

## Appendice B

### Résolution numérique de l'équation intégrale d'Ornstein-Zernike

Combinée avec sa relation de fermeture, l'équation d'Ornstein-Zernike constitue une théorie d'équations intégrales. Quelques équations intégrales peuvent être résolues analytiquement pour certains potentiels, à titre d'exemple, l'approximation de Percus-Yevick dans le cas du potentiel des sphères dures. Cependant, dans la majorité des cas, le traitement nécessite une résolution numérique. Le problème de résolution consiste à trouver la solution du système suivant :

$$h_{12} - c_{12} = \gamma_{12} = \int \rho(\mathbf{3}) c_{13} h_{13} d\mathbf{3}, \quad OZ \quad (B1)$$

avec la condition de fermeture suivante :

$$c_{12} = e^{-\beta u_{12} + \gamma_{12} - B_{12}} - \gamma_{12} - 1, \quad RF \quad (B2)$$

où pour la HNC, la fonction pont  $B_{12}$  est négligée, alors que pour la SC2VM la fonction  $B_{12}$  est donnée par la relation (4.29). Travailler en terme de la fonction de corrélation indirecte  $\gamma_{12}$  est plus pratique puisque même pour des potentiels discontinus, le comportement de  $\gamma_{12}$  est plus souple comparé à celui des fonctions  $h_{12}$  et  $c_{12}$ .

La méthode la plus simple pour résoudre le système d'équation formé par l'équation d'OZ et sa relation de fermeture (avec  $B_{12}$  définie) est à travers un processus itératif : Partant d'une solution initiale  $\gamma_{12}$ , que nous injectons dans la relation de fermeture, nous déterminons  $c_{12}$ . Le pas suivant consiste à utiliser cette fonction de corrélation directe dans l'équation d'OZ (pour une densité donnée) afin d'obtenir une valeur approximée de  $\gamma_{12}$ , considérée de nouveau comme solution initiale. Ce processus est répété le nombre de fois (itérations) jusqu'à obtention de convergence c-à-d d jusqu'à ce que la différence entre deux approximations successives soit inférieure à l'erreur exigée sur la solution final. Ces procédures numériques sont connues par la méthode des itérations directes de Picard, cette dernière est schématisée sur la figure B.1.

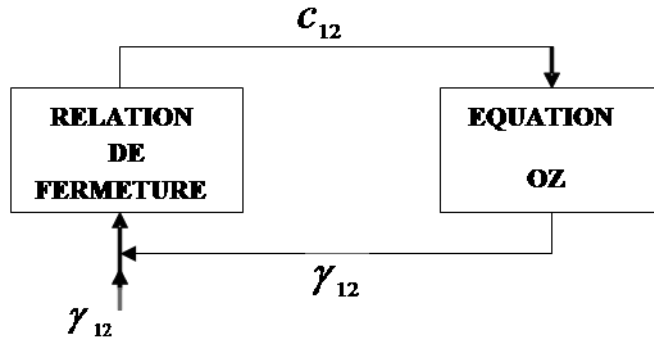


Fig B.1 Schéma des itérations directes de Picard.

La première difficulté qui rencontre les itérations directes de Picard sont les formes fonctionnelles des équations (B1) et (B2). La deuxième équation est une relation fonctionnelle *locale*, c.a.d que la valeur de  $c_{12}$  en un point  $r$  est définie pour la valeur de  $\gamma_{12}$  au même point. Contrairement à la relation de fermeture, l'équation d'OZ est une relation fonctionnelle *non locale* :  $\gamma_{12}$  est un produit de convolution est par suite sa valeur en chaque point dépend de la valeur de  $c_{12}$  en tout point de l'espace réel. L'application de la transformée de Fourier au produit de convolution de l'équation d'OZ nous permet d'écrire cet équation sous la forme algébrique suivante :

$$\hat{\gamma}(k) = \frac{\rho \hat{c}^2(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)}. \quad (\text{B3})$$

Le fait d'écrire l'équation d'OZ en une relation locale en utilisant la transformé de Fourier est bénéfique. Dans ce cas, la résolution numérique est répartie entre deux espaces : l'espace réel et l'espace réciproque de Fourier.

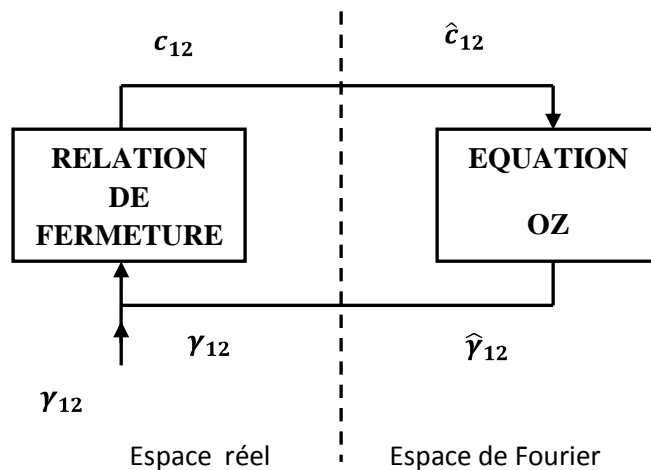


Fig B.2 Itérations directes de Picard entre les deux espaces réel et de Fourier.

Ce processus réduit le temps de calcul des itérations de Picard. Malheureusement, lorsque la densité augmente, ce processus diverge d'où la nécessité d'autres traitements numériques.

Une des méthodes numériques les plus efficaces pour résoudre l'équation d'OZ a été proposée en 1979 par Gillan [86]. Cette dernière se base sur la combinaison des itérations de Newton-Raphson (NR) et les itérations directes de Picard (ID). Labick et ses collaborateurs [88] ont proposé en 1985 d'introduire une base de fonctions sinusoïdales au lieu de la base proposée dans le travail original de Gillan. Le changement de base a amélioré l'efficacité du traitement numérique. Dans notre cas, nous utilisons l'algorithme proposé par Labick, Malijevsky et Vonka (LMV), les étapes de cet algorithme sont les suivantes :

### Algorithme de LMV

Nous discrétisons l'intervalle de la variable  $r$  de l'espace réel dans le quel nous définissons les fonctions de structure et l'intervalle de la variable  $k$  de l'espace de Fourier où nous définissons les fonctions suivantes  $\hat{\Gamma}_j \equiv k_j \hat{\gamma}_j(k_j)$ ,  $\hat{C}_j \equiv k_j \hat{c}(k_j)$  et leurs transformées inverses  $\Gamma_j \equiv r_i \gamma(r_i)$ ,  $C_j \equiv r_i c(r_i)$ . Les modules du vecteur position  $r_i$  et le vecteur des ondes  $k_j$  sont définies comme :  $k_j = j\Delta k$  et  $r_i = i\Delta r$  ( $i, j = 1, \dots, N$ ). Avec  $\Delta k \Delta r = \pi/N$ , condition indispensable pour garantir l'orthogonalité des deux espaces réel et réciproque et  $N$  est le nombre de points d'intégration.

L'équation B3 s'écrit en utilisant les nouvelles fonctions comme :

$$\hat{\Gamma}_j - \frac{\rho \hat{C}_j^2}{k_j - \rho \hat{C}_j} = 0 \equiv \Psi_j, \quad j = 1, \dots, N \quad (\text{B4})$$

En discrétisant la fonction potentiel d'interaction, la relation de fermeture peut être elle aussi réécrite comme :

$$C_j \equiv r_i \exp(-\beta u_i + \Gamma_i/r_i - B(r_i)) - \Gamma_i - r_i \equiv \mathcal{F}[\Gamma_i] \quad (\text{B5})$$

La méthode de Gillan et sa version améliorée de LMV consistent à résoudre l'équation (B4) comme une fonction de  $\hat{\Gamma}_j$  en approximant  $\hat{C}_j$  par un développement autour d'une valeur initiale  $\hat{\Gamma}_j^0$

$$\hat{C}_j = \hat{C}_j^0 + \sum_{k=1}^{N-1} \hat{C}_{j,k} [\hat{C}_{j,k} - \hat{\Gamma}_j^0] \quad (\text{B6})$$

Les coefficients du développement sont définis comme :

$$\begin{cases} \hat{C}_{j,k} = \frac{1}{N} [D(|k-j|) - D(|k+j|)] \\ D(l) = \sum_{i=1}^{N-1} \left( \frac{d\mathcal{F}}{d\Gamma_i} \right)_0 \cos\left(\frac{\pi}{N} il\right) \end{cases} \quad (\text{B7})$$

Dans cette équation, la dérivée est calculée en utilisant la relation de fermeture B5,

$$\left( \frac{d\mathcal{F}}{d\Gamma_i} \right)_0 = [\Gamma_i^0 - C_i^0]/r_i = h^0(r_i) \quad (\text{B8})$$

La méthode de LMV combine les itérations de Picard avec la rapidité de la convergence de la stratégie de Newton Raphson (dont l'application nécessite des efforts numériques puisque cette dernière consiste à résoudre des équations non linéaires avec le calcul de l'inverse du Jacobien correspondant). La méthode de LMV économise aussi les itérations directes de Picard, cette méthode donne des résultats rapides comparés aux méthodes de simulation numériques.

Le processus de résolution s'effectue en utilisant deux boucles.

1 Nous résolvons les  $M$  ( $M < N$ ) premières équations non linéaires de (B4) avec (B6) en utilisant la méthode de Newton Raphson en suivant les étapes suivante :

Résoudre le système linéaire :

$$\Delta \hat{\Gamma}_j - \frac{\rho \hat{C}_j}{k_j - \rho \hat{C}_j} \left( 2 + \frac{\rho \hat{C}_j}{k_j - \rho \hat{C}_j} \right) \sum_{k=1}^M \hat{C}_{jk} \Delta \hat{\Gamma}_k = \frac{\rho \hat{C}_j^2}{k_j - \rho \hat{C}_j} - \hat{\Gamma}_j, \quad j = 1, \dots, M \quad (\text{B9})$$

c.a.d partant d'une estimation initiale  $\hat{\Gamma}_j = \hat{\Gamma}_j^0$ , nous calculons

$\Delta \hat{\Gamma}_j = \hat{\Gamma}_j^{n+1} - \hat{\Gamma}_j^n, j = 1, \dots, M$  à partir de :

$$\Delta \hat{\Gamma}_j^n = \sum_k \mathbf{H}_{jk} \Psi_k, \quad j = 1, \dots, M, \quad (\text{B10})$$

ou  $\mathbf{H} = -\mathbf{J}^{-1}$  et les éléments de la matrice Jacobien sont :

$$J_{jk} = \delta_{jk} - \frac{\rho \hat{C}_j}{k_j - \rho \hat{C}_j} \left( 2 + \frac{\rho \hat{C}_j}{k_j - \rho \hat{C}_j} \right) \hat{C}_{jk}, \quad j = 1, \dots, M \quad (\text{B11})$$

Les itérations de NR sont répétées jusqu'à obtention d'une précision acceptable c.a.d que

- Si  $(\sum_{j=1}^M \Delta \hat{\Gamma}_j^2)^{1/2} > 10^{-5} \Rightarrow \hat{\Gamma}_j^0 \equiv \hat{\Gamma}_j^0 + \Delta \hat{\Gamma}_j$  et nous répétons les itérations de NR pour  $j = 1, \dots, M$  avec la nouvelle estimation initiale  $\hat{\Gamma}_j^0$ .

- $(\sum_{j=1}^M \Delta \hat{\Gamma}_j^2)^{1/2} < 10^{-5} \Rightarrow \hat{\Gamma}_j^0 \equiv \hat{\Gamma}_j^0 + \Delta \hat{\Gamma}_j \quad (j = 1, \dots, M)$  et nous procédons à calculer  $\hat{\Gamma}_j$  pour  $j = (M + 1), \dots, (N - 1)$  en utilisant les itérations directe de Picard en introduisant comme estimation initiale celle obtenue pour  $j = 1, \dots, M$ .

## 2 Correction des fonctions $\hat{\Gamma}$ à travers les itérations directes

Pour accélérer la convergence, nous utilisons une modification sur les iterations proposée par Broyles. Selon Broyles les valeurs  $\Gamma_i^0$  et  $\hat{\Gamma}_j^0$  d'entrées dans (B5) et (B6) s'obtient de

$$\begin{cases} \Gamma_i^{0\ n+1} = (1 - \alpha')\Gamma_i^{0\ n} + \alpha'\Gamma_i & i = (M + 1), \dots, (N - 1) \\ \hat{\Gamma}_j^{0\ n+1} = (1 - \alpha')\hat{\Gamma}_j^{0\ n} + \alpha'\hat{\Gamma}_j, & j = (M + 1), \dots, (N - 1) \end{cases} \quad (\text{B12})$$

où  $\alpha'$  est une variable définie comme :

$$\alpha' = \begin{cases} \alpha_i & \text{si } \xi > \xi_m \\ 1 - (1 - \alpha_i)(\xi/\xi_m)^2 & \text{si } \xi < \xi_m \end{cases} \quad (\text{B13})$$

et le paramètre  $\xi = [\Delta r(\Gamma_i - \Gamma_i^0)^2]^{1/2}$ . Les paramètres dépendent du système, des points N, M et  $\Delta r$  et doivent être choisie d'une façon adéquate. Ce processus d'itération est répété jusqu'à ce que la différence entre deux approximations consécutives soit inférieure à l'erreur voulue. Une fois  $\hat{\Gamma}_j$  est obtenue pour  $j = 1, \dots, (N - 1)$ , nous contrôlons de nouveau la précision de l'estimation comme :

- Si  $(\sum_{j=1}^{N-1} \Delta \hat{\Gamma}_j^2)^{1/2} > 10^{-5}$ , nous revenons à l'étape (1) pour répéter les itérations de NR en introduisant comme estimation initiale la valeur obtenue  $\hat{\Gamma}_j^0 \equiv \hat{\Gamma}_j, j = 1, \dots, (N - 1)$ .
- Si  $(\sum_{j=1}^{N-1} \Delta \hat{\Gamma}_j^2)^{1/2} < 10^{-5}$  nous terminons le processus de la résolution et  $\hat{\Gamma}_j \quad (j = 1, \dots, (N - 1))$  est considéré comme solution finale pour un état thermodynamique donné.