ=2,8 et λ=3,0. Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent aux courbes de coexistence liquide-vapeur obtenues dans ce travail, avec SCOZA [133] et avec LRSWEOS [143], respectivement. La ligne noire pointillée est la spinodale et la ligne magenta pointillée représente la courbe $\rho_m = (\rho_l + \rho_v)/2$. Les cercles, les triangles et les carrés correspondent respectivement aux données de simulation de Patel *et al.* [141], Orkoulas et Panagiotopoulos [132] et Benavides *et al.* [26].

La figure 4.2.9 montre les diagrammes de phases liquide-vapeur pour les interactions de portées intermédiaires (1,5$\leq \lambda \leq$ 2). Comme nous pouvons le voir, notre approche fournit des résultats en accord raisonnable avec les données de simulation de Patel *et al.* [141]. Notons néanmoins une légère sur-estimation de la branche vapeur et un décalage

de la branche liquide vers les faibles densités. La méthode SCOZA reste en très bon accord avec la simulation pour $\lambda = 2$ et prédit mieux la branche vapeur de la binodale. En revanche, à mesure que λ diminue, l'accord de la branche liquide avec la simulation se détériore et la méthode SCOZA devient moins performante que les équations intégrales. La méthode analytique IRSWEOS donne des résultats raisonnables, exceptés pour la région critique.

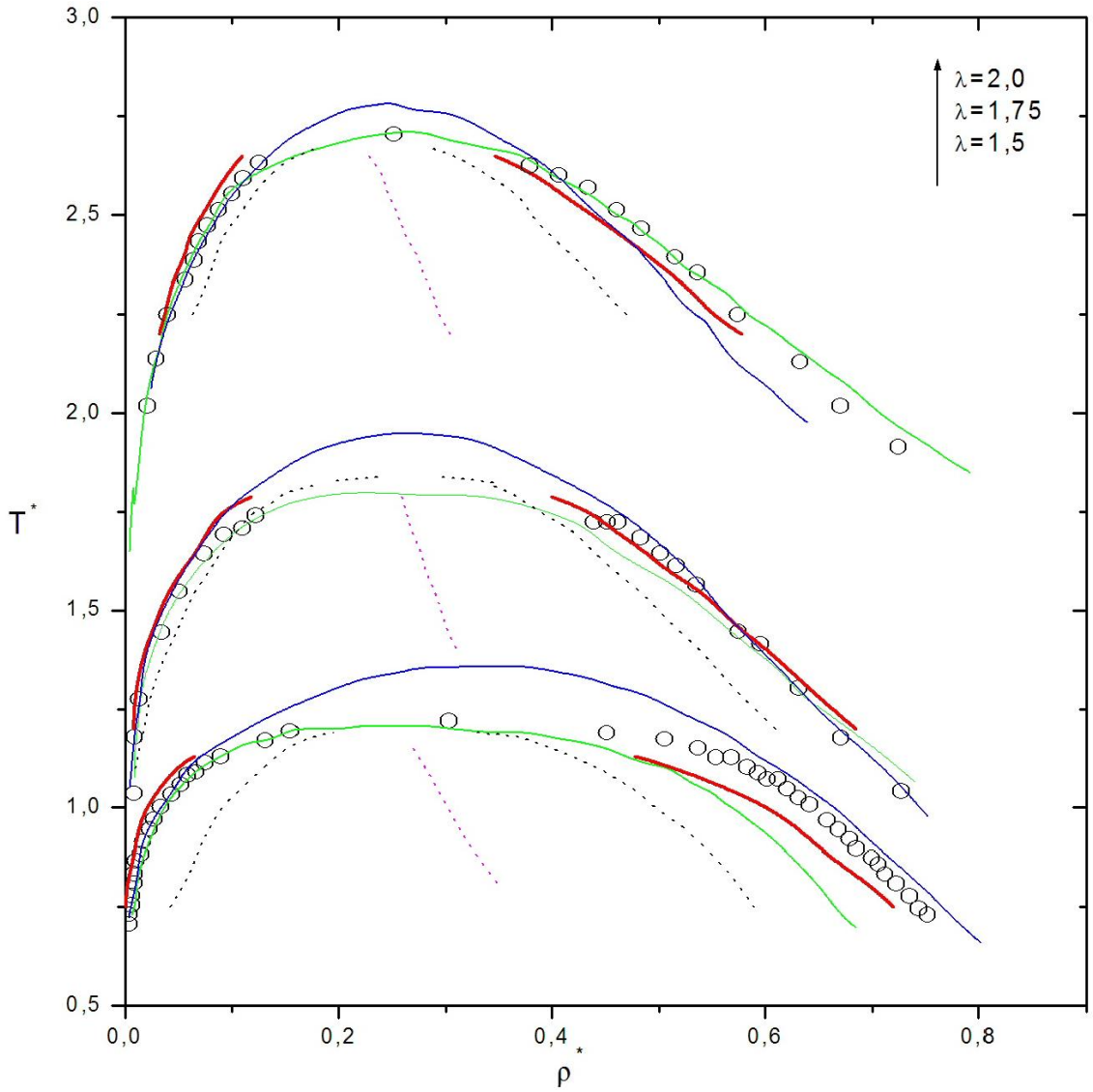


FIG. 4.2.9 – Diagrammes de phases en coordonnées (T^*, ρ^*) pour un potentiel de puits carrée avec λ=1,5, λ=1,75, et λ=2,0. Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent aux courbes de coexistence liquide-vapeur obtenues dans ce travail, avec SCOZA [133] et avec LRSWEOS [143], respectivement. La ligne noire pointillée est la spinodale et la ligne magenta pointillée représente la courbe $\rho_m = (\rho_l + \rho_v)/2$. Les cercles correspondent aux données de simulation de Patel *et al.* [141].

Interactions de courte portée

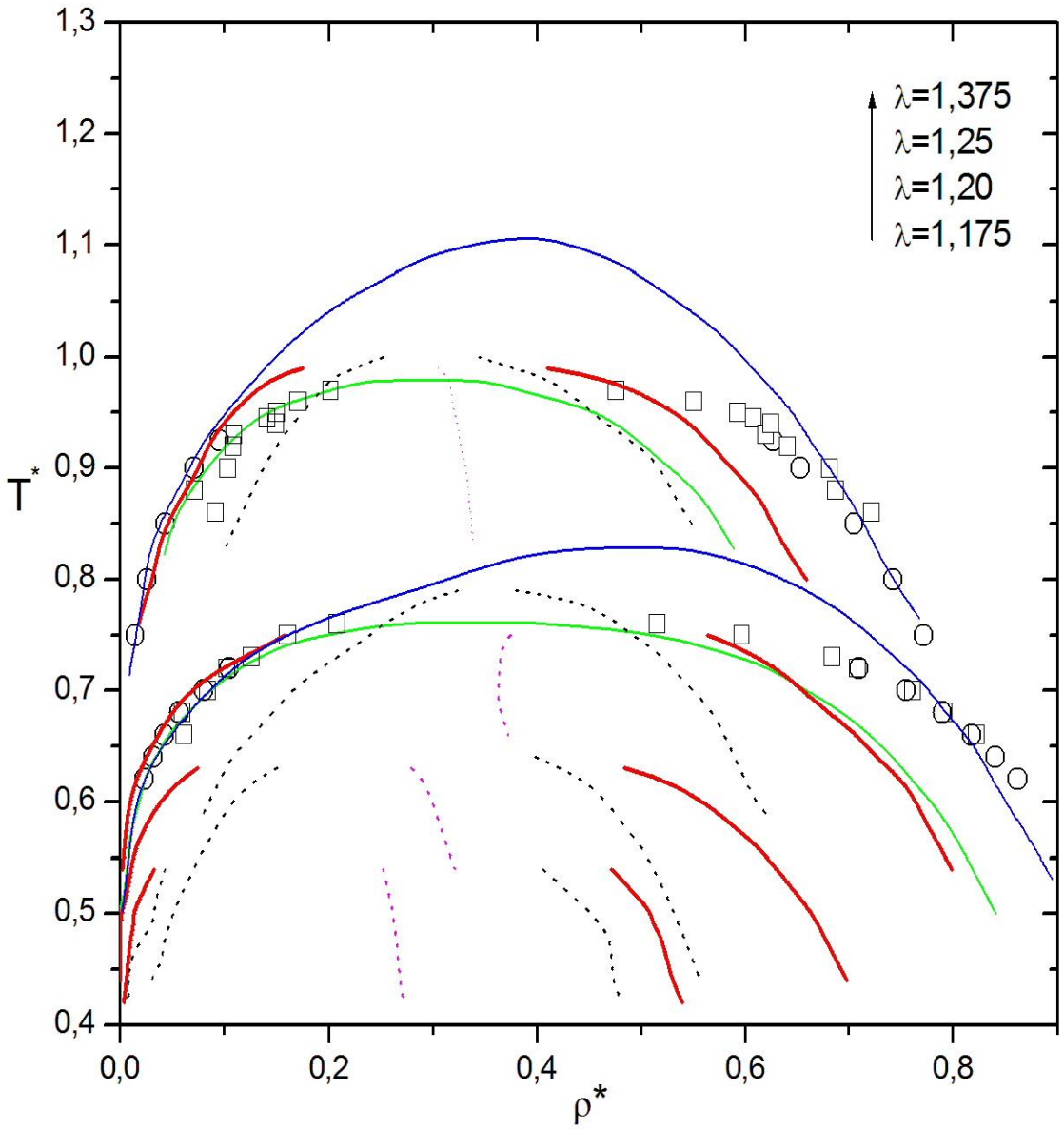


FIG. 4.2.10 – Diagrammes de phases en coordonnées (T^*, ρ^*) pour un potentiel de puits carré avec λ=1,175, λ=1,20 ; λ=1,25 et λ=1,375. Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent aux courbes de coexistence liquide-vapeur obtenues dans ce travail, avec SCOZA [133] et avec IRSWEOS [143], respectivement. La ligne noire pointillée est la spinodale et la ligne magenta pointillée représente la courbe $\rho_m = (\rho_l + \rho_v)/2$. Les cercles et les carrés correspondent respectivement aux données de simulation de Patel *et al.* [141] et Benavides *et al.* [26].

La figure 4.2.10 montre les diagrammes de phases liquide-vapeur pour le domaine de λ correspondant aux interactions de courte portée. La méthode des équations intégrales

et SCOZA donnent des résultats similaires pour λ=1,25. Cependant, elles échouent dans la prédiction de la branche liquide. Pour λ=1,375 ; la constatation est la même, mais, cette fois-ci, la méthode des équations intégrales donne des résultats en meilleur accord avec les données de simulation de Patel *et al.* [141] et de Benavides *et al.* [26]. En ce qui concerne la méthode analytique IRSWEOS, nous ne disposons de résultats publiés que pour λ=1,375 et λ=1,25. Elle décrit bien les branches liquide et vapeur aux température inférieures à la température critique, mais elle surestime largement le comportement de la binodale dans la région du point critique.

La détermination des coordonnées du point critique est réalisée comme décrit au chapitre 1. La température critique est obtenue lorsque l'inverse de la compressibilité isotherme s'annule. A titre d'illustration, considérons le domaine des interactions à longue portée ($2 \leq \lambda \leq 3$). Comme le montre la figure 4.2.11, l'inverse de la compressibilité isotherme correspondant à λ=3,0 ; 2,8 ; 2,5 et 2,3 est positif pour les isothermes T^*=9,77 ; 8,04 ; 5,78 et 4,43 respectivement. En revanche, il devient négatif pour T^*=9,76 ; 8,03 ; 5,77 et 4,42 respectivement. Nous pouvons donc estimer la température critique avec une précision de l'ordre du centième. Ainsi, pour λ=3,0 elle se trouve entre les deux températures T^*=9,77 et T^*=9,76 ; pour λ=2,8, la température critique est entre T^*=8,04 et T^*=8,03 ; pour λ=2,5, entre T^*=5,78 et T^*=5,77 ; enfin, pour λ=2,3, la température critique se trouve entre T^*=4,43 et T^*=4,426. Afin d'augmenter encore la précision, fixons le pas de température à ΔT^*=0,002 ce qui est facilement réalisable avec la méthode adaptative, et réalisons une adaptation au voisinage de la température critique T_c^*. La valeur de T_c^* peut étre estimée respectivement pour λ=3,0 ; 2,8 ; 2,5 et 2,3 à T_c^*=9,768±0,002, T_c^*=8,034±0,002, T_c^*=5,772±0,002 et T_c^*=4,424±0,002.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, nous pouvons aussi trouver la température critique à partir de la capacité calorifique à volume constant. Cette dernière diverge quand nous approchons de l'isotherme critique comme le montre la figure 4.2.12. La capacité calorifique à volume constant montre un pic le plus en plus marqué à mesure que la température tend vers la valeur critique avant de diverger.

Pour λ=3,0 ; 2,8 ; 2,5 et 2,3 les courbes de C_V divergent respectivement pour les isothermes T^*=9,76 ; 8,03 ; 5,77 et 4,42 et ne divergent pas pour les isothermes T^*=9,77 ; 8,04 ; 5,78 et 4,43. Les résultats obtenus sont identiques à ceux issus de l'inverse de la compressibilité isotherme. La densité du maximum de C_V tend alors vers la densité critique.

Les valeurs estimées sont respectivement ρ_c^*=0,242 ; 0,254 ; 0,272 et 0,276.

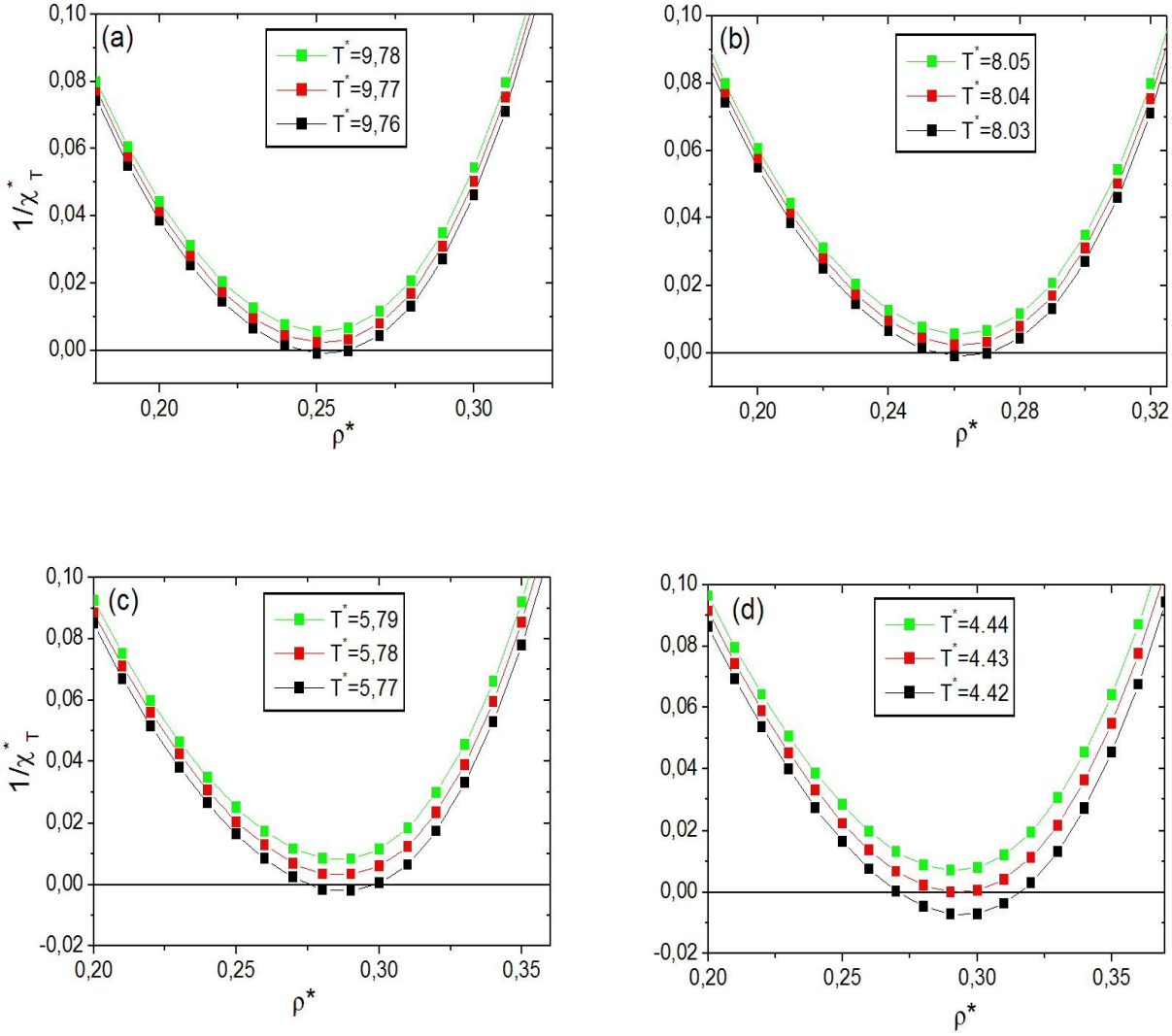


FIG. 4.2.11 – Inverse de la compressibilité isotherme au voisinage de la température critique pour $\lambda = 3,0$ (a), λ=2,8 (b), λ=2,5 (c) et λ=2,3 (d).

Pour l'estimation de la densité critique nous utilisons également les techniques de renormalisation exposées dans le chapitre 1 et basées sur les deux équations 1.5.2 et 1.5.3. Nous obtenons respectivement ρ_c^*=0,232 ; 0,2561 ; 0,276 et 0,281. Il apparaît que l'écart relatif ne dépasse pas 4% pour $\lambda = 3$. Ceci montre que les deux techniques permettent d'estimer correctement les valeurs de la densité critique.

Nous effectuons le même travail pour les domaines de λ correspondant aux portées intermédiaires et courtes. Toutes ces valeurs sont compilées dans le tableau 4.1. Malheureusement, nous ne disposons pas des données des points critiques par simulations pour toutes les valeurs de λ. Nos résultats seront alors comparés aux données qui existent pour SCOZA, LRSWEOS et IRSWEOS.

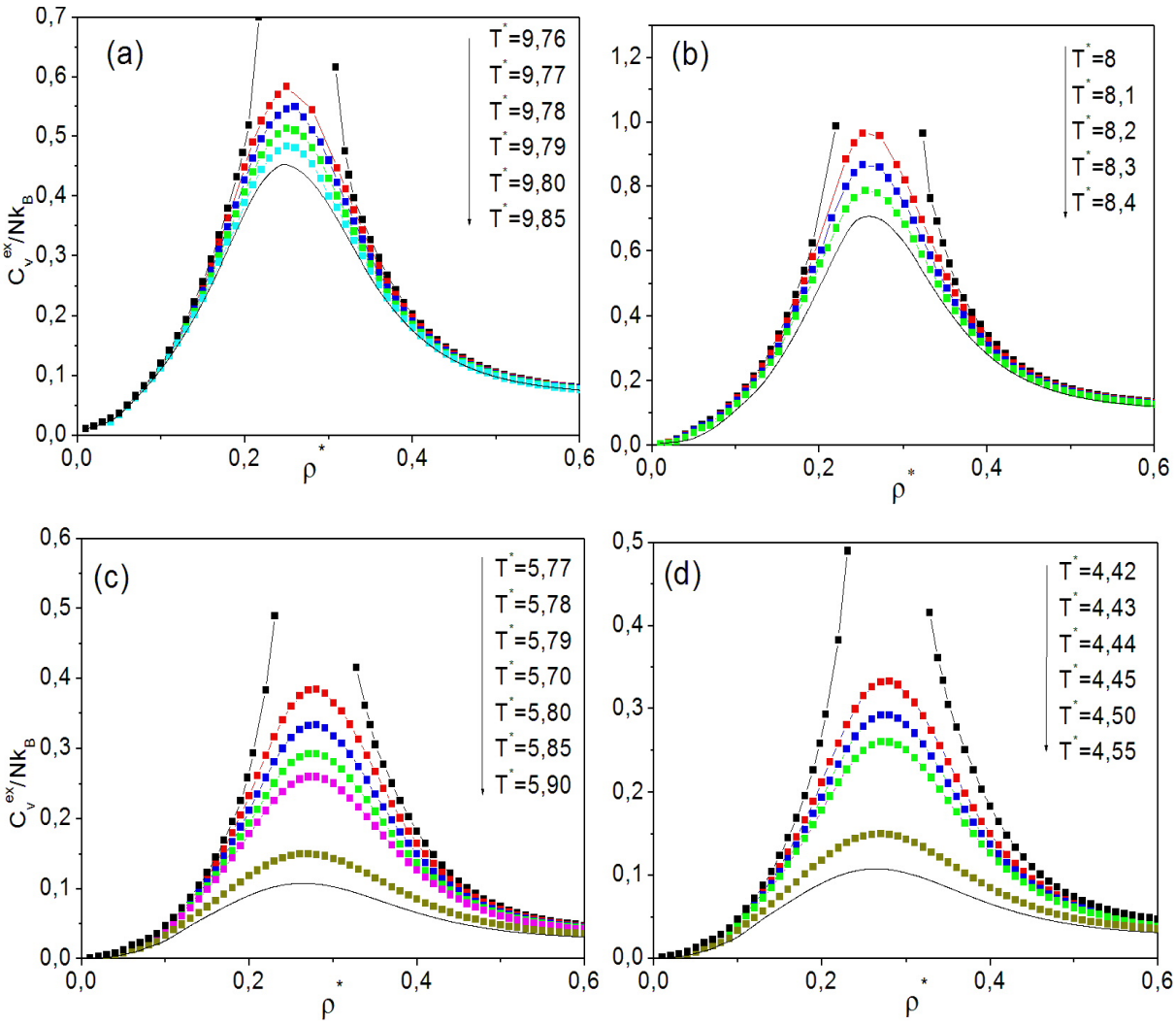


FIG. 4.2.12 – Capacité calorifique à volume constant au voisinage de la température critique pour $\lambda = 3,0$ (a), λ=2,8 (b), λ=2,5 (c) et λ=2,3 (d).

Pour les interactions de longue portée, le tableau 4.1 montre que les températures critiques obtenues par les équations intégrales sont très proches des valeurs de SCOZA et inférieures à celles de LRSWEOS. En revanche, les densités critiques sont toujours plus faibles que celles issues des deux autres méthodes. Pour $\lambda = 3$, les équations intégrales sous-estiment les valeurs de la température critique et de la densité critique déterminées par simulation et sont en moins bon accord que SCOZA et LRSWEOS. En ce qui concerne le domaine d'interaction intermédiaire, les EI conduisent à des résultats très proches des données de simulation de Bolhuis *et al.* [144], bien que les densités critiques soient un peu moins bien prédites. Il apparaît que les EI donnent en général des résultats similaires à la méthode SCOZA et la méthode analytique IRSWEOS surestime les coordonnées du point critique dans ce domaine de λ. Pour les interactions de courte portée ($\lambda < 1.25$),

une comparaison qualitative des résultats des EI avec les données de simulation de Liu *et al.* [145] montre que les températures critiques sont en bon accord, mais les densités critiques sont sous-estimées.

	Sar		MC		SCOZA		EOS	
λ	T_c^*	ρ_c^*	T_c^*	ρ_c^*	T_c^*	ρ_c^*	T_c^*	ρ_c^*
1,175	0,552	0,252	-	-	-	-	-	-
1,20	0,642	0,276	-	-	-	-	-	-
1,25	0,792	0,352	$0,765^a$	$0,390^a$	0,761	0,343	$0,831^d$	$0,491^d$
1,375	1,006	0,308	$1,00^a$	$0,345^a$	0,978	0,291	$1,104^d$	$0,382^d$
1,5	1,218	0,255	$1,219^b$	$0,299^b$	1,210	0,272	$1,360^d$	$0,322^d$
1,75	1,836	0,246	$1,811^b$	$0,284^b$	1,809	0,249	$1,948^d$	$0,263^d$
2	2,708	0,287	$2,764^b$	$0,225^b$	2,699	0,252	$2,785^d$	$0,242^d$
2,3	4,424	0,281	-	-	4,366	0,278	$4,504^e$	$0,258^e$
2,5	5,776	0,276	-	-	5,712	0,275	$5,805^e$	$0,256^e$
2,8	8,034	0,256	-	-	8,069	0,262	$8,187^e$	$0,254^e$
3,0	9,768	0,232	$9,99^c$	$0,26^c$	9,941	0,258	$10,90^e$	$0,253^e$

TAB. 4.1 – Coordonnées du point critique obtenues par la méthode des équations intégrales pour différentes valeurs de λ et comparées aux données obtenues par simulation (a) Reyes et Orea [146], (b) Bolhuis *et al.* [144], (c) Orkoulas et Panagiotopoulos [132], ainsi que par SCOZA [133] et les équations d'état (d) IRSWEOS [142] et (e) LRSWEOS [143].

Comme le montrent les figures 4.2.8, 4.2.9, 4.2.10 et le tableau 4.1, la température critique diminue lorsque la portée des interactions devient plus courte, c'est-à-dire, lorsque les valeurs de λ diminuent. Une question fondamentale est de savoir à partir de quelle valeur de λ la cœxistence liquide-vapeur disparaît. Ce type d'étude n'est pas restreint aux potentiels puis carrés et a été étudiée amplement dans le groupe de Marc Baus [147, 148]. Pour le potentiel en puits carré, Daanoun *et al.* [148] ont prédit, sur la base de la théorie de van der Waal, que cette cœxistence devrait disparaître pour λ=1,25. Des travaux publiés récemment dans la littérature [149] sur la base de calculs de simulations GEMC spécifique ont montré que le point triple disparaît à partir de λ=1,25 et qu'une courbe de sublimation (cœxistence solide-vapeur) existe à toutes les températures. Pour des valeurs de λ <1,25, il

est possible de construire malgré tout, par simulation, une binodale qualifiée de métastable car située à l'intérieur de la cœxistence vapeur-solide avec une limite de métastabilité de l'ordre $\lambda = 1,15$. Ceci explique en grande partie les difficultés rencontrées par la méthode des équations intégrales, et par SCOZA également, pour décrire les propriétés du système quand la valeur de λ est proche de 1,25 et en deçà.

La figure 4.2.10 montre les courbes de cœxistence liquide-vapeur que nous avons pu obtenir dans la zone métastable pour λ=1,2 et λ=1,175. Cette dernière valeur peut être considérée ici comme la limite de métastabilité pour les équations intégrales puisqu'il ne nous a pas été possible de construire une binodale pour des valeurs de λ encore inférieures. Notons finalement que cette limite est proche de celle obtenue par simulation. Les températures critiques sont d'ailleurs voisines de celles obtenues par simulation, en revanche les densités critiques ne sont pas bien reproduites.

En conclusion, nous avons effectué le calcul des propriétés structurales et des grandeurs thermodynamiques ainsi que du diagramme de phases pour un fluide de type puits carré par la méthode des équations intégrales. Nous avons utilisé la fonction bridge de Sarkisov avec la nouvelle renormalisation de la fonction de corrélation indirecte initialement développée pour les modèles continus. Nous avons montré que les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données de simulation pour les portées d'interaction intermédiaires et longues et, dans une moindre mesure, pour les courtes portées. De plus, nous avons montré que ce travail permet d'obtenir des résultats de structure corrects dans une large gamme de valeurs de λ, y compris pour des interactions de courte portée, c'est-à-dire dans un domaine correspondant aux suspensions colloïdales. Le diagramme de coexistence liquide-vapeur est relativement bien décrit jusqu'à des portées d'interactions très courtes correspondant à λ=1,175, une limite pour laquelle il n'est plus possible de déterminer une binodale.

4.3 Potentiels de type discrets

4.3.1 Introduction

Dans cette partie, nous considérons les potentiels contenant plusieurs discontinuités qui sont une extension logique des potentiels de type puits carré traités dans le paragraphe précédent.

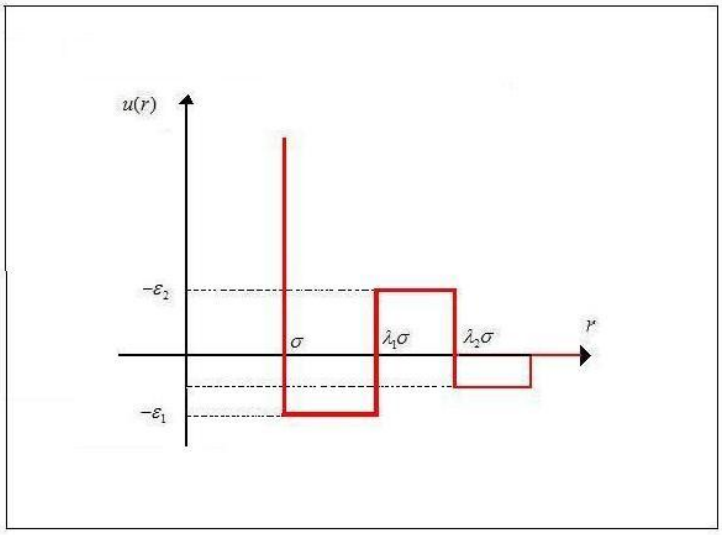


FIG. 4.3.1 – Potentiel double puits carré.

Système	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	λ_1	λ_2	λ_3
(1)	1,0	0,2	0,0	1,5	2,0	0,0
(2)	1,0	0,4	0,0	1,5	2,0	0,0
(3)	1,0	0,2	0,2	1,5	2,0	2,5
(4)	-2,0	-1,0	0,0	0,5	0,7	0,0
(4*)	-0,1	-1,0	0,0	0,5	0,7	0,0
(5)	-2,0	-1,0	0,0	0,6	0,7	0,0
(6)	-2,0	-1,0	0,0	0,5	0,8	0,0

TAB. 4.2 – Paramètres des potentiels étudiés dans ce travail.

Nous nous limiterons ici à la forme de potentiel suivante,

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \lambda_0\sigma \\ -\epsilon_1 & \text{si } \lambda_0\sigma \leq r \leq \lambda_1\sigma \\ +\epsilon_2 & \text{si } \sigma\lambda_1 < r \leq \lambda_2\sigma \\ -\epsilon_3 & \text{si } \sigma\lambda_2 < r \leq \lambda_3\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda_3\sigma \end{cases} \tag{4.3.1}$$

qui permet de traiter différentes situations, y compris celle où le potentiel possède deux puits et une marche comme le montre la figure 4.3.1 (b). Pour ce modèle, beaucoup de

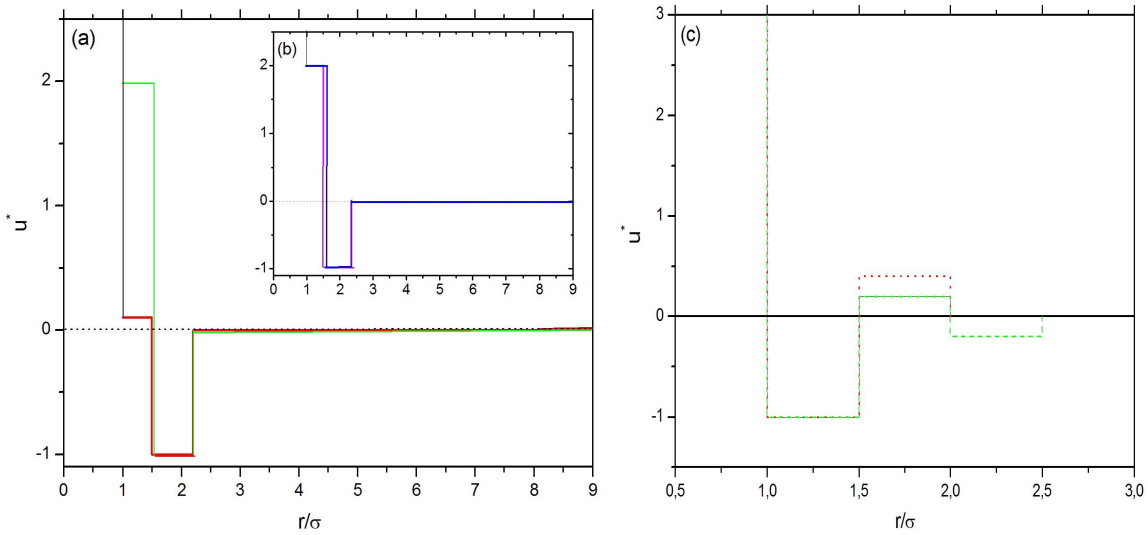


FIG. 4.3.2 – Potentiels discrets : (a) système 4 (ligne vetre) et système 4* (ligne rouge) (b) système 5(ligne bleu) système 6 (megenta). (c) système 1 (ligne continue noir) sysytème 2 (ligne rouge pointillée) et sysyème 3 (tirets vetres)

combinaisons sont possibles pour la hauteur relative des puits et de la barrière. Nous considérons uniquement les cas pour lesquels nous disposons de données de simulation [30, 150, 151]. Les potentiels que nous allons étudier dans ce travail sont montrés sur la figure 4.3.2, leurs paramètres sont donnés dans le tableau 4.2. Nous les appellerons système (1) à système (6) suivant la paramétrisation choisie.

Les trois premiers systèmes ont été étudiés récemment par simulation pour examiner l'influence d'une barrière de potentiel et d'un second puits de potentiel sur la fonction de corrélation de paire. Les systèmes (4), (5) et (6) sont une sélection de potentiels utilisés par le groupe de Stanley pour étudier la transition de phase liquide-liquide par simulation de DM [30]. Les systèmes (4) et (5) ont une transition liquide-liquide pour des pressions positives et le système (6) à la particularité d'avoir ce type de transition pour des pressions négatives, donc les phases liquides de basses et hautes densités sont dans des états en tension. Les systèmes métalliques, dont le potentiel effectif de paire possède des ossillations de Friedel à longue distance, peuvent être representés par une succession de puits et de barrières dont les $|\epsilon_i|$ deviennent de plus en plus faibles quand r devient grand. Cette étude fera l'objet de la section (4.4).

Afin de traiter ce type de potentiels, il faut réaliser des modifications dans le code de façon à prendre en compte les différentes discontinuités. Il n'y a pas de particularité supplémentaire par rapport aux potentiels de sphères dures (chapitre 2) ou SW. Les

paramètres utilisés dans la résolution numérique des équations intégrales sont identiques à ceux du puits carré (Δr=0,0125 σ et $N = 4096$), ce qui fixe automatiquement l'extension spatiale R_{max}=51,2 σ. La résolution numérique est effectuée en unités réduites définies par ($\rho^* = \rho\sigma^3$, $T^* = k_B T/\epsilon$), avec ϵ, la profondeur du premier puits de potentiel et σ, le diamètre du cœur dur.

4.3.2 Structure et thermodynamique

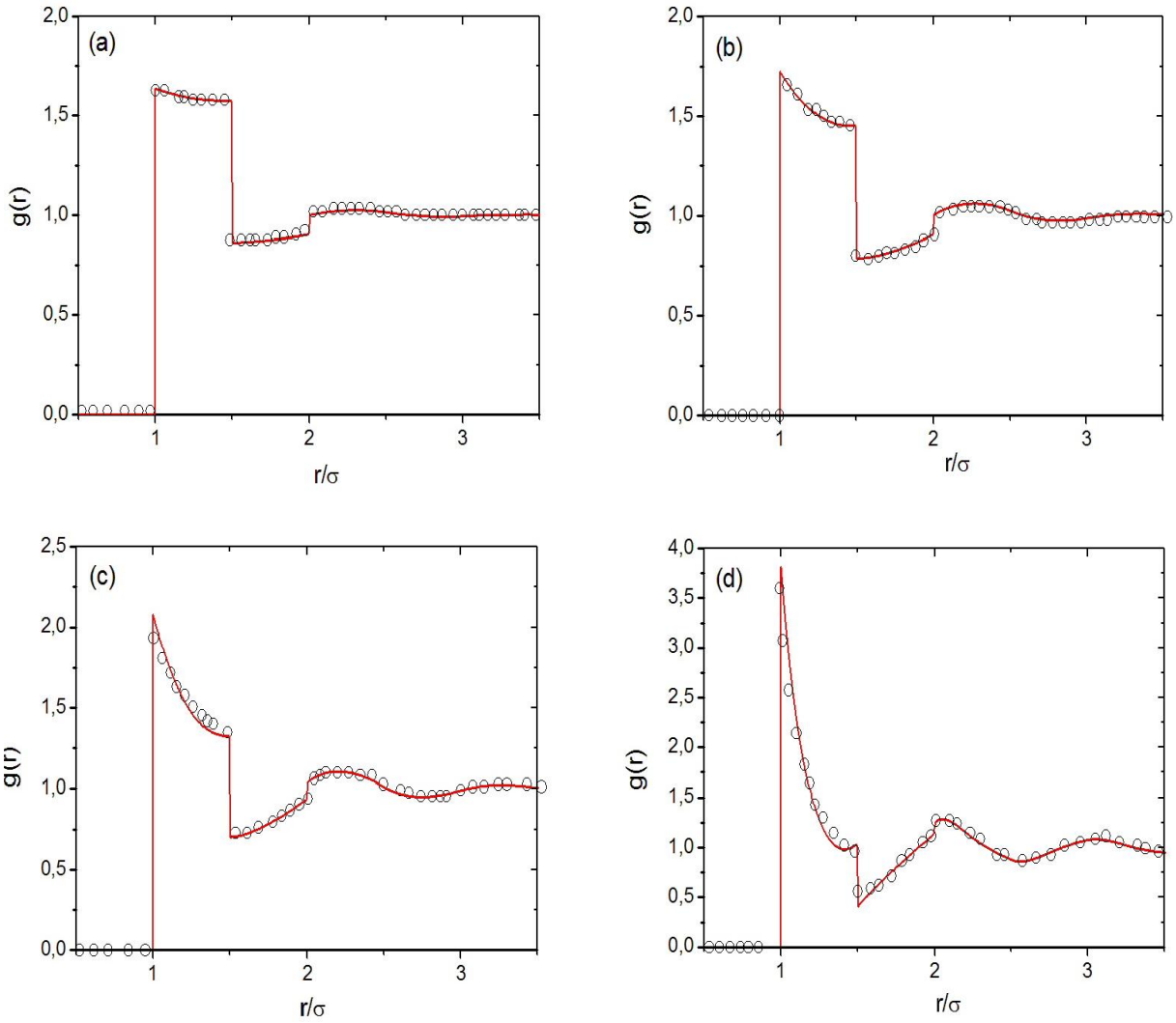


FIG. 4.3.3 – Fonctions de corrélation de paire pour le système (1) obtenues à partir de la méthode des équations intégrales (lignes continues) et données de simulations de MC (symboles) [150, 151] pour l'isotherme $T^* = 2$ et les densités (a) ρ=0,1 ; (b) ρ=0,3 ; (c) ρ=0,5 et (d) ρ=0,8 respectivement.

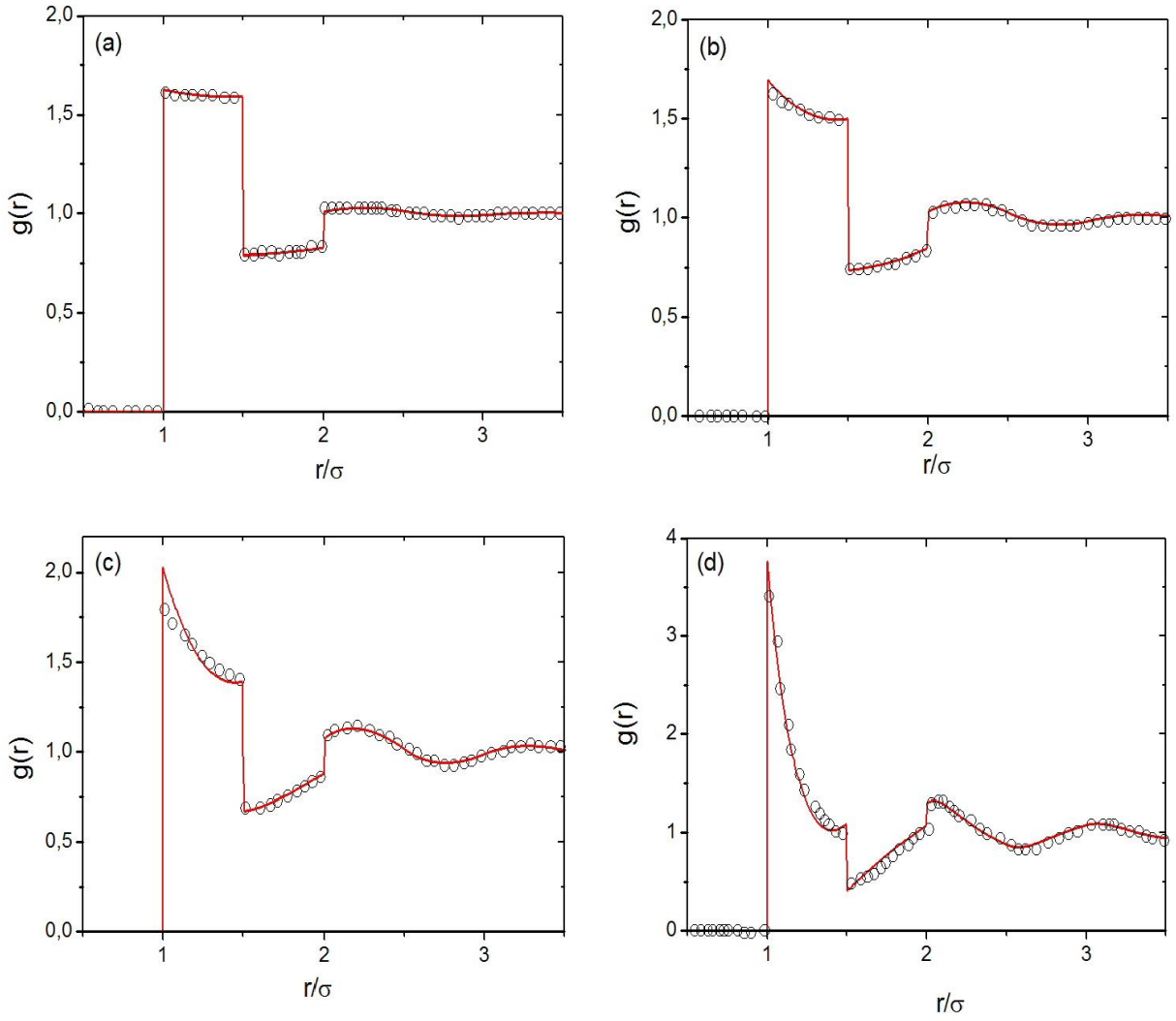


FIG. 4.3.4 – Même légende que la figure 4.3.3 pour le système (2).

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons en premier lieu à la fonction de corrélation de paire $g(r)$ pour les systèmes (1), (2) et (3). Les deux premiers systèmes diffèrent uniquement par la taille de la barrière, $\epsilon_2 = 0,2$ dans le premier cas et ϵ_2= 0,4 dans le deuxième cas. Les figures 4.3.3 et 4.3.4 montrent que la structure obtenue par les équations intégrales pour ces deux systèmes sont en accord avec les données de simulation pour tout le domaine de densités. En comparant les systèmes (1) et (2), nous constatons que, lorsque la barrière devient grande, l'accord entre les données de la simulation et la théorie se détériore légèrement entre $\lambda_1\sigma$ et $\lambda_2\sigma$. Les valeurs aux discontinuités à fortes densités pour le système (2) s'écartent des données de la simulation.

Sur la figure 4.3.5, nous montrons les fonctions de corrélation de paire pour le système (3) constitué d'un puits carré supplémentaire après la barrière. De façon générale, les résultats sont proches des données de simulation. Cependant, les valeurs de contact

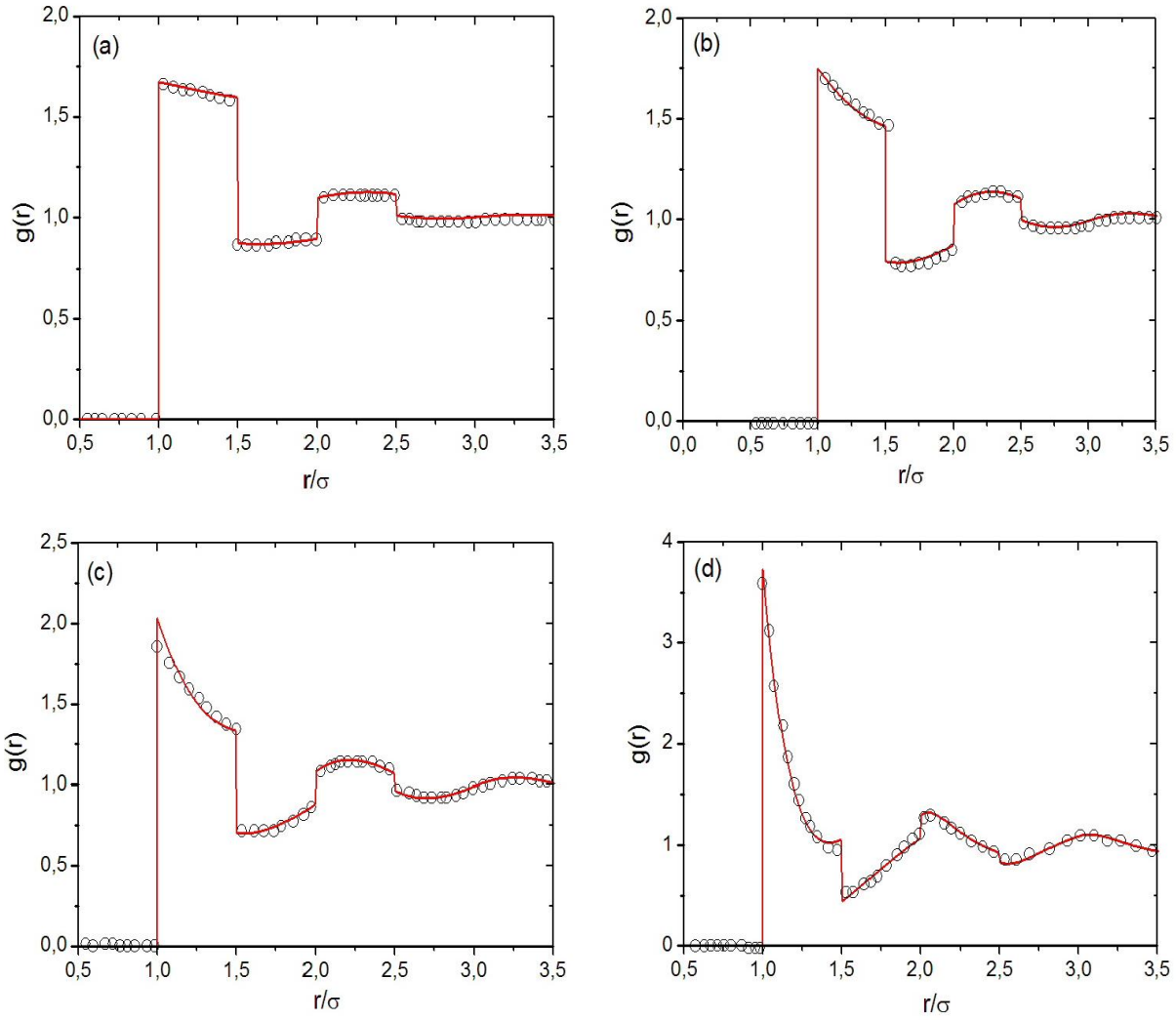


FIG. 4.3.5 – Même légende que la figure 4.3.3 pour le système (3).

sont moins bien reproduites par rapport à la simulation et particulièrement les valeurs principales de contact à fortes densités. Nos résultats montrent que les hauteurs relatives des barrières et des puits, ainsi que le nombre de discontinuités ont une influence sur la qualité des résultats. Le système (3) étant un potentiel avec une discontinuité de plus, nous pouvons penser qu'augmenter le nombre de ces discontinuités diminuera la précision des résultats.

Contrairement au cas de fluide de SW, là où seulement trois valeurs de contact permettent d'obtenir les grandeurs thermodynamiques, le fluide de puits carré suivi d'une barrière répulsive dépend de cinq ou sept valeurs qui doivent être trouvées exactement pour maintenir un bon accord entre la théorie et la simulation. Nous voyons que la valeur principale de contact augmente avec la densité par rapport aux données de simulation. Les pressions obtenues pour les systèmes (1), (2) et (3) sont montrées sur la figure 4.3.6.

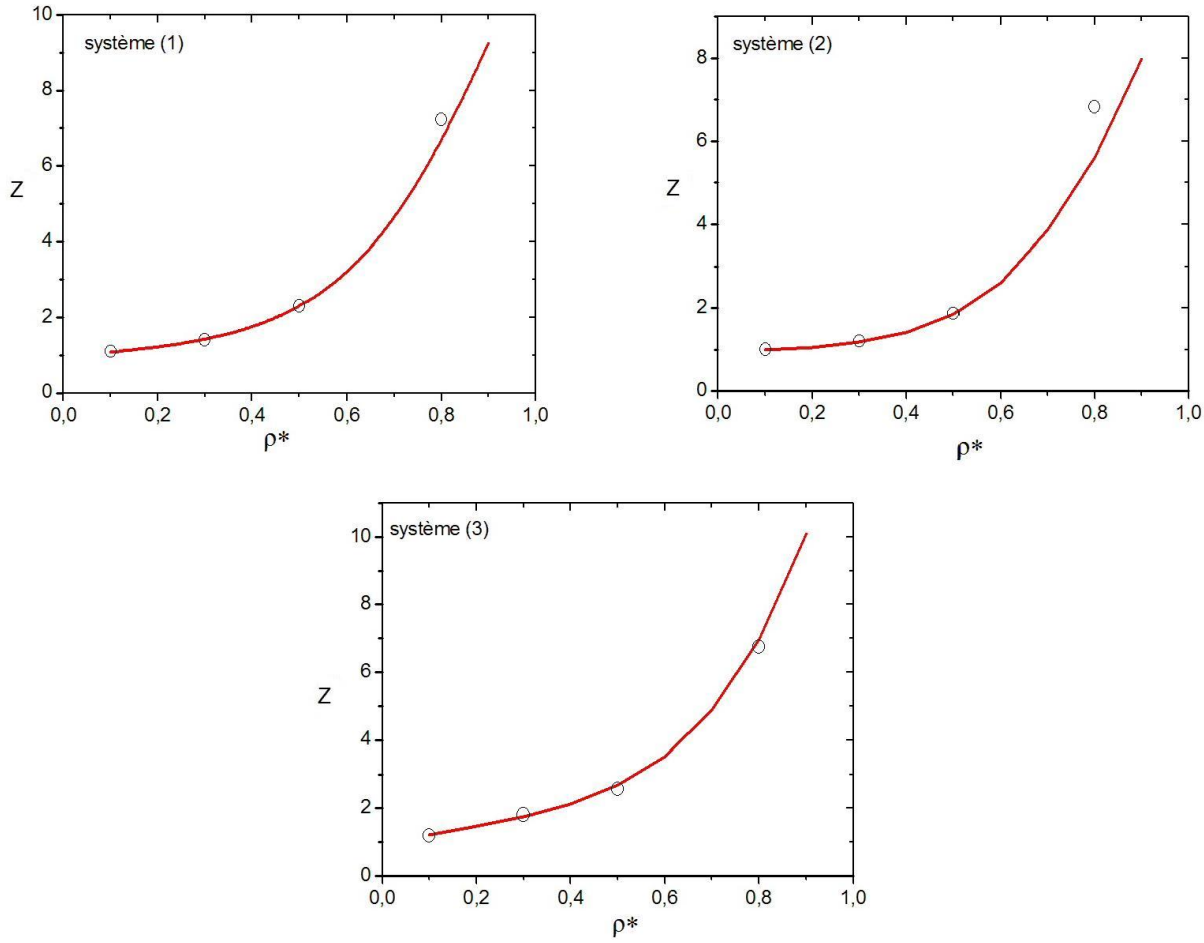


FIG. 4.3.6 – Facteur de compressibilité calculé à partir de la méthode des équations intégrales (lignes continues) et données de simulation de MC (cercles) [134] pour les systèmes (1), (2), et (3) à la température $T^* = 2$.

Elles sont bien prédites pour les systèmes (1) et (3) mais sont en moins bon accord pour le système (2), particulièrement à forte densité. Finalement, dans la zone de pression où la cœxistence de phase liquide-vapeur est attendue ($\rho^* < 0,6$), la pression est très bien prédite.

4.3.3 Diagrammes de coexistence liquide-vapeur

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1, la ligne spinodale est obtenue à partir des maximum et des minimum de la pression pour chaque isotherme, c'est-à-dire lorsque $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} = 0\right)_T$. Nous pouvons donc obtenir la ligne spinodale avec une bonne précision, la pression étant elle même calculée avec précision. En effet, comme nous l'avons montré ci-dessus, ses valeurs sont bien prédites par notre approche. Les résultats de la figure 4.3.7

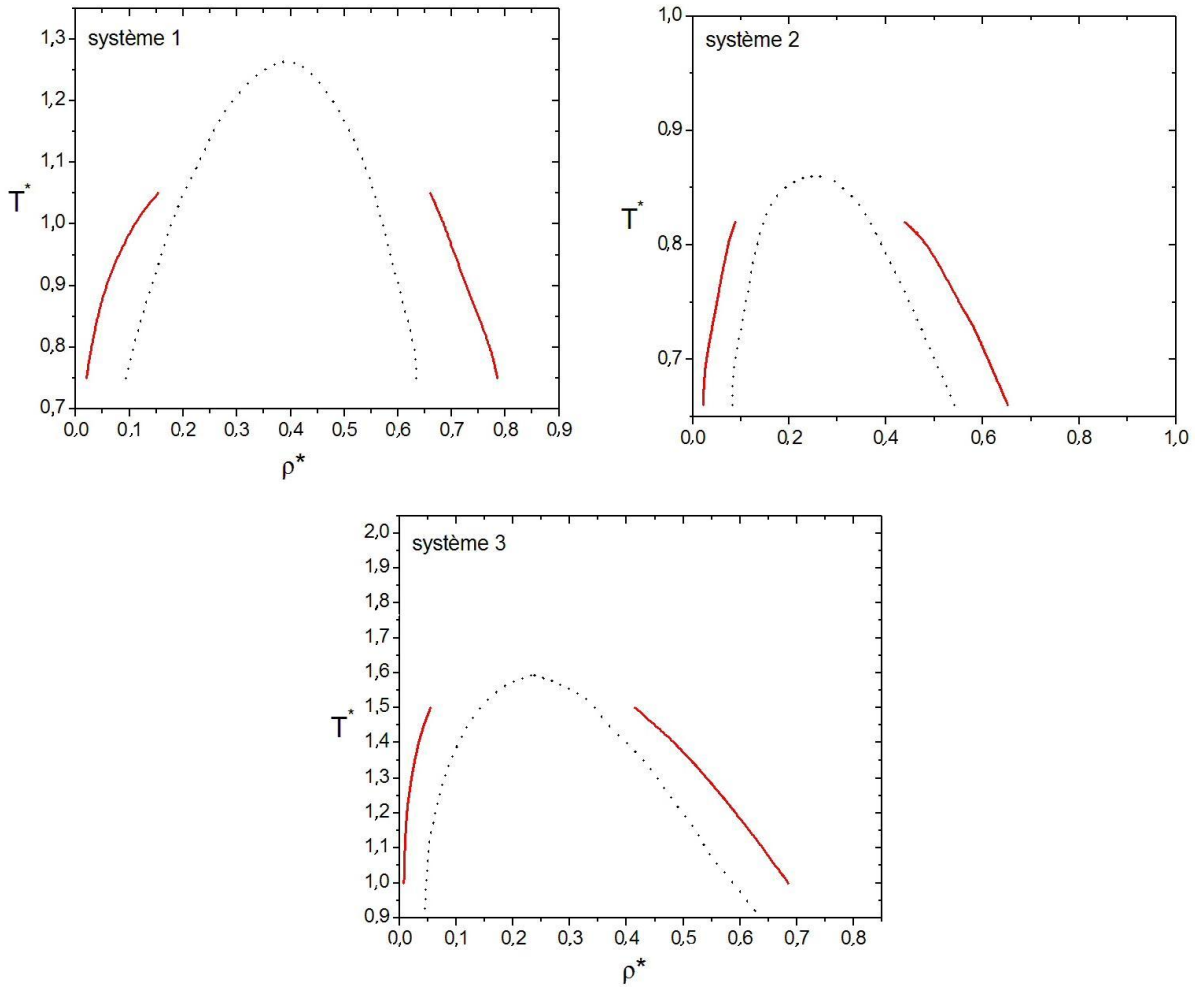


FIG. 4.3.7 – Diagrammes de phases pour les systèmes (1), (2) et (3) obtenus par la méthode des équations intégrales.

montrent les diagrammes liquide-vapeur pour les systèmes (1), (2) et (3). Il apparaît clairement que les binodales et les spinodales sont très sensibles aux paramètres du potentiel d'interaction. Pour le système (1) interagissant avec un potentiel effectif de puits carré suivi d'une barrière répulsive relativement faible, nous constatons que l'emplacement du point critique est légèrement décalé vers les hautes températures et les fortes densités par rapport à celui du potentiel de puits carré correspondant (λ=1,5). Pour le système (2) qui difère du système (1) par la hauteur de la barrière, une diminution importante de la température critique se produit. Elle passe de T_c^*=1,218 à T_c^*=0,87. Enfin, pour le système (3), nous constatons que l'introduction du deuxième puits attractif entraîne aussi un changement importante de la température critique par rapport au système (1) qui augmente cette fois-ci de T_c^*=1,218 à T_c^*=1,575. En revanche, la densité critique est relativement peu modifiée.

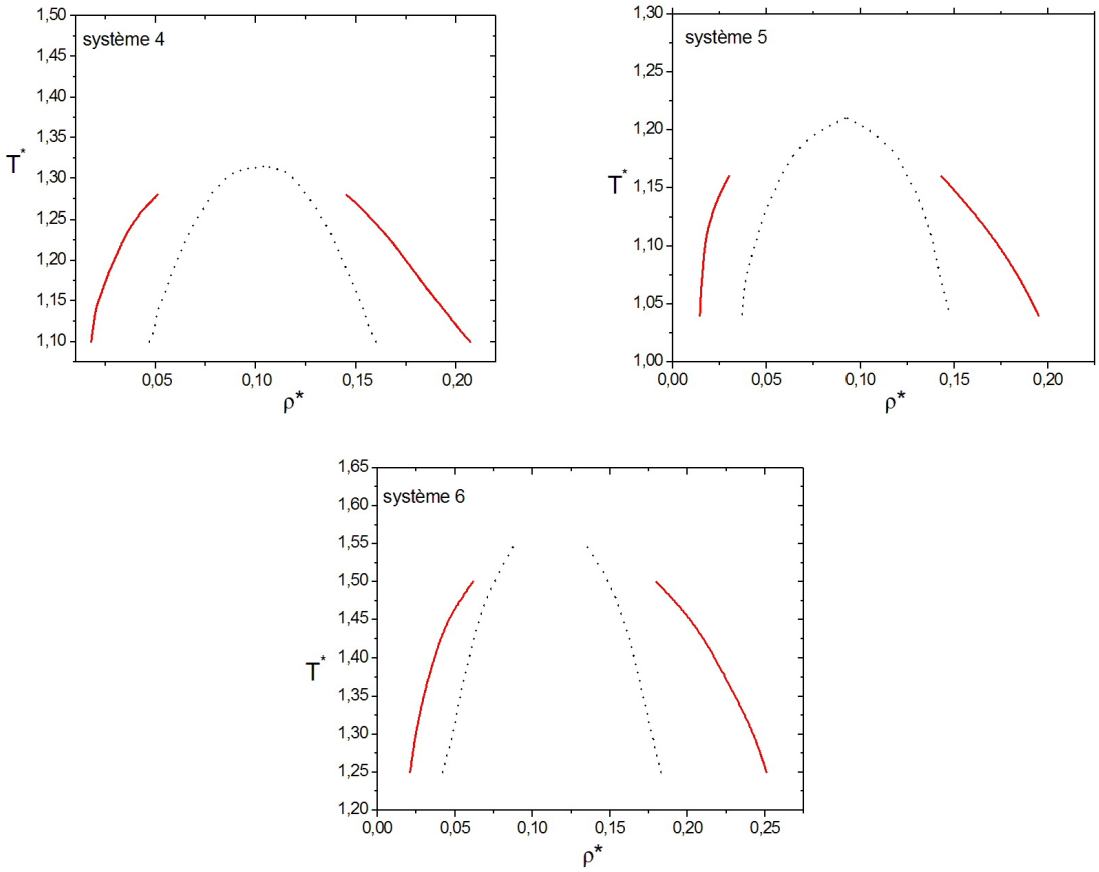


FIG. 4.3.8 – Diagrammes de phases pour les systèmes (4), (5) et (6) obtenus par la méthode des équations intégrales.

La figure 4.3.9 montre les diagrammes de phases des systèmes (4), (5) et (6) obtenus par la méthode des équations intégrales. Ces systèmes ont été étudiés par simulation de dynamique moléculaire par la groupe Stanley [30] et ont la caractéristique de produire une transition liquide-liquide. La méthode des équations intégrales utilisée ici permet de trouver les courbes de coexistence liquide-vapeur et un premier point critique à basse densité. La figure 4.3.9 montre les diagrammes (P, ρ^*) pour les systèmes (4), (5) et (6) où la variation de la pression en fonction de la densité est tracée pour les isothermes inférieures à l'isotherme critique (point critique C_1). Les pressions obtenues par la méthode des équations intégrales sont en bon accord avec les résultats de simulation de dynamique moléculaire obtenus par le groupe de Stanley [30] dans toute la zone de coexistence entre la vapeur et le liquide de basse densité ($0 < \rho^* < 0{,}2$). Les coordonnées des points critiques reportées dans le tableau (4.3) sont en excellent accord avec celles obtenues par Stanley [30]. Par contre, nous observons l'absence du deuxième point critique et de la transition liquide-liquide.

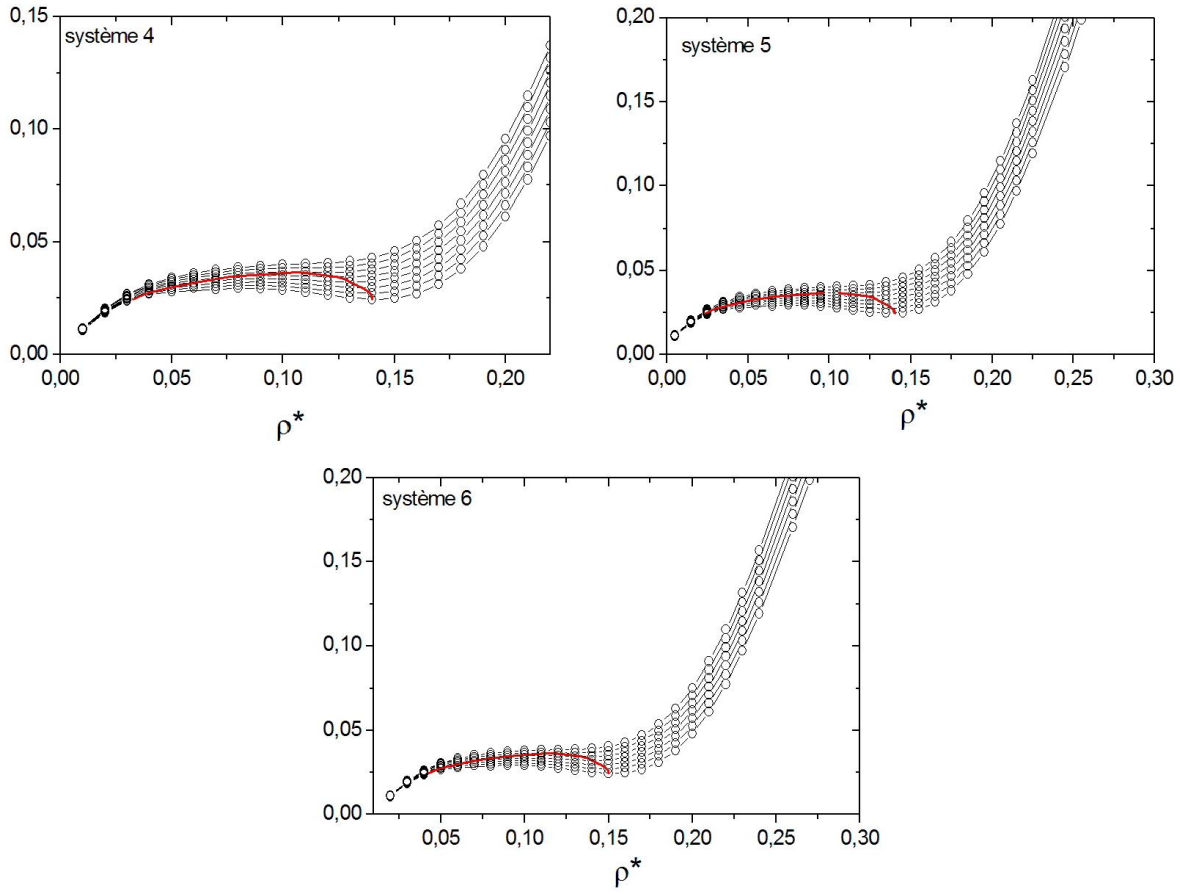


FIG. 4.3.9 – Diagrammes de phases en coordonnées (P, ρ^*) pour les systèmes (4), (5) et (6) obtenus par la méthode des équations intégrales.

Dans la zone de coexistence entre le liquide de basse densité (LDL) et le liquide de haute densité (HDL), c'est-à-dire pour des densités ρ^*>0,2, les isothermes au-dessous de l'isotherme critique sont à très basse température pour les trois systèmes. Dans ce cas, la résolution numérique des équations intégrales ne converge pas. Il n'est donc pas possible de trouver une cœxistence de phases HDL-LDL pour ces trois systèmes. L'une des raisons les plus probables de cet échec est que la barrière de potentiel correspondant à l'épaulement possède une hauteur ϵ_1 trop importante. En effet, dans cette zone de températures, la fonction de Mayer $f(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1$ prend des valeurs inférieures à -0,99 au niveau de l'épaulement, donc très proches de -1, valeur correspondant à la barrière infinie des sphères dures. Tout se passe donc comme si la méthode des équations intégrales traitait un potentiel SW avec un diamètre de sphères dures $\lambda_1\sigma$ et rencontre une phase solide pour ρ^*>0,2. Comme précisé par le groupe de Stanley [30], cette situation se produit aussi en simulation, mais pour des barrières plus hautes que $|\epsilon_1| = 4$.

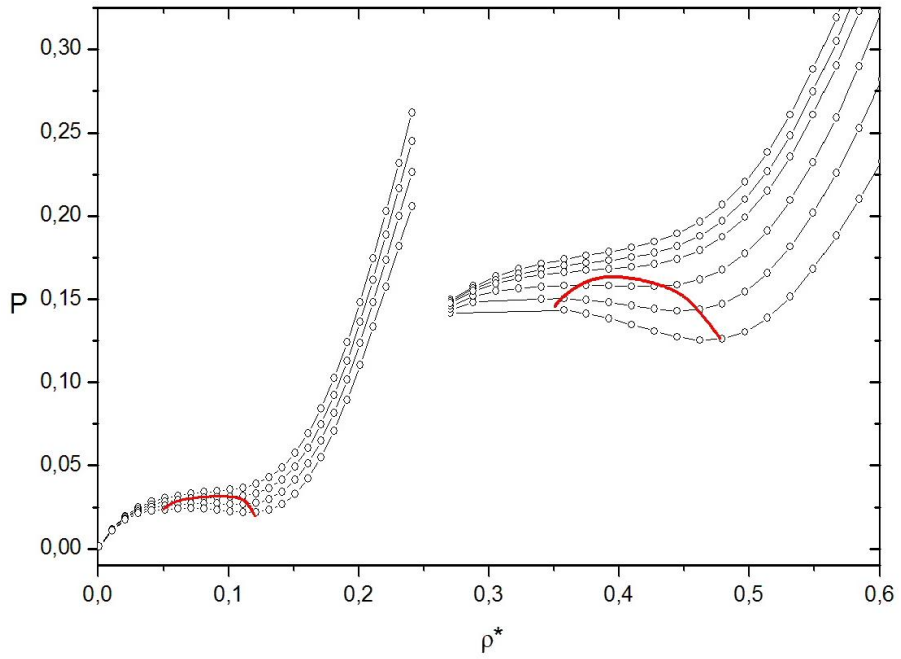


FIG. 4.3.10 – Diagrammes de phases en coordonnées (P, ρ^*) pour le système (4^*) obtenu par la méthode des équations intégrales.

	EI				DM			
Système	$T^*_{C_1}$	$\rho^*_{C_1}$	$T^*_{C_2}$	$\rho^*_{C_2}$	$T^*_{C_1}$	$\rho^*_{C_1}$	$T^*_{C_2}$	$\rho^*_{C_2}$
(1)	1,262	0,406	-	-	-	-	-	-
(2)	0,865	0,315	-	-	-	-	-	-
(3)	1,575	0,238	-	-	-	-	-	-
(4)	1,31	0,10	-	-	1,30	0,11	0,58	0,33
(4^*)	0,86	0,08	0,46	0,41	-	-	-	-
(5)	1,21	0,09	-	-	1,24	0,09	0,69	0,28
(6)	1,56	0,11	-	-	1,54	0,12	0,70	0,33

TAB. 4.3 – Coordonnées du point critique pour les systèmes étudiés dans ce travail.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons réalisé un calcul avec le potentiel du système (4), dans lequel la barrière de potentiel a été abaissée à une valeur ϵ_1=-0,1 au lieu de -2,0. La forme du potentiel reste qualitativement la même mais, cette fois-ci, une convergence peut-être obtenue comme le montre la figure 4.3.10. La variation non monotone de la pression permet d'en déduire une spinodale et donc un deuxième point critique. La température et la densité critique de la coexistence HDL-LDL sont respectivement $T^*_{C_2}$=0,46

et $\rho^*_{C_2}$=0,41. Notons que la modification de la barrière à également un effet sur le point critique C_1 avec $T^*_{C_1}$=0,86 et $\rho^*_{C_1}$=0,08. Il est intéressant de constater que les positions des points critiques pour le système (4) modifié ne sont que légèrement différentes de ceux obtenus par simulation pour le potentiel initial, ce qui montre que c'est la forme générale du potentiel, avec deux longueurs d'interaction caractéristiques distinctes qui conduit à l'existence des deux points critiques, et non les détails du potentiel.

4.4 Potentiels dépendant de la densité : liquides métalliques

4.4.1 Motivations

Dans cette section, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et aux grandeurs thermodynamiques des liquides métalliques. La méthode des équations intégrales utilisée dans ce travail nécessitant l'utilisation de potentiels de paire, la modélisation des interactions de ce type de systèmes à été réalisée par la méthode des pseudopotentiels. Dans cette approche, on considère un champ de force effectif entre les ions mobiles atténué par un gaz d'électrons, ce qui rend les interactions effectives entre une paire d'ions dépendantes de la densité.

Le fait que ce potentiel dépende de la densité nous amène à poser la question de la validité de notre approche pour ce type d'interactions, d'autant que la dépendance en densité n'est pas exclusive des liquides méttaliques et est souvent nécessaire pour prendre en compte la complexité de certains fluides et pour palier le problème de la transférabilité [152–154]. Comme nous le verrons dans le paragraphe qui suit, la description des grandeurs thermodynamiques fait intervenir les dérivées première et seconde du potentiel par rapport à la densité, ainsi que la dérivée première de la force. Cette situation n'a pas encore été considérée au cours de ce travail et nécessite une adaptation du code des EI pour obtenir ces quantités par dérivation automatique dans le cadre de la différentiation en linéaire tangent. En guise d'application, nous réalisons ici une étude des propriétés structurales et thermodynamiques des métaux liquides polyvalents, à savoir le thallium, le plomb et l'aluminium, au voisinage de leur température de fusion. Nous comparons nos résultats aux résultats de simulation de dynamique moléculaire réalisées par Rachida Albaki et

Jean-François Wax [155] et aux expériences de diffraction des rayons X de Waseda [156], afin de distinguer les erreurs provenant des interactions de celles provenant de la méthode des équations intégrales.

Dans cette section, nous faisons une brève présentation de la théorie des pseudopotentiels au second ordre des perturbations pour décrire les interactions effectives entre les ions et les grandeurs thermodynamiques qui en découlent. Cette théorie a été décrite, entre autres, dans les références [157, 158] et a fait l'objet de nombreuses études dans notre laboratoire. Nous indiquerons ensuite les adaptations techniques du code en linéaire tangent qui sont nécessaires à la prise en compte des dérivées du potentiels par rapport à la densité. Après la présentation des résultats du thallium, du plomb et de l'aluminuim liquide au voisinage de leur point de fusion, nous discuterons la capacité de la méthode des équations intégrales à décrire des systèmes métalliques et, plus généralement, les systèmes dont les interactions dépendent de la densité.

4.4.2 Energie des métaux

L'énergie potentielle d'un métal liquide dans le formalisme des pseudopotentiels est donnée par la relation

$$E_p = U_0(\rho) + U(r, \rho). \tag{4.4.1}$$

Le terme $U_0(\rho)$ correspond à l'énergie qui ne dépend que de la densité ρ et s'exprime par la relation suivante

$$U_0(\rho) = E_{eg} + E_1 + E_2, \tag{4.4.2}$$

où E_{eg} représente l'énergie du gaz d'électrons à l'état fondamental calculée à l'aide de la formule de Nozière-Pines :

$$E_{eg} = \frac{Z}{2}\left[\frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,031\ln(r_s) - 0,115\right], \tag{4.4.3}$$

r_s étant le rayon de la sphère électronique. E_1 est un terme qui correspond au réarrangement de diverses contributions énergétiques pour le vecteur d'onde nul :

$$E_1 = \frac{2\pi N Z^2}{V}\left[\frac{\gamma_0}{k_F^2} - \frac{\pi}{4k_F}\right] \tag{4.4.4}$$

et

$$E_2 = -\frac{Z^2}{\pi}\int_0^\infty F_N(q)dq, \tag{4.4.5}$$

où $F_N(q)$ représente la caractéristique énergie-nombre d'onde normalisée qui s'exprime en fonction du facteur de forme $\omega(q)$, de la fonction diélectrique $\epsilon(q)$ et de la correction de champ local $G(q)$,

$$F_N(q) = \left[\frac{q^2V}{4\pi ZN}\right]^2 |\omega(q)|^2 \left(1-\frac{1}{\epsilon(q)}\right)\left(1-\frac{1}{G(q)}\right). \tag{4.4.6}$$

Le terme $U(r,\rho)$ est l'énergie potentielle qui dépend de la structure. Ce dernier terme, appelé également énergie de configuration, s'exprime par une somme de potentiels de paires $u(r,\rho)$ et peut être calculé directement à partir de la fonction de corrélation de paire $g(r)$

$$U(r,\rho) = \frac{\rho}{2}\int u(r,\rho)g(r)d\mathbf{r}. \tag{4.4.7}$$

Cette expression est identique à l'équation (1.4.5) du chapitre 1 pour les modèles que nous avons utilisés précédemment. L'allure du potentiel interionique $u(r,\rho)$ issu de la théorie des pseudopotentiels pour le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [159, 160] est montrée sur la figure 4.4.1 pour le thallium, le plomb et l'aluminium. Ce pseudopotentiel, construit pour les métaux solides, peut être utilisé sans modification de ses paramètres pour décrire l'état liquide dans le cas des alcalins et des alcalino-terreux. On y voit une partie répulsive à courte distance qui est cependant plus molle que celle des potentiels que nous avons déjà étudiés précédemment, suivie d'une partie oscillante à longue distance qui est une caractéristique spécifique des liquides métalliques produite par une singularité de la fonction diélectrique.

En ce qui concerne les grandeurs thermodynamiques, la pression et la compressibilité isotherme prennent des formes différentes de celles trouvées pour un potentiel indépendant de la densité. L'équation de pression (1.4.11) devient

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{\partial U_0(\rho)}{\partial \rho} + P_{i-i} \tag{4.4.8}$$

avec

$$P_{i-i} = P'_{i-i} + P''_{i-i}$$

où

$$P_{i-i}^{'} = -\frac{2\pi\rho^2}{3}\int \frac{\partial u\left(r,\rho\right)}{\partial r} g\left(r,\rho\right) r^3 dr \tag{4.4.9}$$

et

$$P_{i-i}^{''} = 2\pi\rho^3 \int \frac{\partial u\left(r,\rho\right)}{\partial \rho} g\left(r,\rho\right) r^2 dr. \tag{4.4.10}$$

La compressibilité isotherme se déduit de la pression à l'aide de la relation (1.4.12) proposée dans le chapitre 1. On obtient

$$\frac{1}{\chi_T} = \rho k_B T + 2\rho^2 \frac{\partial U_0\left(\rho\right)}{\partial \rho} + \rho^3 \frac{\partial^2 U_0\left(\rho\right)}{\partial \rho^2} + B_{i-i} \tag{4.4.11}$$

avec

$$B_{i-i} = 2P_{i-i}^{'} + 3P_{i-i}^{''} + \sum_{p=1}^{4} B_p, \tag{4.4.12}$$

où

$$\begin{aligned}
B_1 &= -\frac{2\pi\rho^3}{3}\int \frac{\partial^2 u\left(r,\rho\right)}{\partial r \partial \rho} g\left(r,\rho\right) r^3 dr \\
B_2 &= 2\pi\rho^4 \int \frac{\partial^2 u\left(r,\rho\right)}{\partial \rho^2} g\left(r,\rho\right) r^2 dr \\
B_3 &= -\frac{2\pi\rho^3}{3}\int \frac{\partial g\left(r,\rho\right)}{\partial \rho}\frac{\partial u\left(r,\rho\right)}{\partial r} r^3 dr \\
B_4 &= 2\pi\rho^4 \int \frac{\partial g\left(r,\rho\right)}{\partial \rho}\frac{\partial u\left(r,\rho\right)}{\partial \rho} r^2 dr.
\end{aligned} \tag{4.4.13}$$

Ces équations, établies dans le cas de potentiels d'interaction de paire dépendant de la densité, sont plus complexes que celles qui ont déjà été utilisées dans cette thèse pour des potentiels indépendants de la densité. Toutefois, dans la limite où le potentiel ne dépend pas de la densité, ces expressions se réduisent à celles obtenues au chapitre 1. Un certain nombre de travaux [161] ont montré que le terme $P_{i-i}^{''}$ donné par la relation (4.4.10) est toujours négligeable. Nous sommes alors conduits à simplifier l'équation donnant la pression qui se réduit à

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{\partial U_0\left(\rho\right)}{\partial \rho} + P_{i-i}^{'}. \tag{4.4.14}$$

L'inverse de la compressibilité qui en est déduite prend la forme

$$\frac{1}{\chi_T} = \rho k_B T + 2\rho^2 \frac{\partial U_0\left(\rho\right)}{\partial \rho} + \rho^3 \frac{\partial^2 U_0\left(\rho\right)}{\partial \rho^2} + 2P_{i-i}^{'} + B_1 + B_3. \tag{4.4.15}$$

Les dérivées du potentiel et de la force $\left(r\frac{\partial u}{\partial r}\right)$ par rapport à la densité apparaissent dans la pression et la compressibilité isotherme. Elles doivent être calculées par la méthode linéaire tangent.

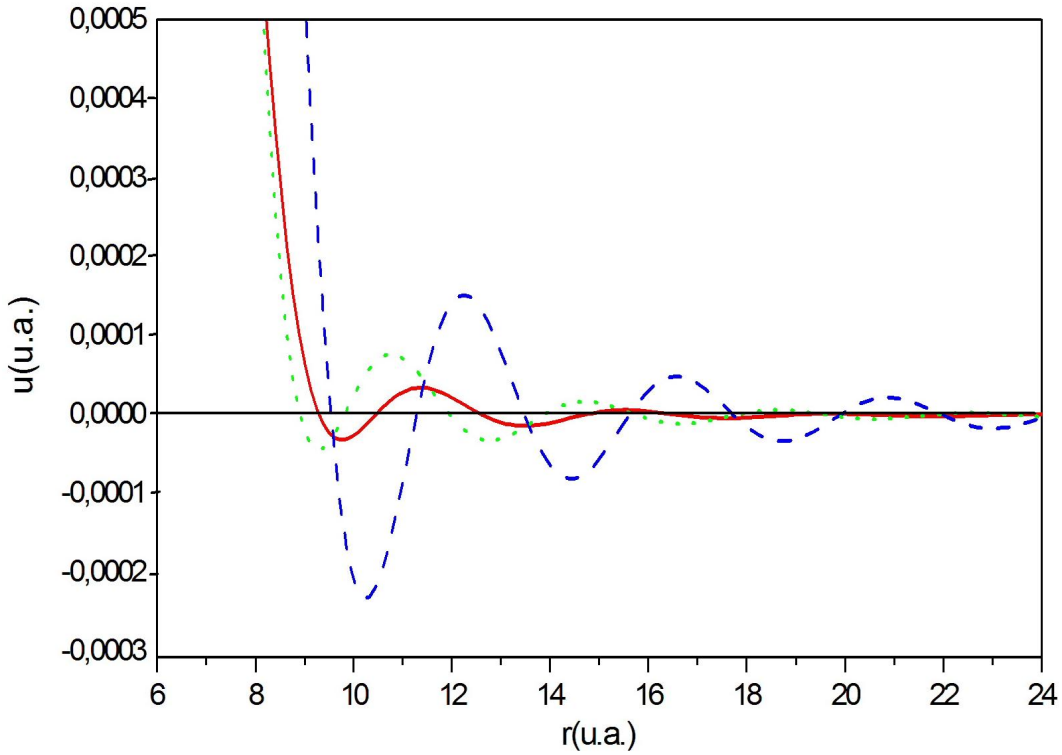


FIG. 4.4.1 – Potentiels interioniques de paire de Fiolhais *et al.* [159, 160] pour le thallium (ligne continue rouge), le plomb (ligne en pointillés verte) et l'aluminium (ligne en tirets bleue) au voisinage de leur température de fusion.

La procédure de calcul est la suivante. Le potentiel et sa dérivée par rapport à la distance de séparation $r\frac{\partial u}{\partial r}$ (programme developpé précédemment au laboratoire [53, 162]) sont dérivés une première fois de façon indépendante par rapport à la densité. La procédure FORTRAN résultante fournit le potentiel $u(r)$, sa dérivée par rapport à la densité $\frac{\partial u}{\partial \rho}$, sa dérivée spatiale $\frac{\partial u}{\partial r}$ et la dérivée seconde $\frac{\partial^2 u}{\partial r \partial \rho}$. Elles sont intégrées au code des équations intégrales utilisée précédemment. En définitive, la dérivation du code des équations intégrales fournira, entre autres, la dérivée seconde du potentiel par rapport à la densité. De cette manière, la pression et la compressibilité isotherme données par les expressions (4.4.14) et (4.4.15) pourront être calculées complètement en tangent linéaire. Nous utiliserons la relation de fermeture de Martynov et Sarkisov (MS) définie par la relation (2.2.27), qui est équivalent à l'équation de Sarkisov quand $\gamma^*(r) = \gamma(r)$ (pas de renormalisation) et la relation de fermeture de Vompe et Martynov (VM) donnée par la relation (2.2.29)

qui dépend d'un paramètre ajustable A, dont la valeur est fixée pour garantir le cohérence thermodynamique. Les premières tentatives avec l'équation de Sarkisov utilisée dans les chapitres précédents se sont avérées infructueuses, c'est pourquoi nous avons utilisé les deux relations de fermetures mentionnées ci-dessus. Les valeurs du paramètre A que nous avons trouvées révèlent en effet que l'on est loin de $A = \frac{1}{2}$ et $F(r, \rho) = \rho$) correspondant à l'équation de Sarkisov comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant. L'équation de VM nécessite l'optimisation du paramètre A, contrairement à l'équation de MS et à l'équation de Sarkisov qui s'obtiennent avec $A = 1/2$. En toute rigueur il faudrait rajouter dans l'équation de la compressibilité isotherme un terme qui fait intervenir $\frac{\partial A}{\partial \rho}$. Comme nous l'avons dit au chapitre 2, ce terme est négligeable dans le cas qui nous occupe ici.

Pour la méthode des équations intégrales, l'équation OZ est résolue numériquement avec les paramètres Δr=0,025 σ et $N = 1024$. Cela fixe automatiquement l'extention spatiale R_{max} =25,6 σ. Le nombre d'équations traitées par la méthode NR est $M = 60$.

4.4.3 Propriétés structurales et thermodynamiques

Pour chaque élément, nous avons utilisé les potentiels interioniques construits dans le paragraphe précédent et les forces correspondantes pour étudier la structure et les grandeurs thermodynamiques au voisinage de leur point de fusion à l'aide de la méthode des équations intégrales. Dans ce paragraphe, les propriétés examinées seront comparées aux résultats expérimentaux et de dynamique moléculaire (DM).

La figure 4.4.2 montre les fonctions de corrélation de paire $g(r)$ obtenues par la méthode des équations intégrales comparées aux données expérimentales de Waseda [156] et aux résultats de simulation de DM. En comparant tout d'abord les courbes de DM avec l'expérience, nous constatons un bon accord pour le thallium et le plomb. Le pseudopotentiel de Fiolhais *et al.* [159, 160] permet donc une bonne description du Tl et du Pb liquide au voisinage du point de fusion. En revanche, une sur-estimation de la hauteur du premier pic ainsi qu'un petit décalage du deuxième et du troisième pics sont visibles pour l'aluminium. Nous pouvons supposer que le pseudopotentiel de Fiolhais sur-estime la température de fusion de cet élément [139]. Une estimation du point de fusion du potentiel de Fiolhais pour Al donne $T_F = 1530$K, une valeur qui sur-estime largement la valeur expérimentale $T_f = 931$. Toutefois, mentionnons que les mêmes problèmes existent

avec d'autres pseudopotentiels [145, 163] pour Al, indiquant une difficulté à construire un potentiel interionique qui reproduise correctement la température de fusion pour cet élément.

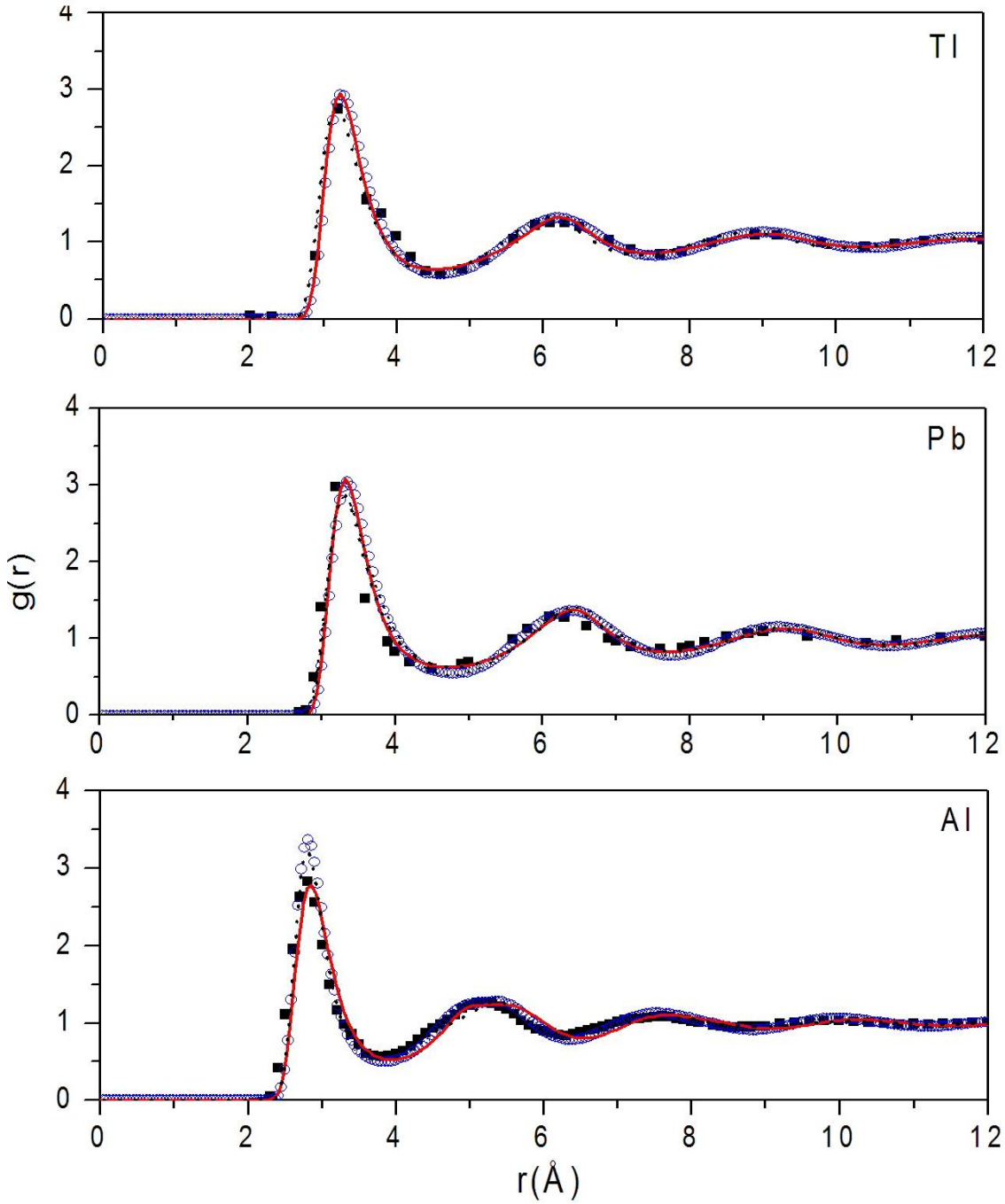


FIG. 4.4.2 – Fonction de corrélation de paire $g(r)$ pour le thallium à $T = 577$ K, le plomb à $T = 650$ K et l'aluminium à $T = 931$ K. Les carrés représentent les résultats expérimentaux [156]. Les cercles correspondent aux résultats de simulation DM [155]. Les lignes continues rouges correspondent aux résultats de la fermeture de VM et les lignes en pointillés noires correspondent aux résultats de la fermeture de MS.

La comparaison des équations intégrales avec la simulation permet de juger de leur qualité. La fermeture VM conduit à des courbes de $g(r)$ très proches de la DM pour Tl et Pb. En revanche, pour Al, le premier pic est sous-estimé. La fermeture MS décrit moins bien Tl et Pb que VM, mais c'est l'inverse pour Al. Dans ce dernier cas, il est normal que MS, qui est une extention de PY, donne de meilleurs résultats puisque le potentiel possède une partie répulsive plus dure. Finalement, l'équation VM dont la cohérence thermodynamique est assurée par un paramètre ajustable est globalement plus performante.

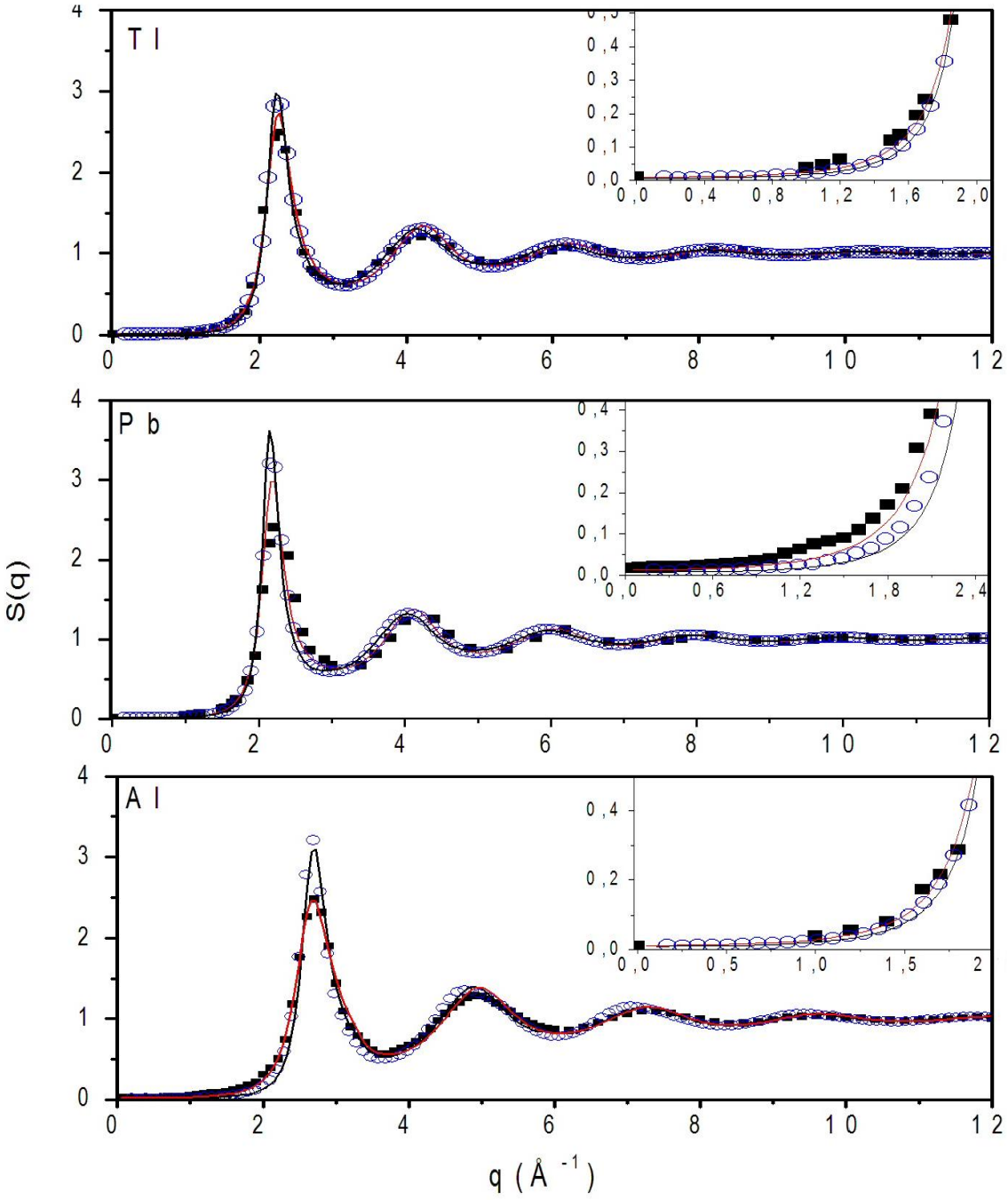


FIG. 4.4.3 – Facteurs de structure $S(q)$. Même légende que pour la figure 4.4.2.

Les facteurs de structure $S(q)$ obtenus par la transformée de Fourier de chacune des fonctions $g(r)$ de la figure 4.4.2 sont présentés sur la figure 4.4.3. Ils confirment les résultats obtenus pour $g(r)$. Examinons la limite du facteur de structure lorsque q tend vers 0. Nous savons qu'en $q = 0$, le facteur de structure est proportionnel à la compressibilté isotherme, soit $S(0) = \rho k_B T \chi_T$, ce qui implique une valeur non nulle de $S(0)$. Les courbes de $S(q)$ obtenues par simulation peuvent être extrapolées jusqu'en $q = 0$ pour estimer les valeurs de la compressibilité isotherme avec un bon degré d'exactitude. Dans le tableau 4.4, nous donnons les valeurs du $S(0)$ obtenues par DM et nous pouvons constater un bon accord entre expérience et simulation, montrant la capacité des potentiels à décrire la compressibilité isotherme du thallium et du plomb liquide. Pour Al, une compressibilité trop faible est obtenue, indiquant une fois de plus la mauvaise qualité du potentiel pour cet élément. Ces valeurs de χ_T simulées sont très importantes pour juger de la qualité des équations intégrales et, en particulier, du formalisme des grandeurs thermodynamiques donné dans le paragraphe précédent.

Comme le montrent les inserts de la figure 4.4.3, les courbes de $S(q)$ obtenues par simulation et par la méthode des équations intégrales de VM sont très proches aux petites valeurs de q. Ceci montre que cette approche est très précise pour décrire les grandeurs thermodynamiques, et particulièrement la compressibilité isotherme montrée dans le tableau 4.4. On constate également que les résultats théoriques sont très proches de la valeur expérimentale, ce qui montre : (i) la qualité du peudopotentiel de Fiolhais *et al.* [159,160] pour décrire les propriétés thermodynamiques de Tl et Pb liquides et (ii) la capacité des équations intégrales à décrire ce type de systèmes de manière générale. Le cas de Al est particulier ici puisque nous avons montré plus haut qu'il ne prédit pas correctement le point de fusion. Le calcul des équation intégrales à $T = 931$K se fait en réalité pour un état surfondu du modèle et la méthode n'est pas bien adaptée dans ce cas. Notons finalement que la fonction bridge de MS predit moins bien les valeurs de $S(0)$ que celle de VM.

La cohérence thermodynamique est imposée par le paramètre A dans la fonction bridge de VM et les valeurs de A optimisées sont très petites, c'est-à-dire que la fonction bridge tend aussi vers une valeur proche de zéro. Quand $B(r) = 0$, nous retrouvons HNC (équation 2.2.15) comme nous l'avons déjà précisé au chapitre 2. Par conséquent, l'équation intégrale HNC semble indiquée pour d'écrire Tl et Pb liquides. En effet, il est bien connu que l'équation intégrale de type HNC est adaptée aux interactions molles

	$\rho(a.u.)$	$T(K)$	A_{MS}	A_{VM}	$S_{IE-MS}(0)$	$S_{IE-VM}(0)$	$S_{exp}(0)$	$S_{DM}(0)$
Tl	0,0049	577	0,5	0,0653	0,013	0,012	0,01	0,012
Pb	0,0046	650	0,5	0,0328	0,011	0,010	0,009	0,008
Al	1	931	0,5	0.12	0,007	0,014		0,010

TAB. 4.4 – Valeurs de facteurs de structure $S(0)$ pour le thallium, le plomb et l'aluminium obtenues à partir de la méthode des équations intégrales de MS et VM comparées au données de simulation [155] et aux résultats expérimentaux [156]. A est le paramètre de la fonction bridge.

telles que le potentiel de Coulomb. La valence élevée, respectivement 3 et 4 pour Tl et Pb, donne un caractère ionique marqué à leurs interactions, donc proche d'un comportement coulombien.

Afin de faire un lien avec la section précédente, tentons de modéliser les potentiels de Tl et Pb avec un potentiel discret ayant une succession de marches et de puits carrés comme indiqué sur la figure 4.4.4. En principe, il faut un grand nombre de discontinuités pour représenter les oscillation de Friedel qui s'amortissent aux grandes distances. Il est intéressant de savoir à partir de combien de discontinuités les résultats du potentiel effectif continu sont retrouvés. Nous utilisons l'équation intégrale de VM avec le même paramètre A.

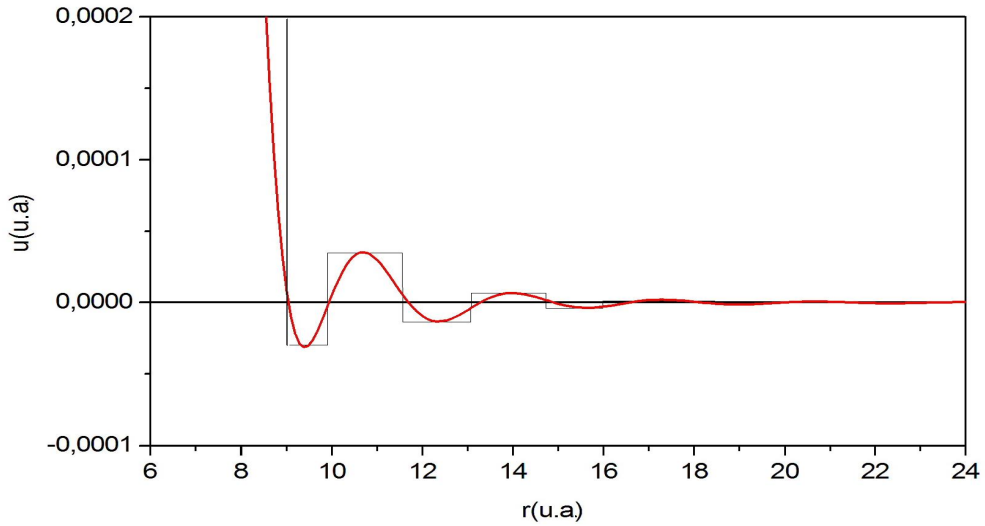


FIG. 4.4.4 – Potentiel de paire interionique de Fiolhais *et al.* pour le thallium (ligne rouge) et potentiel discret (ligne noire) correspondant.

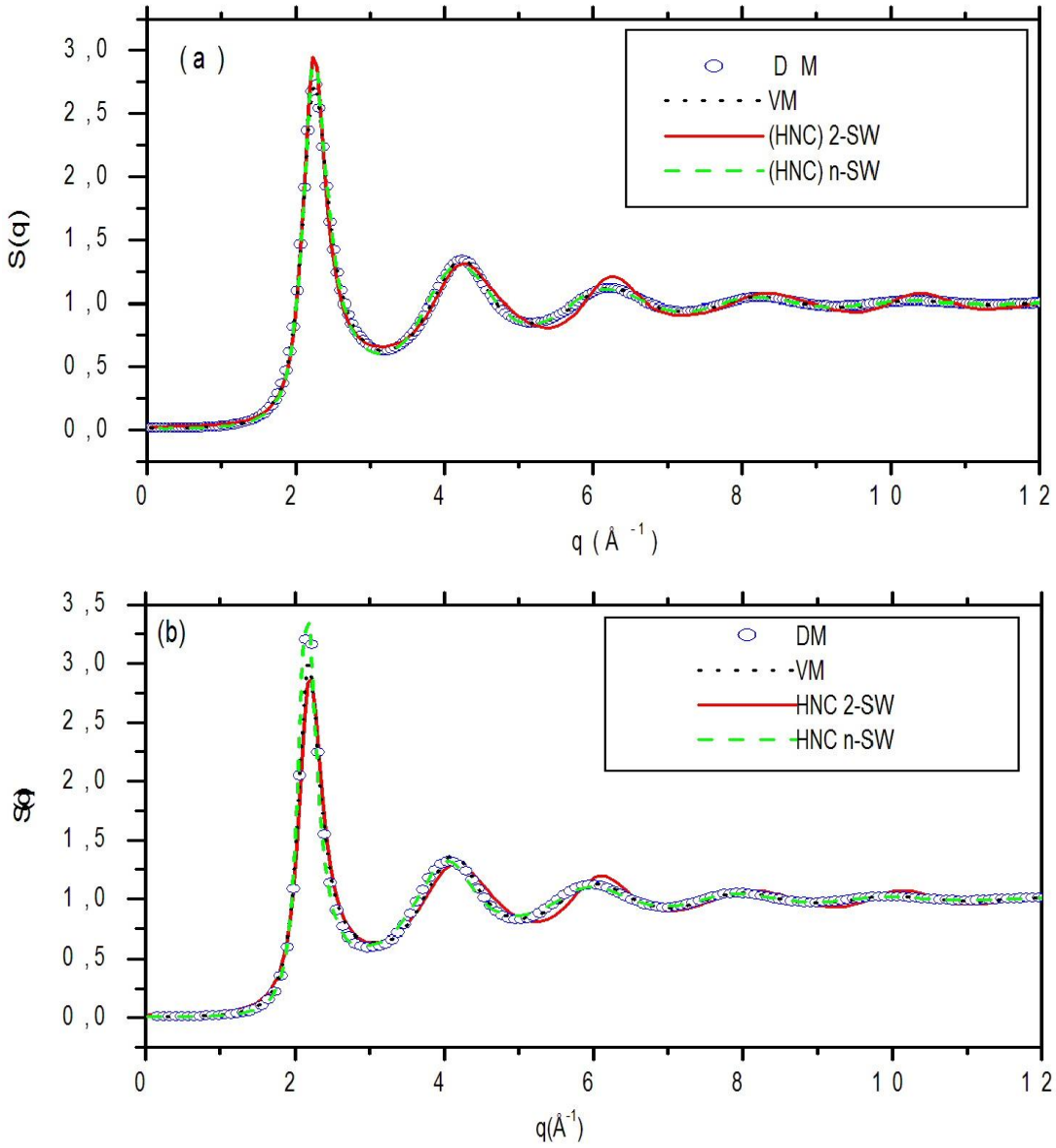


FIG. 4.4.5 – Facteur de structure $S(q)$ pour (a) le thallium à $T = 577$ K et (b) pour le plomb à $T = 650$ K. Les cercles correspondent aux résultats de simulation DM. Les lignes continues rouges correspondent aux résultats de la fermeture HNC avec le potentiel discret ayant deux oscillations et les lignes en tirets vertes correspondent aux potentiels ayant cinq oscillations. Les lignes en pointillés noires correspondent aux résultats de la fermeture de VM.

La figure 4.4.5 montre les facteurs de structure obtenus avec deux potentiels discrets, le premier avec 4 discontinuités et le second avec 7. Dans le premier cas les deux premières oscillations de Friedel sont modelisées et, dans le second, 5 sont prises en compte. Nous voyons que, pour les deux potentiels discrets, l'allure générale de $S(q)$ est bien reproduite. Néanmoins, le potentiel discret avec 2 oscillations reste insufisant pour reproduire les pics successifs de $S(q)$ pour les deux éléments. Le potentiel discret avec 5 oscillations améliore nettement la situation. On peut remarquer encore des différences dans la hauteur du premier pic. Pour un potentiel ayant plus de 5 oscillations, il n'y a plus d'amélioration visible. Cette étude de modélisation montre la capacité des DP à modéliser des potentiels relativement complexes avec facilité et efficacité. Bien entendu, cet exercice s'arrête à la structure et il serait difficile de reproduire les grandeurs thermodynamiques qui doivent inclure le caractère métallique et la dépendance en densité.

4.5 Conclusion et perspectives

L'objectif de chapitre a été de mettre à l'épreuve la démarche développée dans cette thèse sur le potentiel puits carré et quelques potentiels discrets avec un nombre réduit de discontinuités, d'une part, et les potentiels métalliques obtenus dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels, d'autre part. Dans le premier cas, nous avons utilisé la fonction bridge de Sarkisov avec la renormalisation de la fonction de corrélation indirecte initialement développée pour les modèles de type Yukawa, qui ont fait l'objet du chapitre 3. Pour les métaux liquides, nous avons utilisé la fonction bridge de Vompe et Martynov et celle de Martynov et Sarkisov.

Concernant le potentiel puits carré, nous avons examiné l'évolution des propriétés en fonction de la portée des interactions, en considérant trois domaines distincts. Nous avons montré que, pour les portées d'interaction intermédiaires et longues, c'est-à-dire pour $\lambda \geq 1,25$, les résultats obtenus sont globalement en bon accord avec les données de simulation, que ce soit pour la structure, les grandeurs thermodynamiques, les courbes de coexistence liquide-vapeur et la localisation du point critique. Cet accord devient même très bon pour $\lambda \geq 1,5$ et comparable à la méthode SCOZA, réputée pour sa grande capacité à traiter ce type de problèmes. Pour les interactions de courte portée ($\lambda < 1,25$), c'est-à-dire un domaine correspondant aux suspensions colloïdales, nous avons montré

que les équations intégrales donnent une description correcte de la structure pour des températures élevées et de faibles densités. De plus, il est possible de construire une courbe de coexistence liquidevapeur dite métastable jusqu'à des portées d'interactions très courtes correspondant à $\lambda = 1,175$, soit une limite de métastabilité qui est en relativement bon accord avec de récentes simulations de Monte-Carlo [149], et pour laquelle il n'est plus possible de déterminer une binodale.

Nous avons étendu avec succès ce travail à des potentiels discrets possédant un nombre de discontinuités plus grand que le potentiel puits carré. De cette manière, il est possible de traiter des situations plus réalistes ou plus complexes de façon très flexible avec une succession de barrières et de puits. Nous avons montré sur un nombre réduit de potentiels judicieusement choisis que les équations intégrales fournissent une description précise des propriétés structurales et thermodynamiques des systèmes correspondants. Nous avons également constaté que l'inclusion de barrières répulsives et de puits attractifs dans le potentiel favorise des changements importants de l'ordre local et du diagramme de phases et, par conséquent, de l'emplacement du point critique. Nous avons alors entrepris l'étude de potentiels avec un épaulement suivi d'un puits carré, connus pour générer une transition de phase liquide-liquide et possédant de ce fait deux points critiques. Cette étude s'est révélée délicate et il n'a pas été possible de trouver les deux points critiques obtenus par simulation pour ces mêmes potentiels. Néanmoins, en réduisant simplement la hauteur de l'épaulement sans changer la forme du potentiel, la méthode des équations intégrales développée dans ce travail prédit l'existence de deux points critiques. Notons de plus que les positions des points critiques ne sont pas trop éloignées de celles obtenues par simulation pour le potentiel initial. Cette tentative a le grand mérite de montrer que la méthode des équations intégrales telle que nous l'avons mise en œuvre dans ce travail de thèse offre la potentialité d'étudier des systèmes possédant une transition de phase liquide-liquide de façon qualitative et ce sera l'une des perspectives principales de ce travail.

L'implémentation de potentiels dépendant de la densité dans le code des équations intégrales est une étape importante car ils peuvent également conduire à l'existence de deux points critiques [164]. Nous avons mis en œuvre ce type de potentiels dans le cadre de la méthode développée ici au travers de l'étude des liquides métalliques, avec application au thallium, au plomb et à l'aluminium liquides au voisinage du point de fusion. Une très bonne description du facteur de structure et de la compressibilité isotherme a été obtenue

pour Tl et Pb. Pour Al, les résultats sont moins bons, mais il apparaît que la cause proviendrait du potentiel effectif lui-même et de son incapacité à reproduire correctement la température de fusion [139]. Pour le thallium et le plomb, le potentiel effectif interionique peut être remplacé par un potentiel discret avec une succession de marches et de puits modélisant les oscillations de Friedel. Nous avons mis en évidence qu'un potentiel discret avec deux marches et deux puits successifs donne une description très fidèle du facteur de structure. Bien que des résultats intéressants aient été obtenus pour le cas des potentiels métalliques, l'utilisation de potentiels dépendant de la densité pose encore des problèmes techniques. En effet, lorsque la fonction bridge nécessite l'optimisation d'un paramètre de cohérence thermodynamique, sa dérivée par rapport à la densité doit être incluse dans l'écriture de la pression et de la compressibilité isotherme. Nous n'avons pas encore de solution adaptée à son inclusion dans le code différentié en linéaire tangent. Faire tomber ce verrou est nécessaire et représente une perspective intéressante.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons développé une approche permettant le calcul du diagramme de phases liquide-vapeur de différentes catégories de fluides dans le but d'apporter des éléments de réponse concernant la capacité de la méthode des équations intégrales à traiter des situations plus complexes que celle des liquides simples, non seulement dans le type de systèmes abordés, mais aussi dans les phénomènes physiques examinés.

Cette approche, stimulée par le développement d'outils numériques de différentiation automatique de codes, repose sur la méthode des équations intégrales qui fournit les fonctions de corrélation caractérisant la structure du système. Afin de calculer les grandeurs thermodynamiques qui permettent d'obtenir le diagramme de phases, il est nécessaire de dériver ces fonctions de corrélation et ce, avec d'autant plus de précision qu'on s'approche du point critique. La méthode de différentiation automatique en linéaire tangent apporte indéniablement une meilleure efficacité de calcul ainsi qu'une précision accrue aux résultats fournis par rapport aux méthodes traditionnelles de différences finies.

Grâce à ce gain d'efficacité, nous avons pu mettre en œuvre une méthode adaptative qui permet de balayer tous les états stables et métastables de la phase fluide, calculant structure et thermodynamique pour chacun de ces états. Cela nous permet ainsi, par recoupement de toutes ces données, de déterminer la ligne de coexistence liquide-vapeur (ligne binodale) ainsi que la limite de métastabilité du système (ligne spinodale). De cette manière, nous obtenons des données précises et faiblement dispersées, y compris à proximité du point critique dont nous parvenons à déduire les coordonnées par extrapolation.

Bien évidemment, au-delà de l'aspect technique, l'emploi de la méthode des équations intégrales implique le choix de la meilleure relation de fermeture ou, de manière équivalentes, de la meilleure fonction bridge. Cette dernière demeure, encore aujourd'hui, le sujet d'intenses recherches et de nombreuses versions sont disponibles dans la littérature. Pour être judicieux, le choix doit prendre en compte différents facteurs parmi lesquels

nous pouvons citer la cohérence thermodynamique, l'adéquation au type de potentiel et à la zone du diagramme de phases étudiés, la facilité d'implémentation. Notre choix s'est porté sur l'équation de Sarkisov (2.2.28) qui garantit la cohérence thermodynamique avec une bonne précision sur tout le diagramme de phases bien qu'elle ne renferme pas de paramètre ajustable, ce qui la rend plus aisément utilisable que celle de Vompe et Martynov (2.2.29), par exemple. Afin de tenir compte du type d'interactions, nous avons eu recours à la notion très fertile de renormalisation. Selon que le potentiel est continu ou non, elle s'exprime de manière différente dans la relation de fermeture afin de garantir une bonne précision à la démarche. De ce fait, pour les potentiels présentant un cœur de type sphère dure, nous avons modifié l'équation de Sarkisov originale pour prendre en compte les résultats de Lee, et nous avons réécrit la renormalisation selon l'équation (2.2.31).

Avant de nous lancer dans une étude systématique de fluides caractérisés par des potentiels d'interaction plus complexes, nous avons validé notre démarche dans le cas de deux potentiels largement étudiés, l'un continu (celui de Lennard-Jones), l'autre discontinu (celui des sphères dures). Par comparaison de nos résultats avec les nombreuses données de simulations numériques disponibles dans la littérature, nous avons ainsi pu établir l'efficacité technique de notre approche, ainsi que sa précision. Pour ces deux potentiels, nous obtenons en effet des résultats fiables de la structure et des grandeurs thermodynamiques. Pour les sphères dures qui ne présentent pas de phase liquide, la valeur de contact $g(\sigma^+)$ apparaît être une grandeur sensible qui est bien prédite par notre approche. Pour le fluide de Lennard-Jones, nous obtenons une bonne description du diagramme de phases liquide-vapeur et ce, jusque dans la détermination du point critique.

Forts de ces constats positifs, nous avons entrepris une étude plus systématique de différents fluides correspondant à des potentiels plus complexes, donc plus aptes à décrire des systèmes réels et/ou complexes, mais moins étudiés en simulation numérique. Dans le cas des potentiels de type sphère dure plus Yukawa (HCY), nous avons pu appliquer notre approche aux cas de fluides caractérisés par une interaction attractive de portée variable. Nos prédictions sont apparues en très bon accord avec la simulation pour les interactions de portée intermédiaire, mais elles s'en éloignent pour des portées relativement courtes. Néanmoins, nous avons pu reproduire la disparition de la phase liquide pour des potentiels de portées très faible ($\lambda > 6$). Nous avons également obtenu aisément le diagramme de phases pour des valeurs de λ correspondant à de grandes portées des interactions

et inexplorées en simulation jusqu'alors. Ceci nous a permis d'illustrer l'évolution du diagramme de phases du fluide HCY avec la portée du potentiel. Par ailleurs, dans le cas de potentiels comportant deux composantes Yukawa, outre un bon accord avec les quelques simulations disponibles, nous avons pu également corréler l'existence de la phase liquide avec les caractéristiques du potentiel.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux potentiels discrets dont un représentant fameux est le potentiel de puits carré. Pour ce potentiel qui ne présente qu'un seul minimum, nous avons constaté, à l'instar des potentiels de Yukawa, que notre méthode était très précise pour des portées longues et intermédiaires, mais que cette précision décroissait à mesure que diminuait la portée. Nous avons de même observé la disparition de la phase liquide pour des fluides de puits carré de portée suffisamment faibles (λ <1,25). Indépendamment de la forme détaillée du potentiel, nous observons donc, sur deux exemples simples, que la phase liquide n'existe pas si l'attraction entre particules est de portée trop courte. Nous avons encore étudié le cas de potentiels discrets présentant deux paliers ou plus. Ces raffinements dans la description des interactions permettent, par exemple, d'introduire deux distances caractéristiques. Dans tous les cas étudiés, nos résultats sont en très bon accord avec ceux des simulations numériques disponibles. Nous sommes parvenus à observer une transition liquide-liquide pour un fluide présentant deux paliers, en accord qualitatif avec les simulations de Stanley [30].

Enfin, une dernière catégorie sur laquelle nous nous sommes penchés est celle des potentiels dépendant de la densité, au rang desquels figurent les potentiels métalliques. Au-delà de l'intérêt propre que revêt la description de ces systèmes réels, leur étude à l'aide des équations intégrales constitue un défi technique que nous n'avons qu'effleuré dans cette thèse. Ces potentiels sont, en effet, relativement mous et la fermeture de Sarkisov n'est plus adaptée à leur cas. Nous avons donc eu recours à celle de Vompe et Martynov qui inclut un paramètre de cohérence thermodynamique. Bien que nous l'ayons incorporé de manière incomplète dans la résolution du système d'équations intégrales, nous avons obtenu de bons résultats pour deux métaux polyvalents, le thallium et le plomb.

Finalement, nous disposons d'un outil performant pouvant incorporer un grand nombre de relations de fermetures et applicable à une large palette de potentiels d'interaction. Les perspectives qu'offre cette étude sont nombreuses et nous sommes en mesure d'en ébaucher quelques-unes. Sur le plan strictement théorique, tout d'abord, notre étude a clairement

mis en évidence le fait que nous ne disposons pas, à ce jour, d'une relation de fermeture universelle. Potentiels discrets, potentiels continus, potentiels métalliques dépendant de la densité, il est à chaque fois nécessaire d'adapter la relation de fermeture. Notre approche est en mesure d'appuyer la recherche d'une relation de plus en plus générale. Sur le plan technique, ensuite, il serait intéressant d'intégrer un traitement rigoureux du paramètre d'auto-cohérence thermodynamique. Cela ne pourra qu'accroître la précision et le champ d'application de notre approche. Sur le plus physique, enfin, la souplesse d'utilisation de notre démarche rend possible son utilisation dans le cadre d'une étude à grande échelle des corrélations entre les caractéristiques des potentiels d'interaction et celles du diagramme de phases. Cela permettrait par exemple, de contrôler plus efficacement le diagramme de phases de fluides complexes comme les suspensions colloïdales en jouant sur les interactions entre particules par le bais de la composition de la solution. L'étude de transitions liquide-liquide est tout naturellement un des objectifs phares de ce type d'étude.

ANNEXE A

A-1. Transformée de Fourier d'une fonction scalaire

Dans l'espace à trois dimensions

$$\widetilde{\Gamma}(\mathbf{q}) = \int\int\int \exp\left[i\mathbf{qr}\right]\Gamma(\mathbf{r})d\mathbf{r} \rightarrow \widetilde{\Gamma}(q) = \frac{4\pi}{q}\int r\sin(qr)\Gamma(r)dr \tag{4.5.1}$$

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int\int\int \exp\left[-i\mathbf{qr}\right]\widetilde{\Gamma}(\mathbf{q})d\mathbf{q} \rightarrow \Gamma(q) = \frac{1}{2\pi^2}\frac{1}{r}\int q\sin(qr)\widetilde{\Gamma}(\mathbf{q})dr \tag{4.5.2}$$

A une dimension, on a

$$\widetilde{\Gamma}(q) = \int \exp\left[iqr\right]\Gamma(r)dr \rightarrow \widetilde{\Gamma}(q) = \int \cos(qr)\Gamma(r)dr + i\int \sin(qr)\Gamma(r)dr \tag{4.5.3}$$

$$\begin{aligned}\Gamma(r) &= \frac{1}{2\pi}\int \exp\left[-iqr\right]\widetilde{\Gamma}(q)dq \rightarrow \Gamma(q)\\ &= \frac{1}{2\pi}\int \cos(qr)\widetilde{\Gamma}(q)dq - \frac{i}{2\pi}\int \sin(qr)\widetilde{\Gamma}(q)dq-\end{aligned} \tag{4.5.4}$$

Nous présentons aussi les transformée de Fourier en sinus et cosinus, définies par

$$\widetilde{\Gamma}(q) = \int \cos(qr)\Gamma(r)dr \leftrightarrow \Gamma(r) = \frac{2}{\pi}\int \cos(qr)\widetilde{\Gamma}(q)dq \tag{4.5.5}$$

$$\widetilde{\Gamma}(q) = \int \sin(qr)\Gamma(r)dr \leftrightarrow \Gamma(r) = \frac{2}{\pi}\int \sin(qr)\widetilde{\Gamma}(q)dq \tag{4.5.6}$$

A-2. Transformée de Fourier de l'équation d'Ornstein-Zernike

La relation d'Ornstein-Zernike (OZ) s'écrit, dans l'espace réel,

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + \rho\int c(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{23})d\mathbf{r}_{12}. \tag{4.5.7}$$

Multiplions chaque membre de l'équation (4.5.7) par $\exp\left[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ et intégrons

sur $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. Nous obtenons alors,

$$\int\int h(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\exp\left[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2=\int\int c(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\exp\left[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

$$+\rho\int\int\int c(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_1)h(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_2)\exp\left[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \tag{4.5.8}$$

Posons

$$I=\int\int h(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\exp\left[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

$$J=\int\int c(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\exp\left[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

$$K=\int\int\int c(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_1)h(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_2)\exp\left[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

et faisons le changement de variable suivant :

$$\begin{cases}\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_1\\ \mathbf{r}_2=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_{12}.\end{cases}$$

Nous obtenons donc

$$I=\int\int h(\mathbf{r}_{12})\left|J\right|\exp\left[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{12}\right]d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_{12}$$

où $|J|$ est la valeur absolue du déterminant de la jacobienne du changement de variable et vaut 1. Ainsi

$$I=\int d\mathbf{r}_1\int h(\mathbf{r}_{12})\exp\left[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{12}\right]d\mathbf{r}_{12}=Vh(\mathbf{q}) \tag{4.5.9}$$

avec V, désigne le volume que peuvent occuper les particules. De même on trouve que $J=Vc(\mathbf{q})$. Pour le troisième intégrale, faisons la changement de variable suivant

$$\begin{cases}\mathbf{r}_3=\mathbf{r}_3\\ \mathbf{r}_1=\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_{13}\\ \mathbf{r}_2=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3=\mathbf{r}_{32}.\end{cases}$$

Dans ce cas, l'intégrale K s'écrit

$$K = \int\int\int c(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{32})\,|J|\exp\left[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_{32} d\mathbf{r}_{13}.$$

$|J|$ est la valeur absolue du déterminant de la matrice jacobienne égal à 1.

$$K = \int\int\int c(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{32})\,|J|\exp\left[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3+\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_{32} d\mathbf{r}_{13}$$

$$K = \int\int\int c(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{32})\exp\left[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_3+\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_2)\right]d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_{32} d\mathbf{r}_{13}$$

$$K = \int d\mathbf{r}_3 \int c(\mathbf{r}_{13})\exp\left[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{13}\right]d\mathbf{r}_{13}\int h(\mathbf{r}_{32})\exp\left[-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{32}\right]d\mathbf{r}_{32}.$$

Finalement,

$$K = Vc(\mathbf{q})h(\mathbf{q}). \tag{4.5.10}$$

la relation d'OZ s'écrit alors, en tenant compte ces dernières équations :

$$h(\mathbf{q}) = c(\mathbf{q}) + \rho c(\mathbf{q})h(\mathbf{q}) \tag{4.5.11}$$

Nous pouvons réécrire cette relation de la manière suivante :

$$h(\mathbf{q}) = \frac{c(\mathbf{q})}{1-\rho c(\mathbf{q})}. \tag{4.5.12}$$

A-3. La méthode LMV

Il est tout d'abord avantageux de considérer les fonctions $\gamma(r)$ et $c(r)$ respectivement sous la forme

$$\Gamma(r) = r\gamma(r),$$

$$C(r) = rc(r). \tag{4.5.13}$$

La transformée de Fourier inverse de $\gamma(\mathbf{q})$ s'écrit :

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \exp\left[i\mathbf{q}\mathbf{r}\right]\gamma(\mathbf{q})d\mathbf{q} \tag{4.5.14}$$

et, en utilisant la transformée de Fourier de la relation d'OZ, on a aussi

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \exp\left[i\mathbf{qr}\right] h(\mathbf{q}) - \frac{1}{(2\pi)^3}\int \exp\left[i\mathbf{qr}\right] c(\mathbf{q})d\mathbf{q}. \tag{4.5.15}$$

Posons $F_1 = \int \exp\left[i\mathbf{qr}\right] h(\mathbf{q})$ et $F_2 = \int \exp\left[i\mathbf{qr}\right] c(\mathbf{q})d\mathbf{q}$. Pour calculer F_1 et F_2, nous effectuons un changement de coordonnées dans le système sphérique. Nous obtenons

$$F_1 = 4\pi\int_0^\infty \frac{q}{r}h(q)\sin(qr)dq$$

et

$$F_2 = 4\pi\int_0^\infty \frac{q}{r}c(q)\sin(qr)dq.$$

Donc

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{q}{r}\left[h(q) - c(q)\right]\sin(qr)dq$$

ce qui nous donne

$$r\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty q\gamma(q)\sin(qr)dq.$$

Avec les définitions que nous avons données, nous trouvons donc

$$\Gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty \Gamma(q)\sin(qr)dq. \tag{4.5.16}$$

Cette relation reliant $\Gamma(r)$ et $\Gamma(q)$ ressemble à une transformée de Fourier inverse. Pour la fonction de corrélation directe, en utilisant la même méthode, nous trouvons

$$C(q) = 4\pi\int_0^\infty C(r)\sin(qr)dr. \tag{4.5.17}$$

Afin d'exploiter les relations (4.5.16) et (4.5.17) de façon numérique, nous devons les discrétiser. Tout d'abord, nous rappelons le théorème d'échantillonnage $\Delta q = \frac{\pi}{N\Delta r}$ avec Δr et Δq respectivement les pas dans l'espace réel et réciproque.

Nous prendrons la convention suivante :

- l'espace direct sera indicé par i, l'espace réciproque sera indicé par j.
- à une position r_i nous faisons correspondre la grandeur $i\Delta r$ et à une position q_j, nous faisons correspondre $j\Delta q$.
- pour une fonction f, nous notons $(f(r_i) \to f_i)$ dans l'espace direct, et $(f(q_j) \to f_j)$

dans l'espace réciproque.

A partir du théorème précédent, on peut écrire

$$q_j = j\Delta q = \frac{j\pi}{N\Delta r}. \tag{4.5.18}$$

Dans ces conditions, nous pouvons transformer les intégrales en sommations de la manière suivante,

$$\int dr \to \sum_i \Delta r; \quad \int dq \to \sum_j \Delta q.$$

La relation (4.5.16) se discrétise en

$$\Gamma_i = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{j=1}^{N-1} \Gamma_j \sin(i\Delta r j\Delta q)\Delta q$$

$$= \frac{\Delta q}{2\pi^2} \sum_{j=1}^{N-1} \Gamma_j \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right) \; ; \quad i = 1, ..., N-1. \tag{4.5.19}$$

De même, pour la relation (4.5.17), nous avons

$$C_j = 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} C_i \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right) \; ; \quad j = 1, ..., N-1. \tag{4.5.20}$$

Maintenant, il faut construire la matrice jacobienne du système à résoudre par la méthode NR pour une itération donnée. Selon Gillan [86], le système de M équations à résoudre est

$$P_i(x_n) = 0\,; \quad i = 1, ..., N \tag{4.5.21}$$

où $\{x_n\}$ est l'ensemble des solutions $x_1, ..., x_M$ satisfaisant (4.5.21). Si $\left\{x_n^{(0)}\right\}$ est une estimation initiale de la solution, une nouvelle estimation $\left\{x_n^{(1)}\right\}$ est donnée par

$$x_i^{(1)} = x_i^{(0)} - \sum_{n=1}^{M} P_i\left(\left\{x_i^{(0)}\right\}\right)\left(\frac{\partial P_i}{\partial x_n}\right)_{\{x\}=\{x_i\}} \; ; \; i = 1, ..., N. \tag{4.5.22}$$

L'ensemble $\partial P_i/\partial x_n$ représente la matrice jacobienne du système. La nouvelle estimation est considérée comme estimation initiale de l'itération suivante et la procédure (4.5.22) est répétée jusqu'à ce que la convergence soit obtenue.

En effectuant le développement de Taylor au premier ordre de la relation de fermeture au voisinage de $\Gamma^{(0)}$, nous trouvons

$$C_i = C_i^{(0)} + \left(\frac{dF}{d\Gamma_i}\right)_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \left(\Gamma_i - \Gamma_i^{(0)}\right); \quad i = 1, ..., N-1 \tag{4.5.23}$$

En portant (4.5.23) dans (4.5.20), nous obtenons

$$C_j = 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} \left[C_i^{(o)} + \left(\frac{dF}{d\Gamma_i}\right)_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \left(\Gamma_i - \Gamma_i^{(0)}\right)\right] \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right); \quad j = 1, ..., N-1.$$

$$= 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} C_i^{(o)} \sin(\frac{\pi}{N} r_i q_i) + 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{dF}{d\Gamma_i}\right)_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \left(\Gamma_i - \Gamma_i^{(0)}\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right).$$

Donc,

$$C_j = C_j^{(o)} + 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{dF}{d\Gamma_i}\right)_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \left(\Gamma_i - \Gamma_i^{(0)}\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right). \tag{4.5.24}$$

D'après la relation (4.5.19), nous trouvons

$$\Gamma_i - \Gamma_i^{(0)} = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{k=1}^{N-1} \left(\Gamma_k - \Gamma_k^{(0)}\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_k\right). \tag{4.5.25}$$

D'après les relations (4.5.24) et (4.5.25), nous concluons que

$$C_j = C_j^{(o)} + 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{dF}{d\Gamma_i}\right)_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \left[\frac{\Delta q}{2\pi^2} \sum_{k=1}^{N-1} \left(\Gamma_k - \Gamma_k^{(0)}\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_k\right)\right] \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right)$$

$$= C_j^{(o)} + \frac{4\pi\Delta r\Delta q}{2\pi^2} \sum_{k=1}^{N-1} \left[\Gamma_k - \Gamma_k^{(0)}\right] \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{dF}{d\Gamma_i}\right)_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right). \tag{4.5.26}$$

Puisque $\frac{4\pi\Delta r\Delta q}{2\pi^2} = \frac{2}{N}$, nous obtenons finalement

$$C_j = C_i^{(0)} + \sum_{k=1}^{N-1} C_{j,k} \left(\Gamma_k - \Gamma_k^{(0)}\right) \tag{4.5.27}$$

avec

$$C_{j,k} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{dF}{d\Gamma_i}\right)_{\Gamma=\Gamma^{(0)}} \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N} r_i q_j\right). \tag{4.5.28}$$

D'après la transformée de Fourier de la relation d'OZ, la fonction Γ_j ne dépend que de C_j. Le développement de Taylor au premier ordre au voisinage de Γ_j^0 est donc

$$\Gamma_j = \Gamma_j^0 + \frac{d\Gamma_j}{dC_j}\left(C_j - C_j^0\right); \quad j = 1, ...N-1. \tag{4.5.29}$$

Nous calculons $\frac{d\Gamma_j}{dC_j}$ à partir de la forme discrète de la relation d'OZ dans l'espace réciproque. Nous obtenons

$$\frac{d\Gamma_j}{dC_j} = \frac{2\rho C_j q_j - 2\rho^2 C_j^2 + \rho^2 C_j^2}{\left(q_j - \rho C_j\right)^2}; \quad j = 1, 2, ...N-1. \tag{4.5.30}$$

Posons $\Delta\Gamma_j = \Gamma_j - \Gamma_j^0$. D'après les relations (4.5.27) et (4.5.30), nous trouvons

$$\Delta\Gamma_j = \frac{\rho C_j}{(q_j - \rho C_j)}\left[2 + \frac{\rho C_j}{q_j - \rho C_j}\right]\sum_{k=1}^{N-1} C_{j,k}\Delta\Gamma_k; \quad j = 1, 2, ...N-1. \tag{4.5.31}$$

Cette quantité représente la différence entre deux estimations successives après l'itération d'ordre n. Le système s'écrit alors,

$$\sum_{k=1}^{M} J_{j,k}\Delta\Gamma_k^{n+1} = \frac{\rho C_j^2}{q_j - \rho C_j} - \Gamma_j^n; \quad j = 1, ..., M, \tag{4.5.32}$$

où

$$J_{j,k} = \delta_{jk} - \frac{\rho C_j}{q_j - \rho C_j}\left(2 + \frac{\rho C_j}{q_j - \rho C_j}\right)C_{j,k} \tag{4.5.33}$$

est la matrice jacobienne du système.

Etant donnée une estimation initiale $\Gamma_i^{(0)}$ et pour une théorie donnant $C(r)$, nous fixons un nombre d'équations $M(< N)$ à résoudre par la méthode NR. Une nouvelle estimation est obtenue par résolution du système (4.5.32) d'inconnues $\Delta\Gamma_j^{(1)}$ dans l'espace réciproque et par transformation de Fourier inverse, de sorte que

$$\Gamma_i^{(1)} = \Delta\Gamma_i^{(1)} + \Gamma_i^{(0)}; \quad i = 1, ..., M. \tag{4.5.34}$$

Nous recommençons avec la nouvelle itération qui vient d'être calculée comme valeur initiale jusqu'à ce que la convergence soit obtenue. Cette dernière n'est obtenue que si

l'écart quadratique moyen est inférieur à une valeur ϵ fixée à l'avance,

$$\left(\sum_{j=1}^{M} \Delta\Gamma_j^2\right)^{\frac{1}{2}} < \epsilon. \tag{4.5.35}$$

L'algorithme alterne les itérations directes et les itérations de NR. La convergence totale est obtenue lorsque

$$\left(\Delta r \sum_{j=1}^{N} \Delta\Gamma_j^2\right)^{\frac{1}{2}} < \epsilon. \tag{4.5.36}$$

Nous avons considéré que $\epsilon = 10^{-5}$ était une limite satisfaisante.

ANNEXE B

B-1.Valeurs de $g(r)$ aux discontinuités pour le potentiel SW.

T^*	ρ^*	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
		EI	MC	EI	MC	EI	MC
0,5	0,1	7,100	7,304	7,070	7,278	0,993	0,987
	0,3	6,045	7,343	5,957	7,210	1,058	0,979
	0,5	5,178	7,662	4,990	7,374	1,320	0,999
	0,7	4,776	8,081	4,357	7,587	1,973	1,030
	0,9	5,056	9,078	4,073	8,154	3,357	1,105
0,7	0,1	3,314	4,383	4,285	4,321	1,043	1,034
	0,3	4,456	4,899	4,355	4,765	1,175	1,142
	0,5	4,651	5,557	4,423	2,237	1,421	1,257
	0,7	5,133	6,505	4,628	5,842	1,869	1,401
	0,9	6,268	8,065	5,068	6,657	2,670	1,595
1,0	0,1	2,928	2,964	2,903	2,923	1,076	1,071
	0,3	3,347	3,552	2,248	3,417	1,271	1,255
	0,5	3,885	4,336	3,645	4,009	1,562	1,477
	0,7	4,734	5,457	1,183	4,759	2,011	1,746
	0,9	6,266	7,245	4,947	5,666	2,710	2,085

TAB. 4.5 – Valeurs de $g(r)$ aux discontinuités pour λ=1,05

T^*	ρ^*	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
		EI	MC	EI	MC	EI	MC
0,5	0,1	6,977	7,254	6,917	7,179	0,966	0,973
	0,3	5,389	6,628	5,280	6,463	0,856	0,875
	0,5	4,350	6,088	4,134	5,816	0,933	0,787
	0,7	4,035	5,667	3,485	5,307	1,343	0,718
	0,9	4,744	5,810	3,137	5,162	2,247	0,698
0,7	0,1	4,106	4,135	4,066	4,097	0,982	0,979
	0,3	3,930	4,174	3,800	4,028	0,978	0,964
	0,5	3,892	4,334	3,608	4,028	1,060	0,966
	0,7	4,207	4,746	3,546	4,135	1,278	0,988
	0,9	5,274	5,604	3,576	4,284	1,651	1,027
1,0	0,1	2,814	2,774	2,829	2,790	1,025	1,026
	0,3	3,022	3,134	2,874	2,974	1,102	1,090
	0,5	3,354	3,565	3,006	3,186	1,237	1,172
	0,7	3,995	4,263	3,199	3,463	1,450	1,273
	0,9	5,340	5,481	5,406	3,713	1,724	1,362

TAB. 4.6 – Valeurs de $g(r)$ aux discontinuités pour λ=1,10.

T^*	ρ^*	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
		EI	MC	EI	MC	EI	MC
0,7	0,1	4,093	4,126	4,002	4,030	0,965	0,968
	0,3	3,529	3,805	3,330	3,555	0,804	0,850
	0,5	3,151	3,449	2,844	3,122	0,693	0,748
	0,7	3,308	3,281	2,579	2,810	0,708	0,675
	0,9	4,391	3,921	2,420	2,612	0,836	0,628
1,0	0,1	2,679	2,671	2,624	2,628	0,965	0,968
	0,3	2,642	2,666	2,454	2,489	0,908	0,918
	0,5	2,773	2,799	2,346	2,415	0,890	0,888
	0,7	3,284	3,173	2,269	2,372	0,901	0,871
	0,9	4,572	4,232	2,202	2,208	0,936	0,812
1,5	0,1	2,009	2,016	1,953	1,956	1,003	1,004
	0,3	2,192	2,212	1,974	1,991	1,0223	1,021
	0,5	2,539	2,541	2,009	2,042	1,062	1,050
	0,7	3,253	3,168	2,010	2,063	1,087	1,059
	0,9	4,798	4,513	1,818	1,917	0,976	0,982

TAB. 4.7 – Valeurs de $g(r)$ aux discontinuités pour λ=1,20.

T^*	ρ^*	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
		EI	MC	EI	MC	EI	MC
1,5	0,1	1,955	1,952	1,836	1,832	0,941	0,941
	0,3	1,926	1,884	1,566	1,570	0,783	0,804
	0,5	2,174	1,989	1,378	1,382	0,648	0,709
	0,7	3,069	2,783	1,191	1,115	0,454	0,590
	0,9	4,962	5,042	0,850	0,923	0,437	0,512
2,0	0,1	1,661	1,661	1,563	1,563	0,944	0,945
	0,3	1,767	1,720	1,401	1,403	0,837	0,851
	0,5	2,167	2,006	1,261	1,274	0,732	0,771
	0,7	3,150	2,880	1,063	1,063	0,563	0,646
	0,9	5,745	5,013	0,893	0,790	0,402	0,480
3,0	0,1	1,448	1,44	1,350	1,351	0,966	0,968
	0,3	1,664	1,628	1,268	1,268	0,902	0,912
	0,5	2,154	2,046	1,160	1,171	0,813	0,839
	0,7	3,169	2,998	0,974	0,982	0,651	0,704
	0,9	5,423	5,025	0,812	0,728	0,482	0,521

TAB. 4.8 – Valeurs de $g(r)$ aux discontinuités pour λ=1,50.

T^*	ρ^*	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
		EI	MC	EI	MC	EI	MC
2,0	0,1	1,844	1,839	1,606	1,599	0,975	0,974
	0,3	1,901	1,880	1,333	1,326	0,795	0,805
	0,5	2,293	2,199	1,201	1,175	0,691	0,714
	0,7	3,348	3,487	1,184	1,141	0,671	0,693
	0,9	4,793	5,886	1,494	1,312	0,930	0,793
3,0	0,1	1,458	1,449	1,318	1,320	0,944	0,942
	0,3	1,668	1,629	1,175	1,175	0,834	0,840
	0,5	2,211	2,162	1,086	1,079	0,760	0,773
	0,7	3,271	3,392	1,067	1,043	0,741	0,747
	0,9	4,981	5,627	1,283	1,195	0,901	0,853
5,0	0,1	1,299	1,297	1,172	1,169	0,958	0,956
	0,3	1,587	1,562	1,081	1,085	0,882	0,886
	0,5	2,171	2,152	1,005	1,005	0,815	0,822
	0,7	3,216	3,318	0,982	0,970	0,794	0,794
	0,9	4,973	5,465	1,073	1,107	0,879	0,906

TAB. 4.9 – Valeurs de $g(r)$ aux discontinuités pour λ=1,80.

3,0	0,1	1,563	1,564	1,352	1,346	0,969	0,968
	0,3	1,809	1,824	1,223	1,217	0,872	0,873
	0,5	2,362	2,424	1,213	1,199	0,865	0,861
	0,7	3,398	3,669	1,331	1,322	0,964	0,949
	0,9	5,152	5,499	1,442	1,528	1,147	1,100
5,0	0,1	1,320	1,325	1,178	1,178	0,960	0,960
	0,3	1,638	1,633	1,105	1,106	0,904	0,905
	0,5	2,151	2,300	1,114	1,109	0,912	0,910
	0,7	3,290	3,471	1,228	1,225	1,015	1,005
	0,9	4,056	5,354	1,310	1,428	1,108	1,175

TAB. 4.10 – Valeurs de $g(r)$ aux discontinuités pour λ=2,0.

B-2. Grandeurs thermodynamiques pour HC1Y

T^*	ρ^*	MC/DM	Sar.new	Sar.	SCOZA
∞	0,4	2,52	2,50	2,502	2,518
∞	0,6	4,22	4,222	4,226	4,283
∞	0,8	7,65	7,568	7,549	7,750
2,0	0,4	$1,12^*$	1,121	1,098	1,120
2.0	0,6	$2,00^*$	1,965	1,899	1,977
2,0	0,8	$4,46^*$	4,310	4,191	4,433
1.5	0,5	$0,81^*$	0,824	0,777	
1.5	0,6	$1,22^*$	1,203	1,133	1,22
1.5	0,8	$3,37^*$	3,17	3,066	3,333
1.0	0,6	$-0,24^*$	-0,343	-0,379	
1.0	0,7	$0,19^*$	-0,014	-0,037	
1,0	0,8	$1,17^*$	0,804	0,825	

TAB. 4.11 – Facteur de compressibilité $Z = \beta P/\rho$ pour HC1Y avec λ=1,8 obtenue par notre approche avec la fermeture de Sarkisov et la renormalisation classique (2.2.30-colonne Sar) ainsi que la renormalisation adaptée aux sphères dures (2.2.31-colonne Sar.new). Les résultats de MC sont extraits de [105] et ceux de SCOZA de [111]. Les valeurs signalés par une astérisque correspondent aux données de simulation de la dynamique moléculaire [110].

T^*	ρ^*	MC	Sar.new	Sar.	SCOZA
∞	0,4	-2,495	-2,515	-2,523	-2,517
∞	0,6	-3,975	-4,001	-4,022	-4,002
∞	0,8	-5,573	-5,610	-5,661	-5,611
2,0	0,4	-2,583	-2,599	-2,612	-2,583
2.0	0,6	-4,030	-4,045	-4,062	4,030
2,0	0,8	-5,622	-5,631	-5,681	5,620
1.5	0,4	-2,622	-2644	-2,648	-2,623
1.5	0,6	-4,051	-4,064	-4,081	-4,043
1.5	0,8	-5,630	-5,637	-5,689	-5,623
1.0	0,6	-4,073	-4,120	-4,140	-4,097
1.0	0,8	-5,635	-5,648	-5,708	-5,631

TAB. 4.12 – Energie interne en unités réduites obtenue par notre approche avec la fermeture de Sarkisov et la renormalisation classique (2.2.30-colonne Sar) ainsi que la renormalisation adaptée aux sphères dures (2.2.31-colonne Sar.new). Les résultats de MC sont extraits de [105] et ceux de SCOZA de [111].

Bibliographie

[1] J. L. Barrat and J. P. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.

[2] L.S. Ornstein and F. Zernike. *Adad. Sci*, 17(793), 1914.

[3] G. Sarkysov. *J. Chem. Phys*, 114(9496), 2001.

[4] J.P Hansen and McDonnald. *Theory of Simple Liquids*. 32-33. Academic Press, 2nd edition, 1986.

[5] Y. Rosenfeld. *J. Chem. Phys.*, 98(8126), 1993.

[6] Y. Rosenfeld. *Mol. Phys. 94*, 94(929), 1998.

[7] Y. Rosenfeld and G. Kahl. *J. Phys. Condens. Matter*, 9(189), 1997.

[8] G. Kahl, B. Bildstein, and Y. Rosenfeld. *Phys. Rev. E*, 54(5391), 1996.

[9] H.C. Andersen, D. Chandler, and J. D. Weeks. *Chem. Phys*, 67(105), 1976.

[10] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1990.

[11] R. T. Farouki and S. Hamaguichi. *J. Chem. Phys*, 1001(9885), 1994.

[12] M. Hasegawa. *J. Chem. Phys*, 108(208), 1998.

[13] F. London. *Z. Phys. Chem*, B11(222), 1930.

[14] B. V. Derjaguin and L.V. Londau. *Acta. Physicochim. USSR*, 14(633), 1941.

[15] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek. *Theory of Stability Lyophobic Colloids*. Elservier Amsterdam, 1948.

[16] J.E. Lennard-Jones. *Proceedings of the Physical Society 'cohesion'*, volume 43 of *461-482*.

[17] I. Charpentier and N. Jakse. *J. Chem. Phys*, 123(204910), 2005.

[18] J. K. Percus. *The Equilibrium Theory of Classical Fluids, P. II.33.* New York, 1964.

[19] C. N. Likos. *Effective Interactions in Soft Condensed Matter Physics.* Physics. Rep., in press edition.

[20] J.C. Crocker and D.G Grier. *Phys.Rev.Lett*, 73(352), 1994.

[21] J.C. Crocker and D.G Grier. *Phys.Rev.Lett*, 77(352), 1996.

[22] F. del Rio and L. Lira. *J. Chem. Phys*, 87(7179), 1987.

[23] C. Rascon, G. Navascués, and L. Mederos. *Phys. Rev. B*, 51(14899), 1995.

[24] G.Foffi, G. D. McCullagh, A. Lawlor, E. Zaccarelli, K. Dawson, F. Sciortino, P. Tartaglia, D. Pini, and G. Stell. *Phys. Rev. E*, 65(031407), 2002.

[25] J.F. Lutsko and G. Nicolis. *J. Chem. Phys*, 122(244907), 2005.

[26] A. L. Benavides and A. Gill-villegas. *Mol. Phys*, 97(1225), 1999.

[27] P. C. Hemmer and G. Stell. *Phys. Rev. Lett*, 24(1284), 1970.

[28] J. M. Kinkaid, G. Stell, and C. K. Hall. *J. Chem.Phys*, 65(2161), 1976.

[29] J. Ruiz-Garcia and J. R. Gamez-Corrales. *Mol. Phys*, 95(371), 1998.

[30] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 69(061206) :1, 2004.

[31] G. Malescio, G. Pellicane, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, and H. V. Stanley. *J. Phys. Condes. Matter*, 14(2193), 2002.

[32] A. Vidales, A. L. Benavides, and A. Gill-Villegas. *Mol. Phys*, 99(703), 2001.

[33] G. Foffi, G. D. McCullagh, A. Lawlor, E. Zaccarelli, K. Dawson, F. Sciortino, P. Tartaglia, D. Pini, and G. Stell. *Phys. Rev. E*, 65(031407), 2002.

[34] J. Bergenholtz and M. Fuchs. *Phys. Rev. E*, 59(5706).

[35] W. R. Simth, D. Henderson, and J. A. Braker. *J. Cmem. Phys*, 55(4027), 1971.

[36] Y. Lin, Y. Li, and J. Lu. *J. Colloid Interface Sci*, 251(256), 2002.

[37] Y. Lin, Y. Li, and J. Lu. *J. Colloid Interface Sci*, 239(58), 2001.

[38] Y. Tang, Z. Tong, and Y. Lu. *Fluid Phase Equilib*, 134(21), 1997.

[39] S. M. Osman and I. Ali. *J. Mol. Phys. B*, 13(1419), 1999.

[40] P. Germain and S. Amokrane. *Phys. Rev. E*, 65(031109), 2002.

[41] R. Evans. *Adv. Phys*, 28(143), 1979.

[42] L. Landau and E. Lifchitz. *Physique Statistique*, volume 1. MIR, 1975.

[43] J. G. Kirkwood. *J. Chem. Phys*, 3(300), 1935.

[44] F. Wegner. *Phys. Rev. B*, 5,(4529), 1972.

[45] J. V. Sebgers and J. M. H. Levelt-Senger. *Progress in Liquid Physics*. C. A. Croxton, 1978.

[46] M. S. Grenn. *Phys. Rev. A*, 16(2483), 1977.

[47] B. Widom. *J. Chem. Phys*, 43(11), 1965.

[48] G. A. Martynov. *Fundamental Theory of Liquids : Methods of Distribution Function*. Adam Hilger, 1992.

[49] J. D. Weeks, D. Chandler, and A. C. Anderson. *J. Chem. Phys*, 54(5237), 1971.

[50] J. L. Lebowitz and J. K. Percus. *Phys. Rev*, 144(251), 1966.

[51] W.G. Madden and S. A. Rice. *J. Chem. Phys*, 72,(4208), 1980.

[52] J. L. Bretonnet and N. Jakse. *Phys, Rev B*, 46(9) :5717, 1992.

[53] J.-F. Wax. *Thèse*. Université de METZ, 1994.

[54] J. M. J. Van Leeuwen, J. Groeneveld, and J. De Boer. *Physica*, 25(1207), 1957.

[55] C. Caccamo. *Phys. Rep*, 274(1), 1996.

[56] A. G. Vompe and G. N. Mratynov. *J. Chem. Phys*, 100(5249), 1994.

[57] I. Charpentier and N. Jakse. *J. Chem. Phys*, 114(2284), 2001.

[58] S. Labik, A. Malijevsky, and P. Vonka. *Mol. Phys*, 56(709), 1985.

[59] Y. Rosenfeld and N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. A*, 20(1208), 1979.

[60] L. L. Lee. *J. Chem. Phys*, 107(7360), 1997.

[61] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 2006.

[62] S. M. Foiles, N. W. Ashcroft, and L. Reatto. *Chem. Phys*, 81(6140), 1984.

[63] A. Malijevsky and S. Labik. *Mol. Phys*, 60(663), 1987.

[64] S. Labik and A. Malijevsky. *Mol. Phys*, 67(431), 1989.

[65] E. Lamba, M. Alvarez, G. Stell, and J. A . Anta. *J. Chem. Phys*, 97(4349), 1992.

[66] D. M. Duh and A. D. J. Hymet. *J. Chem. Phys*, 97(7716), 1992.

[67] L. L. Lee, D. Ghonasgi, and E. Lomba. *J. Chem. Phys*, 104(8058), 1996.

[68] R. C. Palmer and J. D. Weeks. *J. Chem. Phys*, 56(3093), 1972.

[69] E. Waissman and J. L. Lebowitz. *J. Chem. Phys*, 56(3086), 1972.

[70] E. Waissman and J. L. Lebowitz. *J. Chem. Phys*, 56(3093), 1972.

[71] J. Chihara. *Prog. Theor. Phys*, 50(409), 1973.

[72] J. S. Rowlinson. *Mol. Phys*, 9(217), 1965.

[73] F. Lado. *J. Chem. Phys*, 47(4828), 1967.

[74] F. J. RogersY and D. A. Youg. *Phys. Rev. A*, 30(999), 1984.

[75] G. Zerah and J. P. Hansen. *J. Chem. Phys*, 84(2336), 1986.

[76] J. L. Bretonnet and N. Jakse. *Phys. Rev B*, 46(9), 1992.

[77] F. Lado, S. M. Foiles, and N. W. Ashcroft. *Phys. Rev. A*, 28(2374), 1983.

[78] J. Clément-Cottuz, S. Amokrane, and C. Regnaut. *Phys. Rev. E*, 61(1692), 2000.

[79] J. G. Malherbe, C. Regnaut, and S. Amokrane. *Phys. Rev. E*, 66(061404), 2002.

[80] M. LIano-Restrep and W. Chapman. J. chem. phys. 100(5139), 1994.

[81] G. A. Martynov, G. Sarkisov, and A. G Vompe. *J. Chem. Phys*, 110(3961), 1999.

[82] L. L. Lee. *J. Chem. Phys*, 103(9388), 1995.

[83] G. Sarkisov. *J. Chem. Phys*, 119(373), 2003.

[84] G. A. Martynov and G. Sarkisov. *Mol. Phys*, 49(1495), 1983.

[85] G. Zerah. *J. Comput. Phys*, 61(280), 1985.

[86] M.J. Gillan. *J. Mol. Phys*, 38(1781), 1979.

[87] M. Fedorof and G. N. Chuev. *J. Mol. Liquids*, 120(159), 2005.

[88] C .N. Chuev. *J. Chem. Phys*, 120(1191), 2004.

[89] C. N. Chuev and M. Fedorov. *J. Comput. Chem*, 5(1369), 2004.

[90] C. Bischof, A. Carle, P. Khademi, and A. Mauer. *System for the Automated Differentiation of Fortran 77 Programs.* Argonne Preprint, ANL-MCS-P481-1194, and Technical Report CRPC-TR94491.

[91] C. Fauer. *Splitting of Algebraic Expressions for Automatic Differentiation. Actes du Second International Workshop on Computational Differentiation.* Santa Fe, 1995 edition, 1996.

[92] C. Fautre and Y. Papegay. *ODYSSEE Version 1.6 : The language Reference Manual, Rapport Technique.* INRIA, rt-211 edition, 1997.

[93] J. Morgenstern. *SIGACT News*, 16(60), 1985.

[94] P. T. Cummings and P. A. Masson. *J. Chem. Phys*, 82(4303), 1985.

[95] L. Belloni. *J. Chem. Phys*, 98(8080), 1993.

[96] M. Llano-Restrepo and W. G. Chapman. *J. Chem. Phys*, 97 :2046, 1992.

[97] D. Der-Ming and D. Henderson. *J. Chem. Phys*, 104(6742), 1996.

[98] Kadiri Yassir. PhD thesis, Univ-Metz, 2001.

[99] J. J. Potof and A.Z. Panagiotopoulos. *J. Chem. Phys*, 109(10914), 1998.

[100] J. A. Barker and D. Henderson. *Mol. Phys.*, 21(187), 1971.

[101] S. Labik and A. Malijevsky. *Mol. Phys*, 53(381), 1984.

[102] N. F.Carnahan and K. E. Starling. *J Chem.Phys*, 51(635), 1969.

[103] R.D. Groot, J. P. van der Eerden, and N. M. Faber. *J. Chem. Phys*, 87(2263), 1987.

[104] C. Caccamo, G. Pellicane, D. Costa, D. Pini, and G. Stell. *Phys. Rev. E*, 60(5533), 1999.

[105] D. Henderson, E. Waisman, J. L. Lebowitz, and L. Blum. *Mol. Phys*, 35(241), 1978.

[106] J. S. Rowlinson. *Physica A*, 156(15), 1989.

[107] N. W. Ashcroft. *Nature*, 365(387), 1993.

[108] M. H. J. Hagen, E. J. Meijer, G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel, and H. N. W. Lekkerkerker. *Nature*, 365(425), 1993.

[109] P. Keshawa and P. Shukla. *J. Chem. Phys*, 112(23) :10358, 2000.

[110] C. Rey, L. J. Gallego, and L. E. Gonzalez. *J. Chem. Phys*, 96(6984), 1992.

[111] D. Pini, G. Stell, and N. B. Wilding. *Mol. Phys*, 95(3) :483, 1998.

[112] E. B. El Mendoub, J.-F. Wax, and N. Jakse. *Phys. Rev. E*, 74(052501), 2006.

[113] B. Smit and D. Frankel. *Mol. Phys*, 74(35), 1991.

[114] E Lomba and N. G. Almarza. *J. Chem. Phys*, 100(8367), 1994.

[115] Y. Duda, A. Romero-Martinez, and Pedro Orea. *J. Chem. Phys*, 126(224510), 2007.

[116] P. N. Pusey, W. C. K. Poon, S. M. Ilett, and P. Bartlett. *J. Phys*, 6(A29), 1994.

[117] F. Leal Calderon, J. Bibette, and J. Biais. *Europhys. Lett*, 23(653), 1993.

[118] E. J. Meijer and D. Frenkel. *Phys. Rev. Lett*, 67(1110), 1991.

[119] H. N. W. Lekkerkerker, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, and P. B. Warren. *Europhys. Lett*, 20(559), 1992.

[120] L. Mederos and G. Navascués. *J. Chem. Phys*, 101(11) :9841, 1994.

[121] D. Pini, A. Parola, and L. Reatto. *J. Phys. Condens. Matter*, 18(S2305), 2006.

[122] L. Yang-Zheng, L. Yi-Gui, J. Jiu-Fang, and W. Wei Wu. *J. Chem Phys*, 117(22) :10165, 2002.

[123] D. Pini, G. Stell, and N. B. Wilding. *J. Chem. Phys*, 115(6) :2702, 2001.

[124] Y. V. Kalyuzhnyi and P. T. Cummings. *Mol. Phys*, 87(6) :1459, 1996.

[125] C. Jedrzejek and G. A. Mansoori. *Acta Phys. Pol. A*, 57(107), 1980.

[126] S. M. Foiles and N. W. Achcroft. *Phys. Rev. A*, 24(424), 1981.

[127] E. N. Rudisill and P. T. Cummings. Mol. phys. 68(629), 1989.

[128] J. S. Hoye and L. Blum. *J. Stat. Phys*, 16(399), 1977.

[129] E. Waisman. *Mol. Phys*, 25(45), 1973.

[130] F. del Rio, E. Avalos, R. Espindola, L. F. Rull, G. Jackson, and S. Lago. *Mol. Phys*, 100(2531), 2002.

[131] A. Reiner and G. Kahl. *J. Chem. Phys*, 117(4925), 2002.

[132] G. Okoulas and A. Z. Panagiotopoulos. *J. Chem. Phys*, 110(1581), 1999.

[133] S. Elisabeth, A. L. Benavides, and C. P. Ramon. *J. Chem. Phys*, 123(234513), 2005.

[134] J. Largo, J. R. Solana, S. B. Yuste, and A. Santos. *J. Chem. Phys*, 122(084510), 2005.

[135] A. Lajovic and A. Jamnik. *Acta Chim. Slov*, 54(476), 2007.

[136] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys*, 64(1045), 1992.

[137] J. L. Bretonnet and N. Jakse. 50(2880), Phys. Rev. B.

[138] N. Jakse and J. L. Bretonnet. *J. Phys. Condens. Matter*, 15(3455), 2003.

[139] E.B. El Mendoub, R. Albaki, I. Charpentier, J.-L. Bretonnet, J.-F. Wax, and N. Jakse. *J. Non-Cryst. Solids*, 353 :3475, 2007.

[140] J. Largo, J. R. Solana, L. Acedo, and A. Santos. *Molecular Physics*, 101(19) :2981–2986, 2003.

[141] B. H. Patel, H. Docherty, S. Varga, A.Galindo, and G. C. Maitland. *Mol. Phys*, 103(129), 2005.

[142] A. Gil-Villegas, F. del Rio, and A. L. Benavides. *Fluid Phase Equilib*, 119(97), 1996.

[143] A. L. Benavides and F. del Rio. *Mol. Phys*, 68(983), 1989.

[144] P. Bolhuis, M. Hagen, and D. Frenkel. *Phys. Rev. E*, 50(4840) :1994.

[145] K. J. Dong, R. S. Lui, A. B. Yu, R. P. Zou, and J. Y. Li. *J. Phys. Condens. Matter*, 15(743), 2003.

[146] R. Reyes and P. Orea. *J. Chem. Phys*, 125(084508), 2006.

[147] T. Coussaert and M. Baus. *Phys. Rev. E*, 52(862), 1995.

[148] A. Daanoun, C. F. Tejero, and M. Baus. *Phys. Rev. E*, 50(2913), 1994.

[149] H. Liu, S. Garde, and S. Kumar. *J. Chem. Phys*, 123(174505), 2005.

[150] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquid*. Clarendon, New York, 1987.

[151] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. San Diego Academic, 2002.

[152] M. Bouaskarne, S. Amokrane, and C. Regnaut. *J. Chem. Phys.*, 111(2151), 1999.

[153] A.Louis. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14, 2002.

[154] N. G. Almarza, E. Lomba, G. Ruiz, and C. F. Tejero. *Phys Rev Lett.*, 86(2038), 2001.

[155] J.F. Wax, R. Albaki, and J.L. Bretonnet. *Phys. Rev. B*, 65(014301), 2001.

[156] Y. Waseda. *The Structure of Non-crystalline Materials*. McGraw Hill, New-York, 1980.

[157] N. W. Ashcroft, D. Stroud, F. Seitz, D. Turnbull, and H. Eirenreich. *Solid State Physics*, volume 33. Academic, New York, 1978.

[158] W. H. Young. *Pep. Prog. Phys*, 55(1769), 1992.

[159] C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, M. cLaren, and M. Brajczewska. *Phys. Rev. B*, 51(14001), 1995.

[160] C. Fiolhais, J. P. Perdew, S. Q. Armster, McLaren, and M. Brajczewska. *Phys. Rev. B*, 53(13193), 1996.

[161] M. Boulahbak, N. Jakse, J.F. Wax, and J.L. Bretonnet. *J. Chem. Phys*, 108(2111), 1998.

[162] N. Jakse. PhD thesis, Université de Metz, 1993.

[163] J. Chihara and S. Kambayashi. *J. Phys. Condens. Matter*, 6(10221), 1994.

[164] C. F. Tejero and M. Baus. *Phys. Rev. E*, 57(4821), 1998.

Phase diagram of the hard-core Yukawa fluid within the integral equation method

E. B. El Mendoub, J.-F. Wax, and N. Jakse*

Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Université Paul Verlaine, Metz, 1, Boulevard F. D. Arago, 57078 Metz Cedex 3, France

(Received 31 May 2006; revised manuscript received 1 September 2006; published 10 November 2006)

In this study, the integral equation method proposed recently by Sarkisov [J. Chem. Phys. **114**, 9496 (2001).], which has proved accurate for continuous potentials, is extended successfully to the hard sphere potential plus an attractive Yukawa tail. By comparing the results of thermodynamic properties, including the liquid-vapor phase diagram, with available simulation data, it is found that this method remains reliable for this class of models of interaction often used in colloid science.

DOI: 10.1103/PhysRevE.74.052501 PACS number(s): 64.70.Fx, 02.30.Rz

The hard-core Yukawa (HCY) potential type

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \varepsilon\sigma \exp[-\lambda(r-\sigma)]/r, & r \geqslant \sigma, \end{cases} \quad (1)$$

has often been used to model effective interactions between pairs of particles of size σ separated by a distance r in simple as well as complex fluids. Depending on the sign of the strength ε and the decay of the tail through parameter λ, a vast amount of physical systems can be described, which are as different as charged-stabilized colloids, colloid/polymer mixtures, dense plasma, ionic fluids [1], fullerenes [2,3], and protein liquids [3]. When ε is negative, the tail of HCY potential is attractive and fundamental issues such as phase transitions, namely, solid-fluid and fluid-fluid transitions, in colloid science can be investigated.

The prediction of microscopic and macroscopic properties as well as the phase diagrams of the attractive HCY fluids have been reported in the literature either by Monte Carlo (MC) or molecular dynamics (MD) simulation tools [4–12]. Theoretical approaches have also been performed in the framework of the statistical physics of fluids, such as the density functional theory [13] and the integral equations (IE) method. The latter, consisting in solving the Ornstein-Zernike (OZ) equation together with an approximate closure relation, is a powerful means for this purpose [14]. As a matter of fact, recently, semianalytical methods such as self-consistent OZ approximation (SCOZA) [9], generalized mean spherical approximation (GMSA) [15], modified hypernetted chain (MHNC), and hybrid mean spherical approximation (HMSA) [16] have been used for the description of structure and thermodynamics of the HCY model with various ranges of attraction.

A reliable integral equation has been proposed recently by Sarkisov [17], which reaches a good degree of thermodynamic consistency for a wide class of Lennard-Jones type potentials [18], even in the vicinity of the critical point [19]. One advantage of this IE over the above mentioned ones is that there is no adjustable parameter to be optimized in the approximate closure relation. The aim of this work is to present an extension of Sarkisov's approach to the case of potentials such as those given by Eq. (1) comprising a hard-core. By applying it to the case of attractive HCY with $\lambda = 1.8$, we show that a correct description of thermodynamic properties and the liquid-vapor phase diagram can be obtained. Our results are compared to studies that have been published using either simulation or theoretical approaches.

According to the OZ equation, for a fluid with number density ρ, the total correlation function between two particles $h(r)$ is the sum of the direct correlation function $c(r)$ and the indirect correlation function $\gamma(r)$ such as

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r')c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)d\mathbf{r}' = c(r) + \gamma(r). \quad (2)$$

In the integral equation method, Eq. (2) is solved together with a closure relation

$$g(r) = \exp[-\beta u(r) + \gamma(r) + B(r)], \quad (3)$$

where $\beta = 1/k_B T$ is the inverse temperature T (k_B being Boltzmann's constant) and $g(r)$ $[=h(r)+1]$ is the pair-correlation function. Equation (3) depends on the so-called bridge function $B(r)$, which represents an infinite sum of elementary bridge diagrams [20]. A careful analysis by Martinov *et al.* [21] has shown that the bridge function is not a functional of the indirect correlation function solely, but it also depends on the interaction potential, via $\gamma^*(r) = \gamma(r) - \beta\rho\sigma^3 u_2(r)$, where $u_2(r)$ is the attractive part of the pair potential according to the Weeks, Chandler, and Andersen (WCA) splitting [22]. Following Sarkisov's scheme [17] as applied to the Lennard-Jones potential, $B(r)$ is written as

$$B(r) = [1 + 2\gamma^*(r)]^{1/2} - 1 - \gamma^*(r). \quad (4)$$

When a potential containing a hard sphere part such as Eq. (1) is considered, the solutions of integral equations given by Eqs. (2) and (3) inside the core region are those of the Percus-Yevick [23] approximation whatever the bridge function used. In this case, Llano-Restrepo and Chapman [24] have shown from simulation results of the bridge function that $B(r)$ is a functional of $\gamma(r)+f(r)$, with a good degree of accuracy, where $f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1$ is the Mayer function. Later, Lee [25] has shown for the pure HS potential, using a Verlet-modified-type bridge function, that an efficient renormalization is $\gamma(r) + \rho\sigma^3 f(r)/2$. We extend here these ideas to

*Present address: Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique, 1130, rue de la Piscine, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 St.-Martin d'Hères Cedex, France.

 ©2006 The American Physical Society

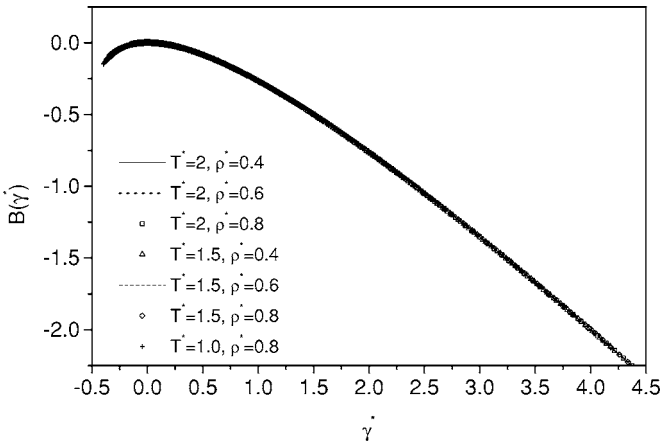


FIG. 1. Bridge function for the attractive HCY potential as a function of the renormalized indirect correlation function $\gamma^*=\gamma(r)+\rho\sigma^3 f(r)/2$ considered in this work for several temperatures and densities.

potentials given by Eq. (1), having a hard-core as well as an attractive tail, by taking

$$\gamma^*(r)=\begin{cases}\gamma(r)+\rho\sigma^3 f(\sigma)/2, & r<\sigma,\\ \gamma(r)+\rho\sigma^3 f(r)/2, & r\geqslant\sigma.\end{cases} \tag{5}$$

As pointed out by Duh and Haymet [26], the choice of the renormalization has to be guided by the unique functionality with respect to $\gamma^*(r)$. In Fig. 1, we have drawn $B[\gamma^*(r)]$ for the different thermodynamic states investigated here (see Tables I and II) using Eq. (5). It is clearly seen that the unique functionality is achieved for the scheme proposed here.

TABLE I. Compressibility factor, $Z=\beta P/\rho$ of the attractive HCY fluid with $\lambda=1.8$. "Sar. new" and "Sar." correspond to the results obtained with Sarkisov's bridge function, respectively, using the renormalization procedure given by Eq. (5) and the standard one. The SCOZA results of Pini *et al.* [9] are included, as well as the MC and MD simulation data of Henderson *et al.* [4] and Rey *et al.* [6] for comparison. According to these authors, the uncertainty in the MD and MC data is 0.05.

k_BT/ε	$\rho\sigma^3$	MC/MD	Sar. new	Sar.	SCOZA
∞	0.4	2.52[a]	2.500	2.502	2.518
	0.6	4.22[a]	4.222	4.226	4.283
	0.8	7.65[a]	7.568	7.549	7.750
2	0.4	1.12[b]	1.121	1.098	1.120
	0.6	2.00[b]	1.965	1.899	1.977
	0.8	4.46[b]	4.310	4.191	4.433
1.5	0.4	0.67[b]	0.664	0.637	0.667
	0.5	0.81[b]	0.824	0.777	
	0.6	1.22[b]	1.203	1.133	1.22
	0.8	3.37[b]	3.178	3.066	3.333
1	0.6	−0.24[b]	−0.343	−0.379	
	0.7	0.19[b]	−0.014	−0.037	
	0.8	1.17[b]	0.804	0.825	

[a]Reference [4].
[b]Reference [6].

TABLE II. Inverse isothermal compressibility of the attractive HCY fluid with $\lambda=1.8$. "Sar. new" and "Sar." correspond to the results of Sarkisov's bridge function, respectively, using the renormalization procedure given by Eq. (5) and the standard one. The SCOZA results and MC data of Pini *et al.* [9] are included for comparison. Numbers in parentheses give the error in the last figure.

k_BT/ε	$\rho\sigma^3$	MC	Sar. new	Sar.	SCOZA
∞	0.4	0.1958(2)	0.1998	0.1997	0.19744
	0.6	0.0848(5)	0.0891	0.0891	0.08721
2	0.4	0.4992(8)	0.5029	0.5255	0.50439
	0.6	0.1594(5)	0.1632	0.1693	0.15976
1.5	0.4	0.968(3)	1.0092	1.1173	1.01500
	0.6	0.2217(5)	0.2299	0.2341	0.22147

We apply this IE scheme to the attractive HCY with $\lambda=1.8$. In order to emphasize the improvements that can be obtained by using Eq. (5) in the bridge function (4) of HCY fluids instead of Sarkisov's original scheme, the calculation of thermodynamic properties and the liquid-vapor phase diagram have been done in both cases. Using the algorithm of Labik *et al.* [27], we determine numerically the pair-correlation function and its thermodynamic derivatives from which the thermodynamic quantities of interest can be calculated easily. The derivatives of $g(r)$ have been performed in an exact manner using the tangent linear method [28] that we have developed within the IE theory [29]. The correlation functions are calculated with a numerical error less than 1%. From a technical point of view, the correlation functions are sampled on a grid of 8192 points with a mesh of 0.005σ, which implies a spatial extension $R_{\max}=40.96\sigma$, sufficient for an accurate numerical integration and fast Fourier transform.

The compressibility factor Z is determined from the virial equation of state such as

$$Z=\frac{\beta P}{\rho}=1+\frac{2\pi}{3}\rho\sigma^3 g(\sigma^+)-\frac{2\pi\rho\beta}{3}\int_\sigma^{R_{\max}} r\frac{du(r)}{dr}g(r)r^2dr, \tag{6}$$

where P is the pressure. From the latter, the inverse isothermal compressibility is derived:

$$\frac{\beta}{\rho\chi_T}=\beta\left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)_T=1+\frac{4\pi}{3}\rho\sigma^3\left(g(\sigma^+)+\frac{\rho\sigma^3}{2}\frac{\partial g(\sigma^+)}{\partial\rho}\right)-\frac{4\pi\rho^2}{3}\int_\sigma^{R_{\max}} r\frac{du(r)}{dr}\left\{g(r)+\frac{\rho}{2}\frac{\partial g(r)}{\partial\rho}\right\}r^2dr. \tag{7}$$

Finally, the excess chemical potential is calculated using the form proposed by Kyseliov and Martynov [30]

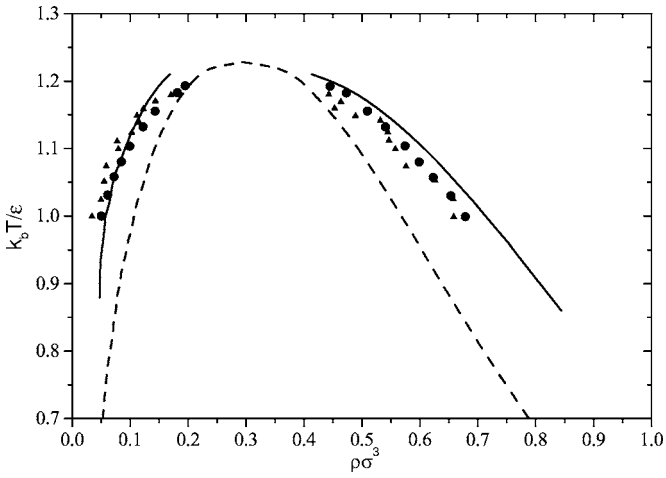


FIG. 2. Liquid-vapor phase diagram of the attractive HCY potential as obtained with Sarkisov's bridge function using the renormalization procedure given by Eq. (5). Solid and dashed lines correspond to the binodal and spinodal, respectively. The triangles and circles are the simulation data of Smit and Frenkel [5] and Pini *et al.* [9], respectively.

$$\beta\mu^{\mathrm{ex}} = 4\pi\rho\int_0^{R_{\max}}\left[\gamma(r) + B(r) - h(r) + \frac{1}{2}h(r)\left\{\gamma(r) + \frac{4}{3}B(r)\right\}\right]r^2 dr. \tag{8}$$

A mapping of the thermodynamic space in the (T,ρ) plane has been performed using an adaptative technique as described in Ref. [18]. To this end, a two-dimensional grid with an initial temperature step $\Delta T=0.01k_B/\varepsilon$ and a density step $\Delta\rho=0.01\sigma^{-3}$ has been used. We have also considered separately from the mapping the case when β tends to zero, i.e., T tends to infinity, such that the HS potential is recovered.

In Table I, we have gathered the results for the compressibility factor Z given by Eq. (6) for several isotherms and also for the HS limiting case. These are compared to MD data [6] for finite temperatures and to the MC ones of Henderson *et al.* [4] for $T\to\infty$. The very accurate results obtained by Pini *et al.* [9] with SCOZA are also reported for comparison. The results obtained from the extended Sarkisov's IE method proposed in this work are in very good agreement with simulation data, and are improved over those from Sarkisov's original scheme. The fact that the thermodynamic quantities are well described over a wide range of states gives a physical justification of the present renormalization scheme, which meets the unique functionality. Finally, it is seen that an accuracy comparable to SCOZA is generally achieved. These observations also hold for the isothermal compressibility given in Table II.

In Fig. 2, the liquid-vapor coexistence curves are drawn for the extended IE method. For each isotherm of the mapping, the densities of the coexisting liquid and vapor have been obtained by requiring the equality of the pressures [Eq. (6)] as well as of the chemical potentials $\mu(=\mu^{\mathrm{ex}}+k_{\mathrm{B}}T\ln\rho)$ [Eq. (8)] in both phases. These IE results of the binodal line are compared to the MC data of Pini *et al.* [9], and also to those of Smit and Frenkel [5]. It is seen that the IE method of this work is reliable, though the densities of the vapor branch are slightly overestimated in the vicinity of the critical isotherm, while those of the liquid branch are overestimated at lower temperatures. Let us now infer the critical point from the position of the maximum of the spinodal line shown in Fig. 2. The spinodal line is constructed from the points where the isothermal compressibility [Eq. (7)] vanishes (see Ref. [18] for a more detailed description). We have found $T_c=1.228\pm0.002$ and $\rho_c^*=0.295\pm0.005$, which are close to the simulation results of Smit and Frenkel [5], Lomba and Almarza [7], and Pini *et al.* [9] who have found ($T_c^*=1.192$, $\rho_c^*=0.294$), ($T_c^*=1.178$, $\rho_c^*=0.313$), and ($T_c^*=1.212$, $\rho_c^*=0.312$), respectively. The approach presented here is comparable in accuracy with the SCOZA and are slightly better than the results of the MHNC and HMSA integral equations [16] for which ($T_c^*=1.21$, $\rho_c^*=0.28$) and ($T_c^*=1.25$, $\rho_c^*=0.36$) are found, respectively. Using the standard scheme of Sarkisov, the results are not as good as with the method proposed here. For the critical point, we have found $T_c^*=1.252$ and $\rho_c^*=0.31$.

In summary, we have performed calculations of the thermodynamic properties for the hard-core Yukawa potential in the framework of the integral equation theory, using the bridge function of Sarkisov [17]. By improving the renormalization procedure of the indirect correlation function initially developed for continuous potentials, we have shown that accurate results are obtained for a wide range of thermodynamic states in the case of potentials comprised of a hard-core. Compared to Monte Carlo and molecular dynamics simulations data, the liquid-vapor coexistence curves are correctly described including the location of the critical point. A wide class of complex fluids can now be tackled within the integral equation scheme considered in this work, for instance, using the HCY with different values of λ (for the purpose of studying the end critical point [8]), hard-core double Yukawa and square-well potentials. All these potentials containing a hard-core are often used for the description of the interactions in real colloidal systems [31–33]. Since the hard-core seems to be satisfactorily considered, the influence of the range of the interactions can now be investigated. Works along these lines are under progress.

[1] J. S. Rowlinson, Physica A **156**, 15 (1989).
[2] N. W. Ashcroft, Nature (London) **365**, 387 (1993); M. H. J. Hagen, E. J. Meijer, G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel, and H. N. W. Lekkerkerker, *ibid.* **365**, 425 (1993).
[3] C. Caccamo and G. Pellicane, J. Chem. Phys. **117**, 5072 (2002).
[4] D. Henderson, E. Waisman, J. L. Lebowitz, and L. Blum, Mol. Phys. **35**, 241 (1978).
[5] B. Smit and D. Frenkel, Mol. Phys. **74**, 35 (1991).
[6] C. Rey, L. J. Gallego, and L. E. Gonzalez, J. Chem. Phys. **96**, 6984 (1992).
[7] E. Lomba and N. G. Almarza, J. Chem. Phys. **100**, 8367 (1994).
[8] M. H. J. Hagen and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **101**, 4093 (1994).
[9] D. Pini, G. Stell, and N. B. Wilding, Mol. Phys. **95**, 483 (1998).
[10] E. Garnett, L. Mier-y-Teran, and F. del Rio, Mol. Phys. **97**, 597 (1999).
[11] K. Shukla, J. Chem. Phys. **112**, 10358 (2000).
[12] M. Gonzalez-Melchor, A. Trokhymchuka, and A. Alejandre, J. Chem. Phys. **115**, 3862 (2001).
[13] L. Mederos and G. Navascues, J. Chem. Phys. **101**, 9841 (1994).
[14] C. Caccamo, Phys. Rep. **274**, 1 (1996).
[15] C. Caccamo, G. Pellicane, and D. Costa, J. Phys.: Condens. Matter **12**, A437 (2000).
[16] C. Caccamo, G. Giunta, and G. Malescio, Mol. Phys. **84**, 125 (1995).
[17] G. Sarkisov, J. Chem. Phys. **114**, 9496 (2001).
[18] I. Charpentier and N. Jakse, J. Chem. Phys. **123**, 204910 (2005).
[19] G. Sarkisov, J. Chem. Phys. **119**, 373 (2003).
[20] G. A. Martynov, *Fundamental Theory of Fluids. Methods of Distribution Functions* (Higer, Bristol, 1992).
[21] G. A. Martynov, G. N. Sarkisov, and A. G. Vompe, J. Chem. Phys. **110**, 3961 (1999).
[22] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **54**, 5237 (1971).
[23] J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
[24] M. Llano-Restrepo and W. Chapman, J. Chem. Phys. **100**, 5139 (1994).
[25] L. L. Lee, J. Chem. Phys. **103**, 9388 (1995); **107**, 7360 (1997).
[26] D. M. Duh and A. D. J. Haymet, J. Chem. Phys. **103**, 2625 (1995).
[27] S. Labik, A. Malijevski, and P. Vonka, Mol. Phys. **56**, 709 (1985).
[28] *Automatic Differentiation of Algorithms: Theory, Implementation and Applications*, edited by A. Griewank and C. F. Corliss (SIAM, Philadelphia, 1991); *Computational Differentiation: Applications, Techniques and Tools*, edited by M. Berz, C. H. Bischof, C. F. Corliss, and A. Griewank (SIAM, Philadelphia, 1996).
[29] I. Charpentier and N. Jakse, J. Chem. Phys. **114**, 2284 (2001); N. Jakse and I. Charpentier, Phys. Rev. E **67**, 061203 (2003).
[30] O. E. Kiselyov and G. A. Martynov, J. Chem. Phys. **93**, 1942 (1990).
[31] M. Malfois, F. Bonneté, L. Belloni, and A. Tardieu, J. Chem. Phys. **105**, 3290 (1996).
[32] G. Foffi, C. De Michele, F. Sciortino, and P. Tartaglia, Phys. Rev. Lett. **94**, 078301 (2005).
[33] Y. Liu, E. Fratini, P. Baglioni, W. R. Chen, and S. H. Chen, Phys. Rev. Lett. **95**, 118102 (2005).

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 3475–3479
JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS
www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Molecular dynamics and integral equation study of the structure and thermodynamics of polyvalent liquid metals

E.B. El Mendoub [a], R. Albaki [a], I. Charpentier [b], J.-L. Bretonnet [a], J.-F. Wax [a,*], N. Jakse [c]

[a] *Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Université Paul Verlaine Metz, 1, boulevard F.D. Arago, 57078 Metz cedex 3, France*
[b] *Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux, Université Paul Verlaine Metz, Ile du Saulcy, 57045 Metz cedex 1, France*
[c] *Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, INP Grenoble - CNRS - UJF, 1130, rue de la Piscine, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint-Martin d'Hères cedex, France*

Available online 16 July 2007

Abstract

We report a study of structural and thermodynamic properties of liquid aluminium, thallium, and lead by molecular dynamics (MD) simulations as well as integral equation (IE) theory. As an input, we consider an effective pair potential constructed within the framework of the second-order pseudopotential perturbation theory using a model potential initially designed for the solid state. Comparing our MD results of thermodynamic melting temperature and static structure with experimental data, we show that the pseudopotential used is transferable to the liquid state near the melting point for Tl and Pb, and to a lesser extent for Al. From a theoretical point of view, we find that an IE method of the hypernetted-chain-type gives reasonable results for the structure factor and isothermal compressibility for these elements whose interactions have a marked ionic character.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.20.p; −61.25.Mv

Keywords: Liquid metals; Modeling and simulation; Structure; Thermodynamics

1. Introduction

Among the numerous studies on liquid metals, the determination of the structural and thermodynamic properties is of special interest since, at this level, the comparison between the appropriate theoretical techniques and experiment is a means to understand the nature of the microscopic interactions. One of the conventional theoretical treatments of liquid metals is the pseudopotential formalism in which one considers an effective force field between moving ions mediated by the surrounding electron gas, provided that the electron-ion coupling, namely the pseudopotential, is a weak perturbation [1–3]. In this framework, the resulting effective interaction between a pair of ions is a density-dependent potential.

Beside the simulation techniques for describing the physical properties of liquid metals, the integral equation (IE) approach of the classical statistical mechanics presents some advantages as it allows a deeper understanding of correlation functions [4] and, from a computational point of view, it is less time consuming. In contrast to the simulation treatment, it is an approximate theory that plays a significant role on the accuracy of the predicted structural and thermodynamic properties. However, nowadays, thermodynamically consistent IEs have become very reliable [5] and, when they are used in conjunction with the tangent linear (TL) technique, a high level of precision is reached [6]. Indeed, the TL method enables us to calculate exactly the derivatives of the effective potential and the correlation functions with respect to density needed for the calculation of the thermodynamic quantities.

The purpose of this article is to investigate the properties of liquid Al, Tl, and Pb near their experimental melting temperature by molecular dynamics (MD) simulation and

* Corresponding author.
E-mail address: wax@univ-metz.fr (J.-F. Wax).

0022-3093/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.099

IE techniques, using the bridge function of Vompe and Martynov [7], in order (i) to test the transferability to the liquid state of the Fiolhais et al. [8] pseudopotential designed for these elements from the solid state, and (ii) to predict their structural and thermodynamic properties as precisely as possible. The results obtained here are important in several respects. They complete a series of studies on Fiolhais' pseudopotential in which we have already shown the transferability for alkali metals [9] and their alloys [10], as well as divalent metals [11], assessing thus the reliability for the major part of the elements the authors [8] have considered. Large-scale MD simulations are performed (i) to estimate the thermodynamic melting temperatures of the three elements by using a void-nucleated method [12], and (ii) to get the static structure factors $S(q)$. The large number ($N = 13500$) of atoms used provides an accurate description of the low-q range of $S(q)$, allowing us to estimate the isothermal compressibility. The tangent linear code for the IE method is extended to density-dependent potentials and tested successfully against MD simulations.

2. Structure and thermodynamics calculations

The potential energy, U, of a liquid metal within the pseudopotential formalism is written as

$$U/N = u_0(\rho) + \frac{1}{2}\rho \int u(r,\rho) g(r) \mathrm{d}r, \tag{1}$$

which consists of (i) the volume-dependent part, $u_0(\rho)$, which is independent of the relative positions of the ions and which largely determines the thermodynamics of liquid metals, and (ii) the structure-dependent part, which is expressed as a sum of pair potentials, $u(r,\rho)$. In Eq. (1), N is the number of ions included in a volume V such as $\rho(=N/V)$ is the number density of the ions and $g(r)$ is the pair correlation function defined as the Fourier transform of $S(q)$.

The methodology associated with the pseudopotential perturbation theory has been described in our previous papers [13,9] and will not be repeated here. In this work, we use the local pseudopotential of Fiolhais et al. [8] with the so-called individual parametrisation obtained for the solid state, and the local-field function of Ichimaru and Utsumi [14]. The resulting interionic potential has the common features of the metallic potential with a soft repulsion at short distance, coming from the direct Coulomb interaction between the ions, and damped Friedel oscillations resulting from an indirect interaction mediated by the conduction electrons as shown in Fig. 1 for the case of thallium.

With the interionic potential, $u(r,\rho)$, at our disposal, we perform classical MD simulations using a parallel code based on a domain-decomposition strategy [15]. The simulations are performed in the NVE ensemble for a system of N particles in a cubic cell, which is subject to standard periodic boundary conditions, and whose volume V is fixed to reproduce the experimental density ρ. The cut-off radius of

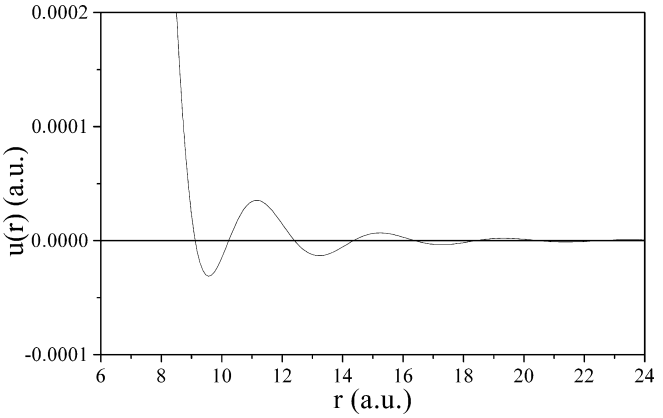


Fig. 1. Effective pair potential of liquid thallium near the melting point with Fiolhais' pseudopotential.

the interionic potential, $u(r,\rho)$, at roughly 3.5 times the distance of the first minimum is imposed. Equations of motion are solved with Verlet's algorithm in the velocity form with a time step of 1 fs for Al and 2 fs for Tl and Pb.

For the calculation of the pair correlation function, $g(r)$, and the structure factor, $S(q)$, the procedure of the simulations for each system is the following: 13500 particles are initially assigned to a perfect fcc lattice and are heated up to twice the desired temperature for 10^3 time steps so that we are sure that the system has completely melted and has lost the memory of its initial state. Then, this high temperature is released and the system is equilibrated at the experimental melting temperature, which is $T = 931$ K for Al, $T = 577$ K for Tl, and $T = 650$ K for Pb, during 3 ps. Finally, average physical quantities are calculated over a set of 350 independent configurations extracted during 15 ps.

The determination of the structure and isothermal compressibility is carried out by using the IE method. The latter consists of obtaining $g(r)$ by solving the set of equations comprised of the Ornstein-Zernike equation and a supplementary relation, which involves, on top of the correlation functions, the interionic potential, $u(r,\rho)$, and the so-called bridge function, $B(r)$. In the present work, we have chosen the form of Vompe and Martynov [8],

$$B(r) = A[\gamma(r) - u_A(r)/k_B T + B(r)]^2, \tag{2}$$

which is based on the concept of thermodynamic consistency (TC) through an adjustable parameter A. In this expression, $\gamma(r)$ is the indirect correlation function, $u_A(r)$ is the attractive part of the potential, $u(r,\rho)$, according to the Weeks-Chandler-Andersen splitting [16], and k_B is Boltzmann's constant. The difference between the results of the compressibilities obtained by using the virial pressure and compressibility routes is cancelled by adjusting A, i.e. by satisfying the relation

$$\frac{1}{k_B T}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 1 - 4\pi\rho \int r^2 c(r) \mathrm{d}r, \tag{3}$$

where $c(r)$ is the direct correlation function and P is the virial pressure expressed in terms of the volume term, $u_0(\rho)$,

the interionic potential, $u(r,\rho)$, and the pair correlation function, $g(r)$, as [17]

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{\partial u_0(\rho)}{\partial \rho} - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int r^3 \frac{\partial u(r;\rho)}{\partial r} g(r;\rho) dr. \quad (4)$$

Sometimes, Eq. (4) is used according to the prescription of the Ascarelli and Harrison [18] form that contains an extra term involving the density derivative of $u(r,\rho)$, but this expression seems not to be relevant in the field of soft matter [19]. As for us, we have shown in several previous works (see Ref. [13] and references therein) that this supplementary contribution is always negligible compared to the others in the case of liquid metals. Besides, an additional zero pressure condition is imposed in the left-hand side of Eq. (3), as described in Ref. [13], to take the electronic inconsistency into account.

The procedure of thermodynamic consistency, which consists of equaling both sides of Eq. (3) requires explicit numerical calculations of density derivative of pressure (Eq. (4)), and thus of $u_0(\rho)$, $u(r,\rho)$, and $g(r)$. To this end, we compute these derivatives using the tangent linear method, which is an automatic tool based on the differentiation of the code that calculates $g(r)$ itself [20] with respect to any relevant parameter. In this manner, the density derivatives of $g(r)$ are used for the determination of the thermodynamic quantities, and a second derivation with respect to the parameter A, which allows for the optimization of the bridge function, by means of a gradient method. For a more detailed description of the numerical algorithms involved in the calculation of the derivatives, we refer the interested reader to Ref. [6] and references therein.

3. Results and discussion

We come now to the presentation of the results. First of all, the melting temperature of the model, estimated using the void-nucleated technique [12], are $T = 1530 \pm 25$ K, $T = 590 \pm 20$ K, $T = 860 \pm 30$ K for Al, Tl, and Pb, respectively. For Tl, the predicted value is in nice agreement with the experimental one, while for Pb, it is a bit overestimated (about 25%). For Al, the melting temperature is larger by more than 50% with respect to the experiment.

To assess further the reliability of Fiolhais' pseudopotential, we compare the results of the MD simulations for Al, Tl and Pb with the experiments [21], as shown in Figs. 2–4. The numerical error in MD as well as in IE results is less than 1%, while it is not available for experimental data. Though a fairly good agreement is found in Fig. 2, it appears that the first peak of the pair correlation function of Al, at $T = 931$ K with number density $\rho = 0.0078$ a.u.$^{-3}$, overestimates that of the experiment. This is all the more true for the subsequent oscillations whose amplitude is larger than for the experimental curve. The height of the first peak of $g(r)$, well above 3, the onset of the splitting of the second peak and marked oscillations are characteristic of a supercooled state of Al. This is consistent with the value of

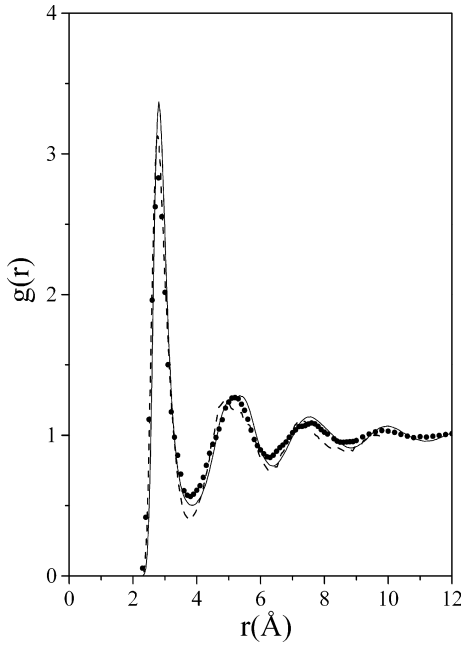


Fig. 2. Pair correlation function of aluminum at $T = 931$ K. Full circles correspond to the experimental data taken from Ref. 21. Solid and dashed curves represent our MD simulation results and those obtained in [23], respectively.

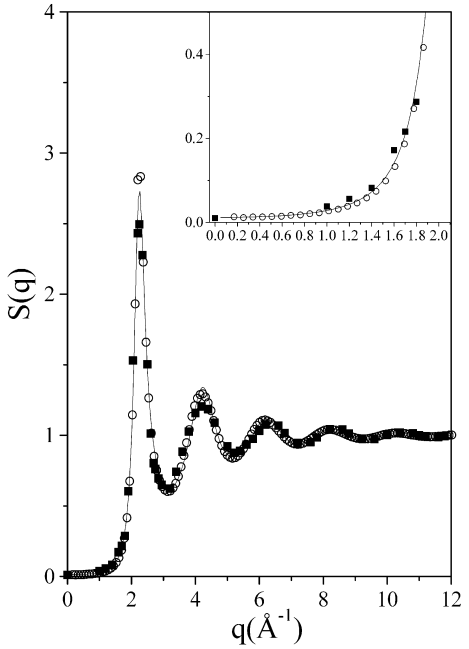


Fig. 3. Structure factor of thallium at $T = 577$ K. The solid line is the result of the IE scheme, the open circles correspond to the MD simulation results and the black squares represent the experimental curve taken from Ref. 21. The inset emphasises the small-q part of the structure factor.

the thermodynamic melting temperature of the model estimated above for Al. By inspecting the atomic dynamics emerging from the MD simulation through the mean-square displacement, it is found that the system keeps a liquid-like behavior. Similar problems have been

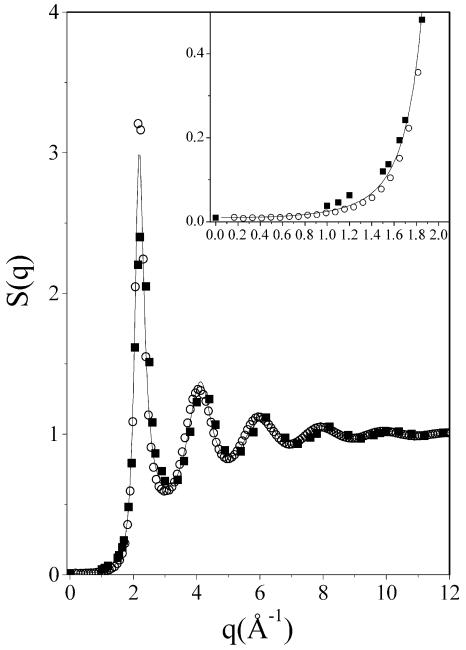


Fig. 4. Structure factor of lead at $T = 650$ K. Same caption as in Fig. 3.

encountered with other pseudopotentials [22–24], revealing a difficulty in constructing a reliable interionic potential for Al near the melting point. For instance, we have plotted the results obtained by Li et al. [23] with Ercolessi and Adams potential [25], which accurately reproduces the melting temperature. Nevertheless, there remain noticeable discrepancies between experimental and predicted static structure.

The structure factors for Tl and Pb, respectively at $T = 577$ K and $T = 650$ K, are shown in Figs. 3 and 4. The results are in good agreement compared to the experimental curves in the whole q-range, especially for Tl. It should be mentioned that the large simulation cells used in this work yield a precise description of $S(q)$ for the small-q part, down to 0.17 Å^{-1}. The curves can be extrapolated to $q = 0$ to estimate the values of the isothermal compressibility with a good degree of confidence. In view of the results of structural properties, the transferability of Fiolhais' pseudopotential is clearly established for Tl and Pb, while it is not completely the case for Al.

Since the effective pair potentials for Tl and Pb give reliable results for the structure factor in the liquid state, we will focus on these two elements for the description of the structure and thermodynamic properties within the integral equation theory. The results of $S(q)$ using the IE method are also displayed in Figs. 3 and 4. The comparison with the MD results is the means to test the IE scheme. Strikingly, an excellent agreement is found for Tl and Pb, especially at long wavelengths as shown in the insets. As the small-q region of $S(q)$ issued from the IE scheme is very similar to that of the MD simulations, it is seen that the IE scheme is reliable to describe the thermodynamic properties such as the isothermal compressibility (see the values given in Table 1).

Table 1
Thermodynamic properties of liquid thallium and lead near the melting point: ρ and T represent the number density and temperature for the MD and IE calculations, which are the experimental conditions [21], A is the parameter of the bridge function, and $S(0)$ is the value of the structure factor for $q = 0$

	Tl	Pb
ρ (a.u.)	0.0049	0.0046
T (K)	577	650
A	0.0653	0.0328
$S_{IE}(0)$	0.012	0.010
$S_{exp}(0)$	0.010	0.009
$S_{MD}(0)$	0.012	0.008

Subscripts exp and MD indicate the experimental [17] and molecular dynamics values, respectively.

This demonstrates the reliability of the bridge function of Vompe and Martynov [7] (Eq. (2)) to describe the structure and the thermodynamics of liquid polyvalent metals. Moreover, both theoretical results for the isothermal compressibility are both very close to the experimental values [17], showing the ability of Fiolhais' pseudopotential to describe the thermodynamic properties of Tl and Pb as well. With the Vompe and Martynov bridge function, the thermodynamic consistency is imposed through the parameter A whose value is optimised using the tangent linear method, in order to satisfy Eq. (3). The values of the parameter A given in Table 1 are always very small. As $A = 0$ implies $B(r) = 0$ in Eq. (2), it appears that the structure and thermodynamics of Tl and Pb are well described by an hypernetted-chain-type (HNC) integral equation. This finding is what we are waiting for knowing that the HNC equation is the most reliable approximation for soft interactions, such as the Coulomb potential, and that the high values of the valence for Tl and Pb give a marked ionic character to their interactions.

4. Conclusion

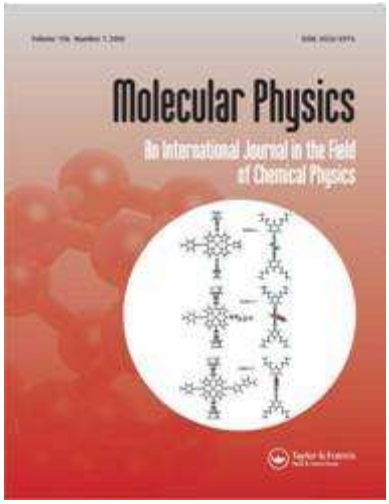
In the present work, we have performed calculations of the structural properties of aluminium, thallium and lead by means of MD simulation. For the description of the interactions, Fiolhais' pseudopotential [8] has been used in the framework of the second-order pseudopotential perturbation theory. A comparison with experimental pair correlation function and structure factor [21] shows that this pseudopotential, whose parameters are designed for the solid state, is transferable to the liquid state for the case of Tl and Pb. In the case of Al, though reasonable results are obtained for the structural properties, it appears that the melting point is largely overestimated and therefore the pseudopotential is only loosely transferable.

The results of the structure and thermodynamic properties have also been successfully calculated by the IE method for Tl and Pb. The comparison with the MD data shows that the bridge function of Vompe and Martynov [7] is well adapted for liquid metals and polyvalent elements in particular. This bridge function, based on the concept of

thermodynamic consistency, contains a parameter A optimised accurately in the framework of the tangent linear method in which the derivatives of the effective pair potential and the pair correlation function are calculated exactly. With the values of the parameter A that have been obtained this way, it is seen that integral equations of HNC-type are reliable to predict accurately the structural and thermodynamic properties of liquid polyvalent metals near the melting point.

References

[1] N.W. Ashcroft, D. Stroud, in: F. Seitz, D. Turnbull, H. Eirenreich (Eds.), Solid State Physics, Vol. 33, Academic, New York, 1978.
[2] J. Hafner, From Hamiltonians to Phase Diagrams, Springer, 1987.
[3] W.H. Young, Rep. Prog. Phys. 55 (1992) 1769.
[4] G.A. Martynov, Fundamental Theory of Fluids. Methods of Distribution Functions, Higer Bristol, 1992.
[5] C. Caccamo, Phys. Rep. 274 (1996) 1.
[6] I. Charpentier, N. Jakse, J. Chem. Phys. 114 (2001) 2284.
[7] A.G. Vompe, G.A. Martynov, J. Chem. Phys. 100 (1994) 5249.
[8] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren, M. Brajczewska, Phys. Rev. B 51 (1995) 14001;
C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. McLaren, M. Brajczewska, Phys. Rev. B 53 (1996) 13193.
[9] J.F. Wax, R. Albaki, J.L. Bretonnet, Phys. Rev. B 62 (2000) 14818.
[10] J.F. Wax, N. Jakse, I. Charpentier, Physica B 337 (2003) 154.
[11] J.F. Wax, R. Albaki, J.L. Bretonnet, Phys. Rev. B 65 (2001) 014301.
[12] N. Jakse, A. Pasturel, J. Chem. Phys. 123 (2005) 244512.
[13] M. Boulahbak, N. Jakse, J.F. Wax, J.L. Bretonnet, J. Chem. Phys. 108 (1998) 2111.
[14] S. Ichimaru, K. Utsumi, Phys. Rev. B 24 (1981) 7385.
[15] N. Jakse, I. Charpentier, Mol. Sim. 23 (2000) 293.
[16] J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, J. Chem. Phys. 54 (1971) 5237.
[17] M. Shimoji, Liquid Metals, Academic, 1977.
[18] P. Ascarelli, R.J. Harrison, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 385.
[19] A.A. Louis, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 9187.
[20] S. Labik, A. Malijevski, P. Vonka, Mol. Phys. 56 (1985) 709.
[21] Y. Waseda, The Structure of Non-crystalline Materials, McGrawHill, New York, 1980.
[22] J. Chihara, S. Kambayashi, J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 10221.
[23] G.X. Li, Y.F. Liang, Z.G. Zhu, C.S. Liu, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 2259.
[24] K.J. Dong, R.S. Lui, A.B. Yu, R.P. Zou, J. Y Li, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 743.
[25] F. Ercolessi, J.B. Adams, Europhys. Lett. 26 (1994) 583.



Integral Equation Study of the Square-Well Fluid for Varying Attraction Range

Journal:	*Molecular Physics*
Manuscript ID:	TMPH-2008-0209.R1
Manuscript Type:	Full Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	El Mendoub, El Bahloul; Université Paul Verlaine Metz, LPMD Wax, Jean-Francois; Université Paul Verlaine Metz, LPMD Charpentier, Isabelle; Université Paul Verlaine Metz, LPMM Jakse, Noel; Grenoble Institute of Technology, SIMAP
Keywords:	Integral equations, square-well fluid, liquid-vapour coexistence, colloids

scholarONE™
Manuscript Central

Integral Equation Study of the Square-Well Fluid for Varying Attraction Range

E. B. El Mendoub[1], J.- F. Wax[1], I. Charpentier[2] and N. Jakse[3]

[1]*Laboratoire de Physique de la Matière Dense,*

Université Paul Verlaine Metz, 1, bd F. D. Arago,

CP 87811, 57078 Metz Cedex 3, France

[2]*Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux,*

UMR CNRS 7554, Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex 1, France and

[3]*Laboratoire Sciences et Ingénierie, Matériaux et Procédés (SIMAP),*

UMR CNRS 5266, PHELMA- Grenoble INP,

BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France.

Abstract

In the present work, the properties of the square-well fluid (SW) for varying attraction range are investigated in the framework of the integral equation method. The pair-correlation functions are calculated for a wide range of the potential attraction including the colloidal regime, and the liquid-vapour phase diagram as well as the critical parameters are determined for attraction ranges spanning from the van der Waals limit down to the metastable region. An overall good agreement is found compared to available simulation data as well as several theoretical approaches.

For Peer Review Only

I. INTRODUCTION

Complex systems such as colloidal suspensions or protein solutions have attracted much attention from the scientific community. An important issue in this field is to understand the role played by the range of attraction in controlling of the thermodynamics and the phase behavior in such systems driven by complex effective interactions[1]. It has been argued that the details of the interactions might have little influence, and a generalized law of corresponding states seems to govern the system. The size of the particles mapped by an equivalent hard-sphere (HS) diameter and the second virial coefficient, containing a simple energetic parameter, act as the scaling variables[2–4]. This reinforces the possibility to describe such kind of systems with very simplified models of interactions.

Interestingly, the square-well (SW) potential whose the potential energy as a function of the distance of separation r reads

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma < r \leq \lambda\sigma, \\ 0 & r > \lambda\sigma, \end{cases} \tag{1}$$

which is the simplest model that exhibits a liquid-vapour equilibrium and obeys a law of corresponding states. Its three parameters are the size of the hard spheres, σ, the strength ε, and the width λ of the potential-well. Obviously, the HS potential is recovered when $\varepsilon = 0$, otherwise the range of attraction can be controlled by varying λ such that various kind of fluids can be treated. The infinitely short-range limit ($\lambda \to 1$, and $\varepsilon \to \infty$) corresponds to the sticky HS model[5] and short ranges of the potential ($\lambda < 1.25$) are taken as models of colloidal suspensions[6] and protein solutions[7]. Intermediate ranges ($1.5 \leq \lambda < 2$) intend to mimic simple fluids, and longer ranges correspond to very shallow potentials, for instance with $\lambda \to \infty$, corresponding to the van der Waals mean field theory, a limit which is numerically reached[8] for $\lambda = 3$. Therefore, due to the simplicity of its mathematical expression and its applicability to a wide class of fluids, the SW model represents a useful benchmark for theoretical developments. Most of the works reported in the literature were devoted to the intermediate-ranged potentials for which the model behaves in a qualitative manner as a normal fluid. Some interest has regained recently since it has been shown that short ranges are particularly well-suited to the description of colloids[6,9,10].

A large amount of work was devoted to the understanding of the structural and thermodynamic properties including the liquid-vapour phase coexistence of the SW fluids. Numerical simulations, based on molecular dynamics and Monte-Carlo (MC) methods[8,11–15], were mostly used to study

For Peer Review Only

the SW potential for the intermediate-ranges of the potential. Only a few of them were devoted to the short-ranged domain[2,15,16]. Analytical theories for the structure[17,18], thermodynamics[19], and liquid-vapour coexistence[20] were developed on the basis of either the van der Waals theory or HS perturbation method or the renormalization group (RG) approach[21] for various ranges of the potential. Besides, semi-analytical methods, based on the statistical physics of fluids such as the integral equations (IE), which consists in solving numerically the Ornstein-Zernike (OZ) equation together with an approximate closure relation have been thoroughly used in the seventies and eighties[22]. In this framework, the hierarchical reference theory (HRT)[23] and the self-consistent OZ approximation (SCOZA)[24] are successful to deal with the critical behaviour of the SW fluids for various ranges of attraction.

Of particular interest is the integral equation proposed by Sarkisov[25] to treat the structure and the thermodynamics of fluids, which has proven to achieve a good degree of thermodynamic consistency[26]. It has been previously applied to a wide class of Lennard-Jones type potentials[27] and also to discontinuous potentials such as the HS[28] and the attractive Yukawa potentials[29]. The aim of the present work is to investigate the properties of the SW fluids covering attraction part of the potential from the short-range to the van der Waals limit on the same footing. For this purpose, the have carried out calculations using the Sarkisov[25,29] integral equation method coupled with efficient numerical tools, namely, the tangent linear method to get exact derivatives and an adaptative technique[27]. We show that within the present IE approach: (i) a correct description of the pair-correlation functions can be obtained for a wide range of the potential attraction including the colloidal regime and (ii) the liquid-vapour phase diagram as well as the critical parameters can be calculated for the whole domain of λ for which coexistence exists.

The layout of the paper is the following. Section 2 briefly describes the integral equation method, the thermodynamic properties as applied to the SW model, as well as the numerical techniques to construct the liquid-vapour phase diagrams. The results for the structural properties and the liquid vapour coexistence are presented and discussed in Section 3. In Section 4 we summarize and conclude.

For Peer Review Only

II. THEORETICAL BACKGROUND

A. Integral equations

Let us consider a fluid at a temperature T, and number density ρ in which the particles interact through a pair-potential $u(r)$. According to the OZ equation, the total correlation function, $h(r)$, between two particles is defined as the sum of the direct correlation function, $c(r)$, and the indirect correlation function, $\gamma(r)$:

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r')c(\left|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\right|)d\mathbf{r}' = c(r) + \gamma(r). \tag{2}$$

The integral equation method consists in solving Eq. (2) together with a closure relation whose formal expression for the pair-correlation function $g(r)$ $(= h(r) + 1)$ is

$$g(r) = \exp\left[-\beta u(r)\right] \exp[\gamma(r) + B(r)]\,, \tag{3}$$

$\beta = 1/k_B T$ being the inverse temperature and k_B Boltzmann's constant. The bottleneck of the method is that Eq. (3) depends on the bridge function, $B(r)$, which represents an infinite sum of elementary bridge diagrams[30]. Following Sarkisov's scheme[25] the bridge function is written as

$$B(r) = [1 + 2\gamma^*(r)]^{1/2} - 1 - \gamma^*(r). \tag{4}$$

The function $B(r)$ is a functional in terms of the indirect correlation function and also of the interaction potential. In this closure relation, a renormalization concept of the indirect correlation function has been introduced by considering $\gamma^*(r)$ rather than $\gamma(r)$ in $B(r)$. Such an idea was implemented by Lee *et al.*[32] for the Lennard-Jones with $\gamma^*(r) = \gamma(r) - \beta u_2(r)$, where $u_2(r)$ is the attractive part of the pair potential according to the Weeks, Chandler and Andersen (WCA) splitting[31]. For the hard-sphere (HS) potential, an efficient renormalization was found, namely $\gamma^*(r) = \gamma(r) + \rho f(r)/2$, $f(r)$ $(= \exp(-\beta u(r)) - 1)$ being the Mayer function[33]. In a recent work[29], we have extended this renormalization to the hard-core Yukawa potential as

$$\gamma^*(r) = \begin{cases} \gamma(r) + \rho f(\sigma^+)/2, & r < \sigma, \\ \gamma(r) + \rho f(r)/2, & r \geq \sigma, \end{cases} \tag{5}$$

that we adopt also here for the SW model of interaction. *The renormalized indirect correlation function is then a discontinuous function. However this poses no conceptual problem since the numerical solution is obtained through the LVM method in the Fourier space where the correlation functions are continuous.*

URL: http://mc.manuscriptcentral.com/tandf/tmph

For Peer Review Only

B. Thermodynamic quantities

Specific forms of the thermodynamic properties have to be used for the SW potential. The excess energy E is expressed as

$$\frac{E}{N} = -2\pi\varepsilon\rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g(r) r^2 dr \tag{6}$$

The compressibility factor Z is determined from the virial equation of states such as :

$$Z = \frac{\beta P}{\rho} = 1 + \frac{2\pi\rho\sigma^3}{3}\left\{g(\sigma^+) - \lambda^3\left[g\left((\lambda\sigma)^-\right) + g\left((\lambda\sigma)^+\right)\right]\right\}, \tag{7}$$

where P is the pressure. The inverse isothermal compressibility, $1/\chi_T$, is obtained from a density derivative of the pressure

$$\begin{aligned}\beta\frac{\partial P}{\partial\rho} = 1 + \frac{4\pi\rho\sigma^3}{3\beta}g(\sigma^+) + \frac{2\pi\left(\rho\sigma^3\right)^2}{3\beta}\frac{\partial g(\sigma^+)}{\partial\rho} \\ - \frac{4\pi\rho\left(\sigma\lambda\right)^3}{3}\left\{\left[g\left((\sigma\lambda)^+\right) - g\left((\sigma\lambda)^-\right)\right] + \frac{\rho}{2}\left[\frac{\partial g((\sigma\lambda)^+)}{\partial\rho} - \frac{\partial g((\sigma\lambda)^-)}{\partial\rho}\right]\right\}\end{aligned} \tag{8}$$

Finally, the excess chemical potential is calculated using the approximate form proposed by Kyseliov and Martynov[34]

$$\beta\mu^{\mathrm{ex}} = 4\pi\rho\int_0^{\infty}\left[\gamma^*(r) + B(r) - h(r) + \frac{1}{2}h(r)\left\{\gamma^*(r) + \frac{4}{3}B(r)\right\}\right] r^2 dr. \tag{9}$$

The construction of the liquid-vapour coexistence curves is based on conditions of thermal, mechanical and chemical equilibria. The thermodynamic points of the liquid (l) and vapour (v) phases belonging to the binodal line satisfy the relations:

$$T_l = T_v, \qquad P_l = P_v, \qquad \mu_l = \mu_v. \tag{10}$$

The chemical potentials μ_l and μ_v are obtained from Eq.(9) by $\mu = \mu^{\mathrm{ex}} + k_{\mathrm{B}}T\ln(\rho\sigma^3)$.

The domain of mechanical stability is limited by the spinodal line, which can be obtained from the state points corresponding to the extrema of the virial pressure along each isotherm. These are the points in the metastable region where the inverse isothermal compressibility given by Eq. (8) becomes zero. As argued by Sarkisov[26], when approaching the instable region, correlation functions including $g(r)$ itself display a diverging correlation radius that affects the thermodynamic calculations due to long-range truncation effects. However, the inverse compressibility calculated from the virial route and given by Eq. (8) does not depend explicitely on the asymptotic form of the correlation functions, as only the values of $g(r)$ at the discontinuities are involved, and therefore

For Peer Review Only

it is not affected by these long-range effects. Consequently, the right-hand side of Eq. (8) can be calculated as soon as a valid solution of the IE exists, as it is not subject to long range truncation effects when approaching the unstable region. We thus define the spinodal line[35] as a zero value of Eq. (8). Our experience is that the quantity $1/\chi_T$ can be negative when a solution of IE is found in the instable region being therefore beyond the spinodal line.

C. Numerical techniques

The accurate calculation of the structure, thermodynamics and the liquid-vapour coexistence curve relies on efficient numerical tools that are presented briefly in this paragraph.

First, a numerical solution of the pair-correlation function within the integral equation is obtained through the algorithm of Labik *et al.*[36]. It combines the Newton-Raphson and the successive substitution (standard Picard scheme) methods guaranteeing a good stability and a fast solution. In a first stage, successive approximations of the indirect correlation function $\gamma(r,\rho,T)$ for a given state point (ρ,T) are generated through the following iterative process:

$$\gamma_{i+1}(r,\rho,T) = \mathcal{M}[\gamma_i(r,\rho,T)], \tag{11}$$

where $\mathcal{M}$ is a nonlinear functional derived from the OZ equation in the reciprocal space as

$$\tilde{\gamma}(q) = \frac{\rho\tilde{c}^2(q)}{1-\rho\tilde{c}(q)}. \tag{12}$$

The direct correlation function $\tilde{c}(q)$ is expressed as a function of $\gamma(r)$ in the direct space by means of the closure relation, which in the present work is given by Eqs. (4) and (5). The second stage corresponds to the Newton-Raphson part, in which the functional $\mathcal{M}$ is linearized with respect to γ as:

$$\mathcal{M}[\gamma] \simeq \mathcal{M}[\gamma_0] + \Delta\gamma.\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial\gamma}[\gamma_0], \tag{13}$$

about initial guess $\gamma_0(r)$ assumed to be sufficiently close to the solution $\gamma(r)$, i.e. $\gamma(r) = \gamma_0(r) + \Delta\gamma(r)$ with $\Delta\gamma(r)$ small (the interested reader is referred to[36] for the specific expression of $\mathcal{M}$ as well as technical details). The NR method, which consists in estimating the unknown difference $\Delta\gamma$ at each step of the iterative process given by Eq. (11) converges quadratically. Finally, a solution at state point (ρ,T) is found when $\Delta\gamma$ vanishes. From a technical point of view, the correlation functions are discretized in the r space on a grid of 4096 points with a mesh of 0.0125σ, which implies a spatial extension $R_{\max} = 51.2\sigma$, sufficient for an accurate numerical integration and a fast Fourier transform.

For Peer Review Only

Secondly, the determination of the thermodynamic quantities of interest have expressions containing not only the pair-correlation function $g(r)$ but also its thermodynamic derivatives either with respect to density or temperature that have to be evaluated. This is the case for the isothermal compressibility given by Eq. (8). For this purpose the tangent linear method[37] gives us the possibility to compute locally all the thermodynamic functions in an "exact" manner for each state point (T, ρ), i.e. without having recourse to a finite difference method. The tangent linear technique is applied directly to the code of Labik *et al.,* using an automatic differentiation tool, namely, the software ODYSSEE[39] (we refer the interested reader to previous papers for a more detailed description[40]).

Finally, as the thermodynamic properties are calculated locally at any state point (T, ρ), an adaptative technique enables us to perform an efficient and accurate systematic mapping of the thermodynamic space, in order to construct easily the binodal and spinodal lines as close to the critical point as possible. The detailed description can be found in a reference paper[27], and will not be repeated here. It is worth emphasizing that the adaptative technique used here drives the whole process and makes calls to the differentiated code of Labik *et al.* at each state point needed for the mapping. The latter is started with an initial guess $\gamma_0(r, \rho, T)$ and the solution is computed at the nearby state point $(\rho, T + \Delta T)$ where ΔT is small enough to get a small difference $\Delta\gamma$, which is one of the keys for a fast resolution of the Labik *et al.* algorithm for successive state points. Technically, a good compromise between accuracy and speed for the two-dimensional grid is to use an initial temperature step $\Delta T = 0.01 k_B/\varepsilon$ and density step $\Delta\rho = 0.01\sigma^{-3}$.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The central quantities entering the calculation of the thermodynamic functions needed to construct the liquid-vapour phase diagram are the pair-correlation function $g(r)$ and its temperature and density derivatives. A comparison with simulation data offers the possibility of probing the IE directly at the microscopic level. In Figures 1 and 2, the calculated $g(r)$ are respectively plotted for values of λ in the domain $[1.3; 2.0]$, belonging to the intermediate attraction range, and $[1.05; 1.2]$ corresponding to the colloidal regime. Our results are compared with existing Monte-Carlo simulations in the canonical ensemble (NVT) by Largo *et al.*[18]. In the intermediate attraction range, the curves reveal an excellent agreement with the MC simulation data at both low and high densities, whatever the values of λ. The height and shape of the first peak is well reproduced, as well as the subsequent oscillations for $r > \lambda$. In the short range of attraction range, the curves of Figure

URL: http://mc.manuscriptcentral.com/tandf/tmph

For Peer Review Only

2 show a reasonable agreement at low density. At high densities, the IE method underestimates substantially the MC simulation data regarding the height of the first peak of $g(r)$ and overestimates the oscillations for distances just beyond $r = \lambda$. It is worth mentioning however that the concordance is still reasonable for $\lambda = 1.2$.

As can be seen in Eqs. (6) to (8), the values of $g(\sigma^+)$, $g(\lambda^-)$ and $g(\lambda^+)$ drive the thermodynamics of the SW fluid. Table I gathers these values as well as the corresponding MC data of Largo *et al.*[18] to provide a general and quantitative view of the performance of the present IE scheme. Different values of λ are considered in the short and intermediate attraction range, as a function of density for several isotherms. The general trends that emerge from the analysis of Table I confirms the one inferred from the curves of $g(r)$. The results are especially in good accordance for the intermediate range of λ. They remain good with the simulation data in the domain of λ corresponding to the short range of attraction at low and moderate densities, provided that the temperature is not too low. The disagreement with the simulation data limits to $\lambda = 1.05$ and $\lambda = 1.1$ at high density, as already seen for the pair-correlation function. Finally, the results found in Table I demonstrate the reliability of the present IE scheme, i.e. its ability to describe the structural properties of the SW fluid over a wide domain of thermodynamic states as well as of interaction ranges λ, except for the two lowest values of λ.

A stringent test for the reliability of the present integral equation approach is to determine the liquid-vapour phase diagram and to compare the predicted results to available simulation data. We recall that the accuracy of the phase diagram lies on the quality of the calculated thermodynamic functions which in turn depend essentially on the values of $g(\sigma^+)$, $g(\lambda^-)$ and $g(\lambda^+)$ studied above, as well as their thermodynamic derivatives calculated in an exact manner through tangent linear technique. On the one hand, the pressure and the chemical potential given respectively by Eqs. (7) and (9) are needed for the binodal line and, on the other hand, the inverse compressibility (Eq. (8)), that controls the mechanical stability of the system, yields the spinodal line. For the determination of the critical parameters, we follow the technique described in our preceeding work[27] and we refer the reader to it for further details. In this method, the error bars are controled by fixing the minimum value of the temperature step and that of the density step of the adaptative grid. In the vicinity of the critical point these are $0.001 k_B/\varepsilon$ and $0.001\sigma^{-3}$, respectively.

Let us first examine the results for the long attraction range ($2 < \lambda \leq 3$). To our best knowledge, no simulation data exist for $\lambda > 3$, above the van der Waals limit[8]. Figure 3 shows the IE curves which are compared to those of the SCOZA method as well as to the Gibbs ensemble Monte-Carlo (GEMC) simulation data of Patel *et al.*[13]. For $\lambda = 3$ (upper curve) the GEMC simulation data of

For Peer Review Only

Orkoulas and Panagiotopoulos[12] as well as the molecular dynamics results of Benavides *et al.*[8] have also been included. For the four values of λ covering this range, the IE method yields a binodal line in very good agreement with the simulation data. It appears that the IE and SCOZA[24] predictions are of comparable accuracy for the high density branch, while the SCOZA seem to be slightly better for the low density branch for $\lambda = 2.8$ and 3. The critical parameters are gathered in Table II along with the simulation data when available and with those of theoretical approaches, namely SCOZA, HRT[23] and RG[21]. These have been inferred within the IE scheme from the position of the maximum of the spinodal line. The obtained values are close to SCOZA, HRT and RG ones, especially, the critical temperature.

Figure 4 shows the liquid-vapour phase diagram for the intermediate attraction range ($1.5 \leq \lambda \leq 2$). An overall good agreement is found with respect to GEMC data of Patel *et al.*[13] for the three values of λ considered. Interesting enough, for the high density (liquid) branch, it appears that the IE gives better results than the SCOZA for $\lambda = 1.5$ and $\lambda = 1.75$. For the coexistence curves, calculated for the shorter range of attraction and shown in Figure 5, a different situation emerges. In the case of $\lambda = 1.25$, both the IE and SCOZA, which give similar results, fail to reproduce the high density branch when compared to the simulation data of Patel *et al.*[13] and del Rio *et al.*[14]. For $\lambda = 1.375$, this is also the case, nevertheless the IE approach gives better predictions. It is worth mentioning however that, for $1.25 \leq \lambda \leq 2$ the critical parameters inferred from the IE (see Table II) are close to the SCOZA ones, and are also in reasonable agreement with the MC data. It appears that, away from the critical region, the IE is more reliable than the SCOZA for the liquid branch of the coexistence curve.

As can be seen on Figures 3, 4, and 5, the temperature range of the liquid-vapour coexistence is reduced with decreasing values of λ. The question of the disappearance of the liquid-vapour coexistence with the narrowing of the potential well has been studied for various type of potentials[41]. For the SW potential, it is worth mentioning that Tejero and co-workers[42] have shown that the simple van der Waals theory predicts a vanishing of the coexistence around $\lambda = 1.25$. More recently, Liu et al.[16] using GEMC simulation in conjunction with an aggregation volume biased technique have pointed out that the triple point disappears for $\lambda = 1.25$ and a sublimation line takes place for all temperatures. The liquid-vapour coexistence, which can nevertheless be constructed, become metastable and hidden under it. Such findings could explain the difficulties encountered by both the IE and SCOZA methods to reproduce the binodal line for this value of λ. Liu *et al.* have shown that such a "metastable" liquid-vapour coexistence could be determined by simulation[16] down to $\lambda = 1.15$. In the same spirit, we have tested the ability of the IE method to determine

URL: http://mc.manuscriptcentral.com/tandf/tmph

For Peer Review Only

the liquid-vapour coexistence curves for values of λ below 1.25, and Figure 5 shows the binodal lines obtained for $\lambda = 1.20$ and $\lambda = 1.175$. The critical temperatures and densities predicted by our IE approach are lower that those obtained from HRT. We mention that below $\lambda = 1.175$, no binodal line could be calculated and the value of 1.175 can by considered as the limit for the present integral equation scheme, which is very close to that found from the computer simulation[16].

IV. CONCLUSION

To summarize the integral equation method is used to study the properties of the square-well fluid for varying attraction range. The calculations are carried out with the self-consistent closure relation proposed by Sarkisov[25]. We have shown that the pair-correlation functions can be accurately described for a wide range of the potential attraction including the colloidal regime by comparison with simulation data. For the smallest values of λ (1.05 and 1.1) correct results are obtained only at low densities and high temperatures.

The liquid-vapour phase diagram as well as the critical parameters are obtained for $1.175 \leq \lambda \leq 3$, using the adaptative technique associated to the tangent linear method to get exact thermodynamic derivatives of the pair-correlation function. In particular, for long attraction range ($2 < \lambda \leq 3$) the integral equations predicts accurately the binodal line with respect to the simulation data. Our results are close to those obtained from the SCOZA method[24], including the critical parameters. In the intermediate range of attraction ($1.5 \leq \lambda \leq 2$), a reliable description of the liquid-vapour coexistence curves and critical parameters is found, while for shorter values ($1.25 \leq \lambda < 1.5$), namely down to the stability limit[16] the results are only in qualitative agreement with the simulation data, especially for the liquid branch of the binodal. Nevertheless, it appears that for the intermediate and short ranges, the latter is generally better described by the IE scheme than the SCOZA. Results for the liquid-vapour phase diagram is also obtained in the region with $\lambda < 1.25$, and a limit of $\lambda = 1.175$ is found, close to that obtained by state-of the-art simulation technique[16].

[1] M. H. J. Hagen, E. J. Meijer, G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel, and H. N. W. Lekkerkerker, Nature (London) **365**, 425 (1993).

[2] M. Noro and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **113**, 2941 (2000).

[3] G. Foffi, C. D. Michele, F. Sciortino, and P. Tartaglia, Phys. Rev. Lett. **94**, 078301 (2005).

URL: http://mc.manuscriptcentral.com/tandf/tmph

For Peer Review Only

[4] G. Foffi, and F. Sciortino, Phys. Rev. E **74**, 050401(R) (2006).

[5] J. Largo, M. A. Miller, and F. Sciortino, J. Chem. Phys. **128**, 134513 (2008).

[6] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, Th. Voigtmann, and E. Zaccarelli, Phys. Rev. E **63**, 011401 (2001); G. Foffi, G. D. McCullagh, A. Lawlor, E. Zaccarelli, K. Dawson, F., Sciortino, P. Tartaglia, D. Pini, and G. Stell, Phys. Rev. E **65**, 031407 (2002).

[7] A. Lomakin, N. Asherie and G. B. Bendek, J. Chem. Phys. **104**, 1646 (1996);.J. F. Lutsko, and G. Nicolis, J. Chem. Phys. **122**, 244907 (2005).

[8] A. L. Benavides, F. del Río, and J. Alejandre, Mol. Phys. **74**, 321 (1991).

[9] A. Lang, G. Kahl, C. N. Likos, H. Löwen, and M. Watzlawek, 1999, J. Phys.: condens. Matter **11**,10143 (1999);

[10] E. Zaccarelli, G. Foffi, K. A. Dawson, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, and P. Tartaglia, J. Phys.: condens. Matter **15**, S367 (2003).

[11] P. Bolhuis, M. Hagen, and D. Frenkel, Phys. Rev. E **50,** 4840(1994).

[12] G. Orkoulas and A. Z. Panagiotopoulos, J. Chem. Phys. **110**, 1581 (1999).

[13] B. H. Patel, H. Docherty, S. Varga, A. Galindo, and G. C. Maitland, Mol. Phys. **103**, 129 (2005).

[14] F. del Rio, E. Avalos, R. Espindola, L. F. Rull, G. Jackson, and S. Lago. Mol. Phys. **100**, 2531 (2002).

[15] R. Lopez-Rendon, Y. Reyes, and P. Orea, J. Chem. Phys. **125**, 084508 (2006).

[16] H. Liu, S. Garde, and S. Kumar, J. Chem. Phys. **123**, 174505 (2005).

[17] J. Largo and J. R. Solana, Fluid Phase Equilib. **193**, 277 (2002).

[18] J. Largo, J. R. Solana, S. B. Yuste and A. Santos, J. Chem. Phys. **122**, 084510 (2005).

[19] J. Largo, and J. M. Solana, Phys. Rev. E **67**, 066112 (2003).

[20] A. L. Benavides and F. del Rio, Mol. Phys. **68**, 983 (1989); A. Gil-Villegas, F. del Rio, and A. L. Benavides, Fluid Phase Equilib. **119**, 97 (1996).

[21] J. A. White, J. Chem. Phys. **113**, 1580 (2000).

[22] C. Caccamo, Phys. Rep. **274**, 1(1996).

[23] A. Reiner, G. Kahl, J. Chem. Phys. **117**, 4925 (2002).

[24] E. Scholl-Paschinger, A. L. Benavisdes, and R. Castañeda-Priego, J. Chem. Phys. **123**, 234513 (2005).

[25] G. Sarkisov, J. Chem. Phys., **114**, 9496 (2001).

[26] G. Sarkisov, J. Chem. Phys. **119**, 373 (2003).

[27] I. Charpentier and N. Jakse, J. Chem. Phys. **123**, 204910 (2005).

[28] E. B. E. Mendoub, *Thèse de Doctorat* (Université Paul Verlaine-Metz 2008).

[29] E. B. El Mendoub, J.-F. Wax, and N. Jakse, Phys. Rev. E 74, 052501 (2006).

[30] G. A. Martynov, *Fundamental Theory of Fluids. Methods of Distribution Functions* (Higer, Bristol 1992).

[31] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **54**, 5237 (1971).

[32] L. L. Lee, D. Ghonasgi and E. Lomba, J. Chem. Phys. **104,** 8058 (1996).

[33] L. L. Lee, J. Chem. Phys. **103**, 9388 (1995); *ibid.*, J. Chem. Phys. **107**, 7360 (1997).

[34] O. E. Kiselyov, and G. A. Martynov, J. Chem. Phys. **93**, 1942 (1990).

For Peer Review Only

[35] P.G. Ferreira, R. L. Carvalho, M. M. Telo da Gama and A. G. Schlijper, J. Chem. Phys. **101**, 594 (1985).

[36] S. Labik, A. Malijevski, and P. Vonka, Mol. Phys. **56**, 709 (1985).

[37] A. Griewank and C. F. Corliss (Eds.), *Automatic Differentiation of Algorithms: Theory, Implementation and Applications* (SIAM, Philadelphia 1991).

[38] A. Griewank, *Evaluating Derivatives: Principles and Techniques of Algorithmic Differentiation*, Frontiers in Applied Mathematics (SIAM 2000).

[39] C. Faure and Y. Papegay, *Odyssée Version 1.6: The language reference manual*, Rapport Technique INRIA **RT-211** (1997). The interested reader is referred to the Internet site autodiff.com for a review of available automatic differentiation tools.

[40] I. Charpentier and N. Jakse, J. Chem. Phys. **114**, 2284 (2001); N. Jakse, and I. Charpentier, Phys. Rev. E **67**, 061203 (2003).

[41] G. Malescio, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 073101 (2007).

[42] C. F. Tejero, A. Dannoun, H. N. V. Lekkerkerker, and M. Baus, Phys. Rev. Lett. **73**, 752 (1994); A. Dannoun, C. F. Tejero, and M. Baus, Phys. Rev. E **50**, 2913 (1994).

For Peer Review Only

List of figures

Figure 1: Pair-correlation function $g(r)$ in the intermediate attraction range for density $\rho\sigma^3 = 0.2$ (a), and $\rho\sigma^3 = 0.8$ (b). In both panels, the solid, dashed and dotted lines correspond respectively to the IE results for $\lambda = 1.30$ and $k_BT/\varepsilon = 1.0$, $\lambda = 1.50$ and $k_BT/\varepsilon = 1.0$, and $\lambda = 2.0$, and $k_BT/\varepsilon = 3.0$. The symbols (circles, up triangles and diamonds respectively) are the corresponding MC simulation data[18].

Figure 2: Pair-correlation function $g(r)$ in the short attraction range for density $\rho\sigma^3 = 0.2$ (a), and $\rho\sigma^3 = 0.8$ (b). In both panels, the solid, dashed and dotted lines correspond respectively to the IE results for $\lambda = 1.05$ and $k_BT/\varepsilon = 0.5$, $\lambda = 1.10$ and $k_BT/\varepsilon = 0.5$, and $\lambda = 1.20$ and $k_BT/\varepsilon = 0.7$. The symbols (circles, up triangles and diamonds respectively) are the corresponding MC simulation data[18].

Figure 3: Liquid-vapour phase diagram of a SW fluid for long attraction range, namely $\lambda = 2.3$, $\lambda = 2.5$, $\lambda = 2.8$, and $\lambda = 3.0$ from the bottom to the top. The thick lines and dashed lines correspond to the results of the IE method respectively for the binodal and spinodal lines. The dash-dotted lines represent the curve $\rho_m\sigma^3 = (\rho_l\sigma^3 + \rho_v\sigma^3)/2$, where $\rho_l\sigma^3$ and $\rho_v\sigma^3$ are the densities of the liquid and vapour branches of binodal line. The thin lines are the SCOZA results[24], while the open circles, up triangles and squares correspond respectively to the simulation data of Patel *et al.*[13], Orkoulas and Panagiotopoulos[12] , and Benavides *et al.*[8].

Figure 4: Liquid-vapour phase diagram of a SW fluid for intermediate attraction range, namely $\lambda = 1.5$, $\lambda = 1.75$, and $\lambda = 2.0$ from the bottom to the top. The thick lines and dashed lines correspond to the results of our IE method respectively for the binodal and spinodal lines. The dash-dotted lines represent the curve $\rho_m\sigma^3 = (\rho_l\sigma^3+\rho_v\sigma^3)/2$, where $\rho_l\sigma^3$ and $\rho_v\sigma^3$ are the densities of the liquid and vapour branches of binodal line. The thin lines are the SCOZA results[24], while the open circles correspond to the simulation data of Patel *et al.*[13]

Figure 5: Liquid-vapour phase diagram of a SW fluid for intermediate and short attraction range, namely $\lambda = 1.175$, $\lambda = 1.20$, $\lambda = 1.25$ and $\lambda = 1.375$ from the bottom to the top. The thick lines and dashed lines correspond to the results of our IE method respectively for the binodal and spinodal lines. The dash-dotted lines represent the curve $\rho_m\sigma^3 = (\rho_l\sigma^3 + \rho_v\sigma^3)/2$, where $\rho_l\sigma^3$ and $\rho_v\sigma^3$ are the densities of the liquid and vapour branches of binodal line. The thin lines are the SCOZA results[24], while the open circles and open squares correspond respectively to the simulation data of Patel *et al.*[13] and del Rio *et al.*[14].

For Peer Review Only

List of tables

Table I: Comparison of the contact values $g(\sigma^+)$, $g(\lambda^+)$ and $g(\lambda^-)$ of the pair-correlation function obtained from our IE method with Monte Carlo data of[18] for several values of the attraction range λ, density $\rho\sigma^3$ and temperatures k_BT/ε.

Table II: Coordinates of the critical point inferred from the integral equations method for different values of λ, along with the MC simulation data of Bolhuis *et al.*[11] , Reyes and Orea[15] (a) and Orkoulas and Panagiotopoulos[12] (b), as well as theoretical results from the SCOZA[24], HRT[23] and renormalization group (RG)[21] approaches. The error bars are $0.001k_{\rm B}/\varepsilon$ for the temperature and $0.001\sigma^{-3}$ for the density (see text).

For Peer Review Only

TABLE I

λ	k_BT/ε	$\rho\sigma^3$	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
			IE	MC	IE	MC	IE	MC
1.05	0.5	0.1	7.100	7.304	7.070	7.278	0.993	0.987
		0.5	5.178	7.662	4.990	7.374	1.320	0.999
		0.7	4.776	8.081	4.357	7.587	1.973	1.030
	0.7	0.1	3.314	4.383	4.285	4.321	1.043	1.034
		0.5	4.651	5.557	4.423	2.237	1.421	1.257
		0.7	5.133	6.505	4.628	5.842	1.869	1.401
	1.0	0.1	2.928	2.964	2.903	2.923	1.076	1.071
		0.5	3.885	4.336	3.645	4.009	1.562	1.477
		0.7	4.734	5.457	1.183	4.759	2.011	1.746
1.1	0.5	0.1	6.977	7.254	6.917	7.179	0.966	0.973
		0.5	4.350	6.088	4.134	5.816	0.933	0.787
		0.7	4.035	5.667	3.485	5.307	1.343	0.718
	0.7	0.1	4.106	4.135	4.066	4.097	0.982	0.979
		0.5	3.892	4.334	3.608	4.028	1.060	0.966
		0.7	4.207	4.746	3.546	4.135	1.278	0.988
	1.0	0.1	2.814	2.774	2.829	2.790	1.025	1.026
		0.5	3.354	3.565	3.006	3.186	1.237	1.172
		0.7	3.995	4.263	3.199	3.463	1.450	1.273

TABLE I (Continued)

For Peer Review Only

λ	k_BT/ε	$\rho\sigma^3$	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
			IE	MC	IE	MC	IE	MC
1.2	0.7	0.1	4.093	4.126	4.002	4.030	0.965	0.968
		0.5	3.151	3.449	2.844	3.122	0.693	0.748
		0.7	3.308	3.281	2.579	2.810	0.708	0.675
	1.0	0.1	2.679	2.671	2.624	2.628	0.965	0.968
		0.5	2.773	2.799	2.346	2.415	0.890	0.888
		0.7	3.284	3.173	2.269	2.372	0.901	0.871
	1.5	0.1	2.009	2.016	1.953	1.956	1.003	1.004
		0.5	2.539	2.541	2.009	2.042	1.062	1.050
		0.7	3.253	3.168	2.010	2.063	1.087	1.059
1.5	1.5	0.1	1.955	1.952	1.836	1.832	0.941	0.941
		0.5	2.174	1.989	1.378	1.382	0.648	0.709
		0.7	3.069	2.783	1.191	1.115	0.454	0.590
	2.0	0.1	1.661	1.661	1.563	1.563	0.944	0.945
		0.5	2.167	2.006	1.261	1.274	0.732	0.771
		0.7	3.150	2.880	1.063	1.063	0.563	0.646
	3.0	0.1	1.448	1.44	1.350	1.351	0.966	0.968
		0.5	2.154	2.046	1.160	1.171	0.813	0.839
		0.7	3.169	2.998	0.974	0.982	0.651	0.704

TABLE I (Continued)

For Peer Review Only

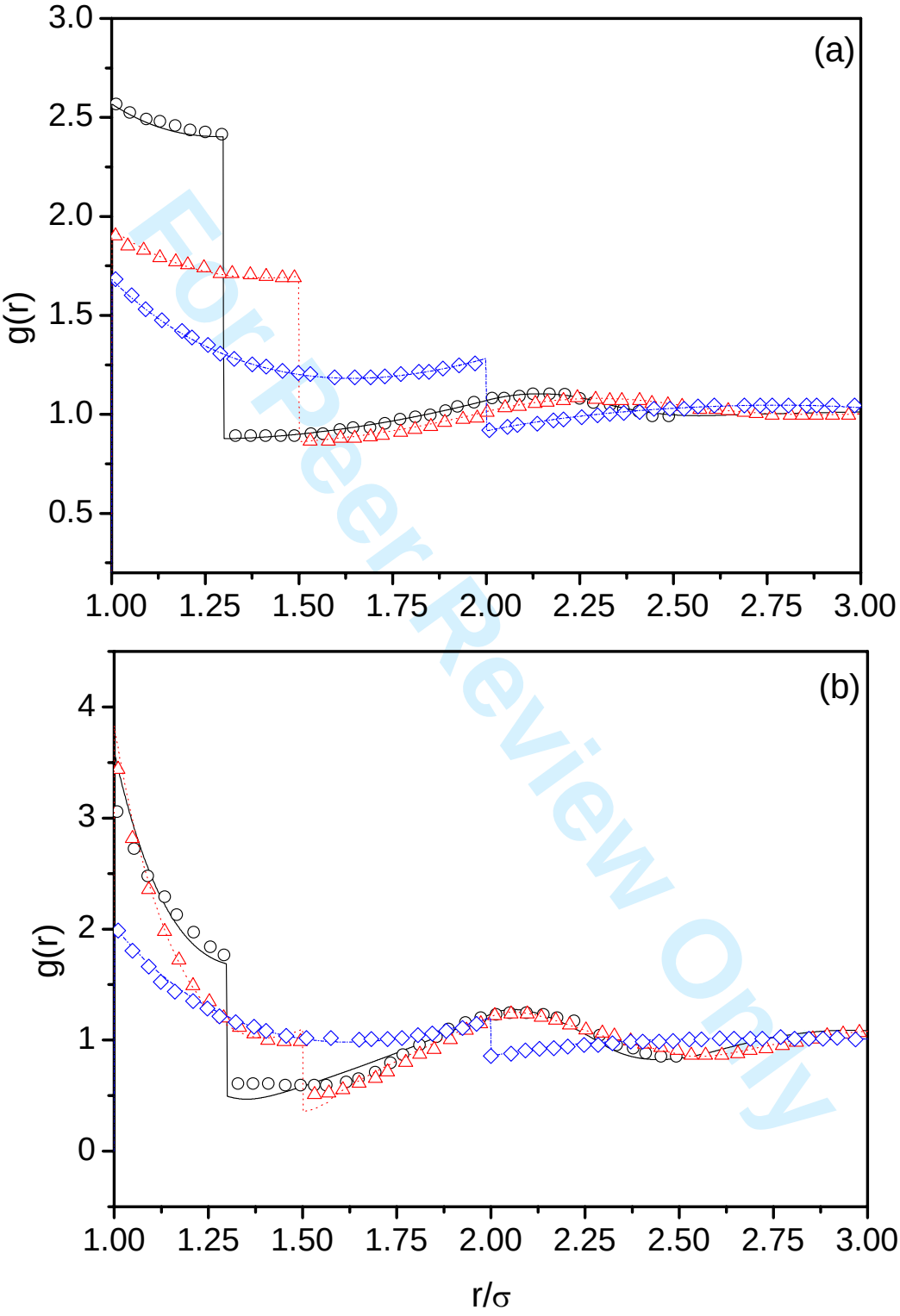
λ	k_BT/ε	$\rho\sigma^3$	$g(\sigma^+)$		$g(\lambda^-)$		$g(\lambda^+)$	
			IE	MC	IE	MC	IE	MC
1.8	2.0	0.1	1.844	1.839	1.606	1.599	0.975	0.974
		0.5	2.293	2.199	1.201	1.175	0.691	0.714
		0.7	3.348	3.487	1.184	1.141	0.671	0.693
	3.0	0.1	1.458	1.449	1.318	1.320	0.944	0.942
		0.5	2.211	2.162	1.086	1.079	0.760	0.773
		0.7	3.271	3.392	1.067	1.043	0.741	0.747
	5.0	0.1	1.299	1.297	1.172	1.169	0.958	0.956
		0.5	2.171	2.152	1.005	1.005	0.815	0.822
		0.7	3.216	3.318	0.982	0.970	0.794	0.794
3.0	3.0	0.1	1.563	1.564	1.352	1.346	0.969	0.968
		0.5	2.362	2.424	1.213	1.199	0.865	0.861
		0.7	3.398	3.669	1.331	1.322	0.964	0.949
	5.0	0.1	1.320	1.325	1.178	1.178	0.960	0.960
		0.5	2.151	2.300	1.114	1.109	0.912	0.910
		0.7	3.290	3.471	1.228	1.225	1.015	1.005

For Peer Review Only

	IE		MC		SCOZA		HRT		RG	
λ	$k_BT_c^*/\varepsilon$	$\rho_c\sigma^3$	$k_BT_c^*/\varepsilon$	$\rho_c\sigma^3$	$k_BT_c^*/\varepsilon$	$\rho_c\sigma^3$	$k_BT_c^*/\varepsilon$	$\rho_c\sigma^3$	$k_BT_c^*/\varepsilon$	$\rho_c\sigma^3$
1.175	0.552	0.252					0.656	0.452		
1.20	0.642	0.276					0.713	0.456		
1.25	0.792	0.352	$0.765^{(a)}$	$0.390^{(a)}$	0.761	0.343	0.767	0.415		
1.375	1.006	0.308	$1.00^{(a)}$	$0.345^{(a)}$	0.978	0.291	1.043	0.358		
1.5	1.218	0.255	1.219	0.299	1.210	0.272	1.211	0.272	1.218	0.310
1.75	1.836	0.246	1.811	0.284	1.809	0.249	1.979	0.241		
2	2.708	0.287	2.764	0.225	2.699	0.252	3.182	0.275		
2.3	4.424	0.281	-	-	4.366	0.278	4.326	0.275		
2.5	5.776	0.276	-	-	5.712	0.275	5.524	0.271		
2.8	8.034	0.256	-	-	8.069	0.262	8.024	0.266		
3	9.768	0.232	$9.99^{(b)}$	$0.26^{(b)}$	9.941	0.258	9.925	0.621	9.877	0.257

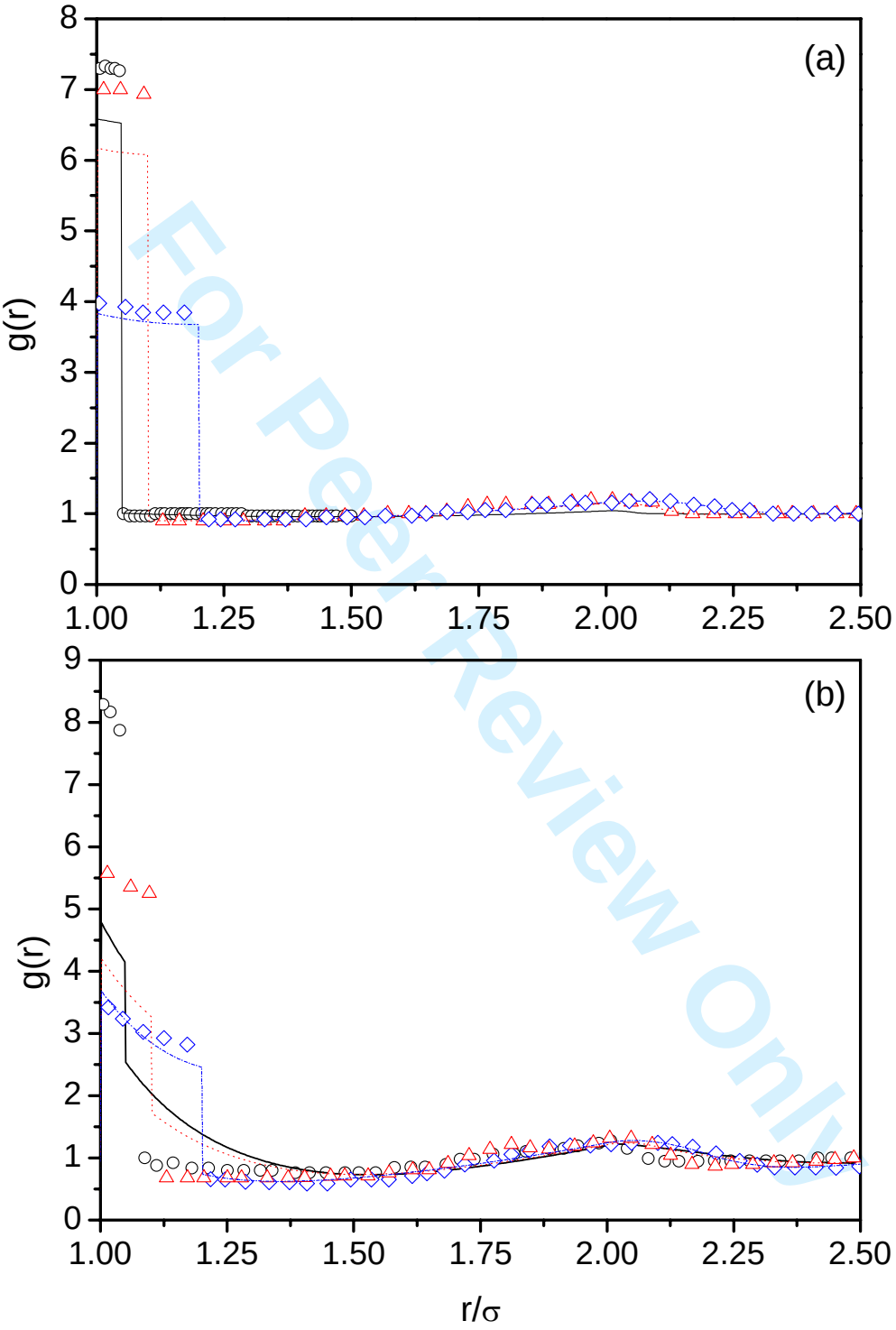
For Peer Review Only

Figure 1



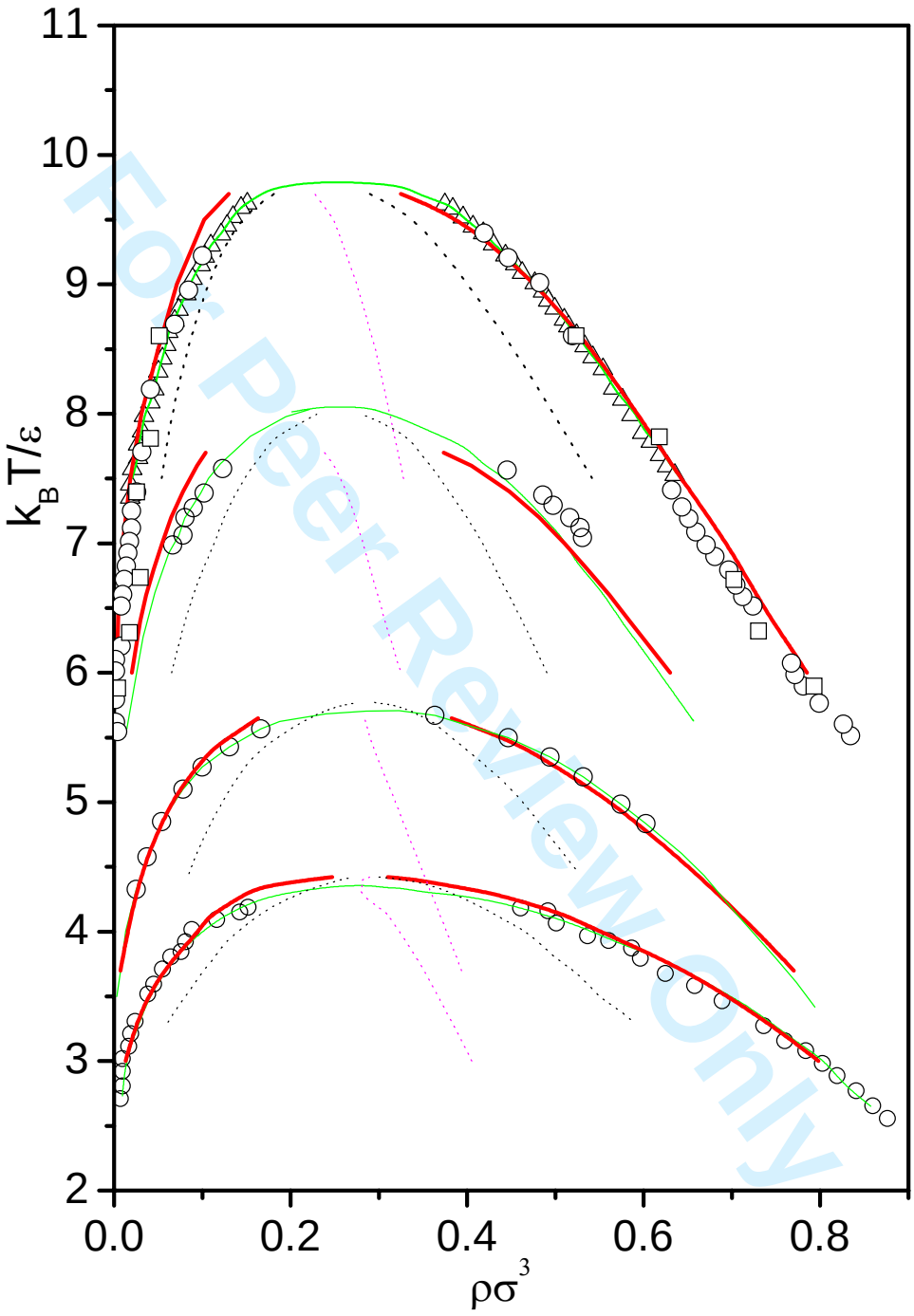
For Peer Review Only

Figure 2



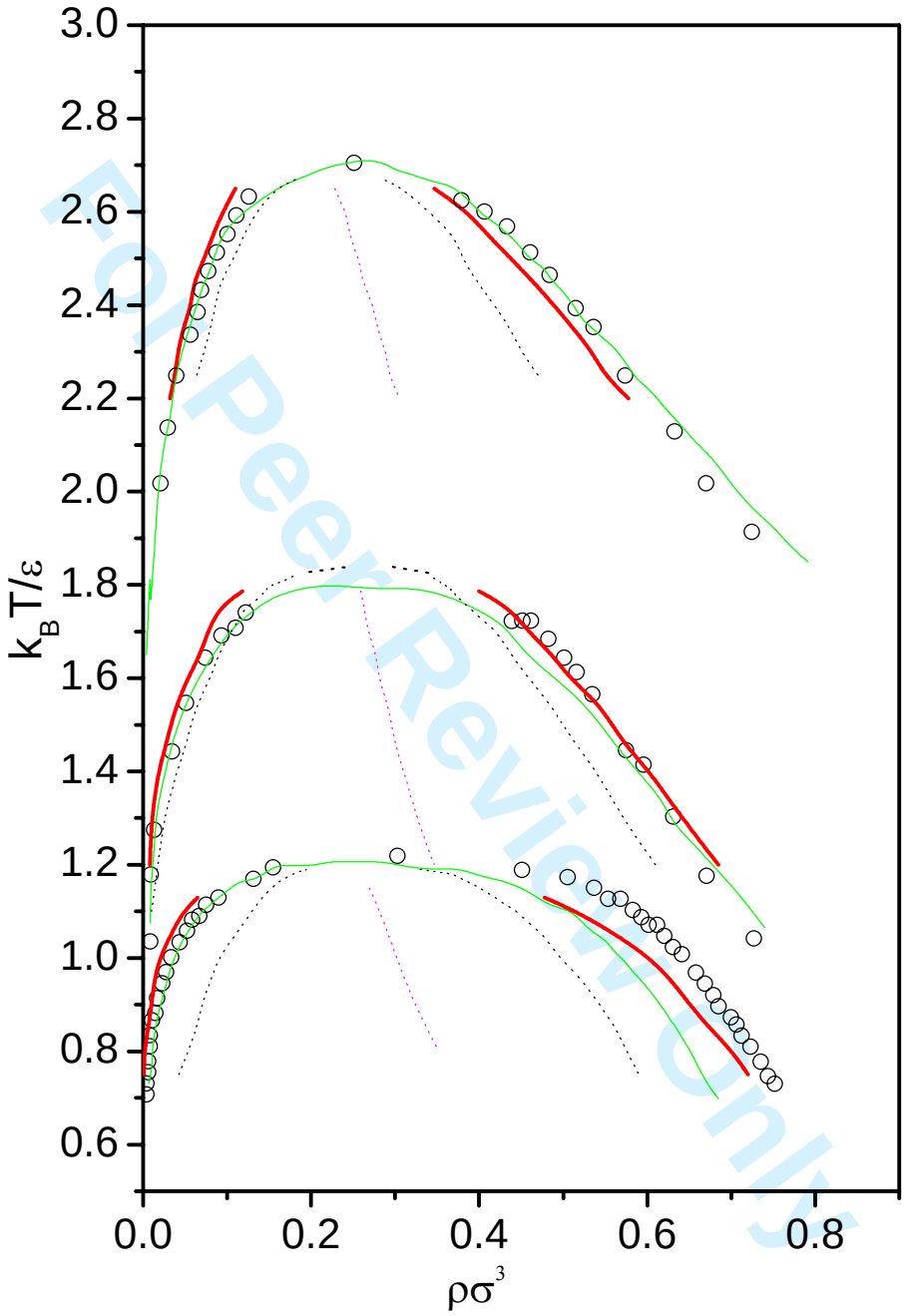
For Peer Review Only

Figure 3



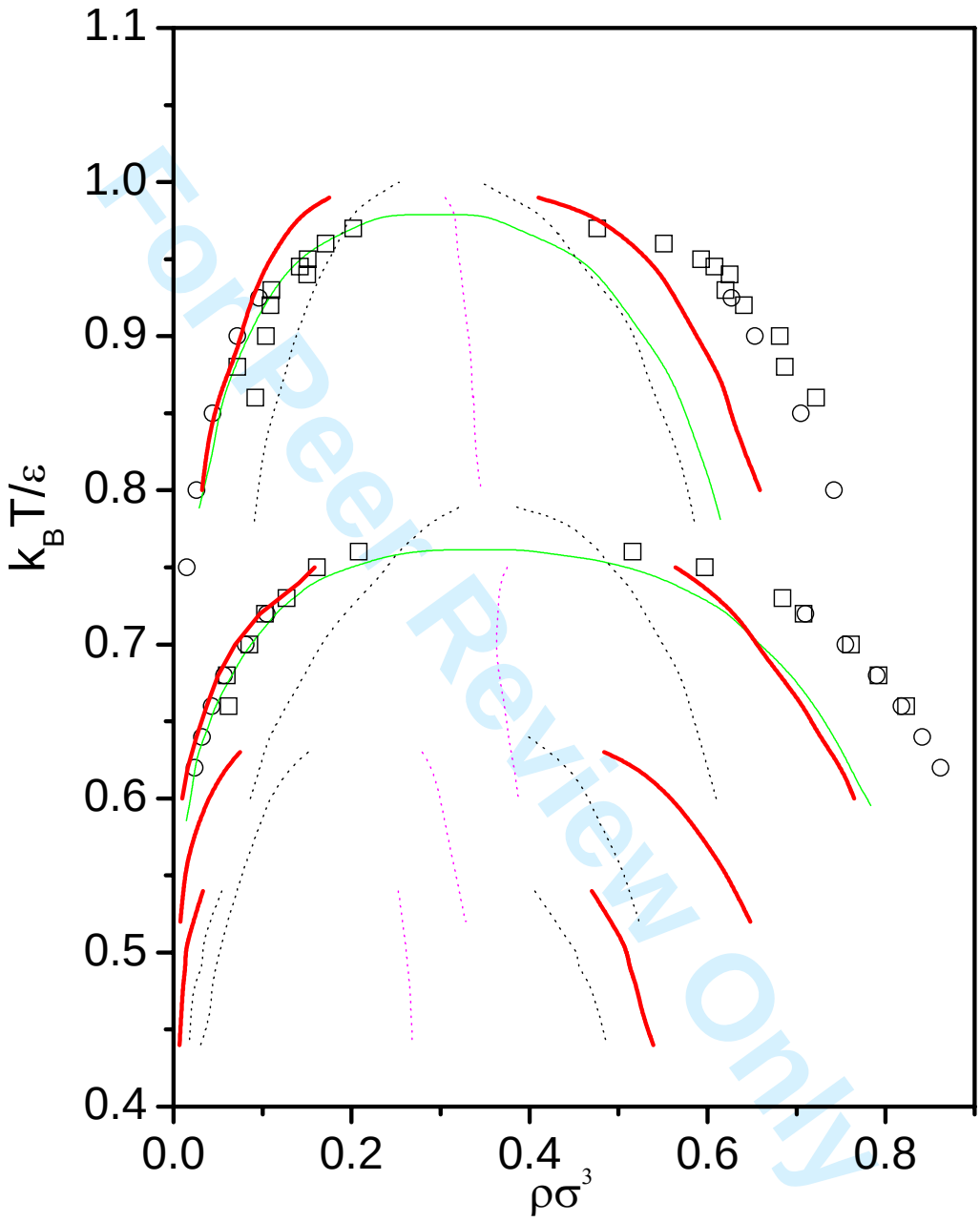
For Peer Review Only

Figure 4



For Peer Review Only

Figure 5



For Peer Review Only