HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés structurales, thermodynamiques et de transport électronique, de métaux et alliages binaires liquides

Jean-Louis Bretonnet

To cite this version:

Jean-Louis Bretonnet. Contribution à l'étude des propriétés structurales, thermodynamiques et de transport électronique, de métaux et alliages binaires liquides. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1982. Français. NNT : 1982METZ005S . tel-01775643

HAL Id: tel-01775643

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775643v1

Submitted on 24 Apr 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université de Metz

par

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	19820105
Cote	S/M3 82/5
Loc	Magasin

M. JEAN-LOUIS BRETONNET

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, THERMODYNAMIQUES ET DE TRANSPORT ELECTRONIQUE, DE METAUX ET ALLIAGES BINAIRES LIQUIDES.

Soutenue le : 21 décembre 1982,

devant la Commission d'Examen :

MM. P.	DESRE	Président
J-P.	BADIALI	Examinateur
M.	CERTIER	Examinateur
M.	GERL	Examinateur
R.	KLEIM	Examinateur
M.	OLETTE	Examinateur

U N I V E R S I T E D E M E T Z

Président : M. DAVID Jean

U. E. R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. DURAND Dominique

AUTOMATIQUE

M. MUTEL Bernard

CHIMIE

Mme CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. PAQUER Daniel
M. PLUVINAGE Guy
M. WENDLING Edgar

ECOLOGIE

M. NOURISSON Michel
M. PIHAN Jean-Claude

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

M. CHAUVIN André
M. COUSOT Patrick
M. DAX Jean-Pierre
M. RHIN Georges
M. ROGER Claude
M. ROUX André
M. SCHMITT Bruno
Mme SEC Antoinette

MECANIQUE

M. BERVEILLER Marcel
M. MOLINARI Alain
M. WEBER Jean-Daniel

PHYSIQUE

M. BARO Raymond
M. CARABATOS Constantin
M. CERTIER Michel
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. HEIZMANN Jean-Julien
M. KLEIM Roland
M. LERAY Joseph
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

REMERCIEMENTS

C'est au Laboratoire de Physique des Milieux Condensés à Metz, sous la direction de Monsieur R. KLEIM, Professeur à l'Université, que ce travail a été effectué. Depuis mon entrée au L.P.M.C., ses encouragements et sa confiance m'ont été d'un précieux secours. Qu'il veuille bien trouver ici ma profonde gratitude.

Monsieur P. DESRE, Professeur à l'Université de Grenoble, m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de présider le jury de cette thèse. Je le prie d'accepter ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur J.P. BADIALI, Maître de Recherche au C.N.R.S. à l'Université de Paris 6, Monsieur M. CERTIER, Professeur à l'Université de Metz et Monsieur M. GERL, Professeur à l'Université de Nancy, m'ont également fait l'honneur de participer à la Commission d'Examen. Il m'est agréable de leur témoigner toute ma gratitude et plus particulièrement à Messieurs GERL et BADIALI qui ont, de surcroît, accepté d'être rapporteurs.

Je remercie sincèrement mes collègues du L.P.M.C. sans les nommer tous, et plus spécialement :

- Monsieur J.G. GASSER, Maître Assistant à l'Université de Metz, pour les nombreuses discussions que nous avons eues régulièrement et pour son aide efficace dans l'analyse des programmes de calcul,

- Monsieur A. BATH, Maître Assistant à l'Université de Metz, qui a favorisé mon initiation aux techniques de mesure du pouvoir thermoélectrique,

- Messieurs R. BIANCHIN et C. ROWDO, élèves ingénieurs stagiaires, qui ont travaillé pendant quelque temps au Laboratoire et auxquels je dois une partie des résultats expérimentaux contenus dans cette thèse,

- Messieurs J.C. HUMBERT, E. CEZARD et N. KRETZ pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée.

...

La partie de ce travail qui concerne l'approximation de la phase aléatoire optimisée est le fruit d'une collaboration enrichissante avec Monsieur C. REGNAUT, Maître Assistant à l'Université de Paris 6. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Je ne saurais oublier ce que je dois à Monsieur M. OLETTE, Sous-Directeur de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Maizières-les-Metz, et à Monsieur L.D. LUCAS, Ingénieur de Recherche, qui m'ont accueilli pendant plusieurs années dans leur groupe à l'I.R.S.I.D. et m'ont fait profiter de leur expérience et de leur grande compétence dans le domaine des hautes températures.

Enfin mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont à mon épouse Christiane qui s'est chargée de la réalisation pratique de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

		Page
INTRODUCTION		1
CHAPITRE 1	- QUELQUES ASPECTS DE LA THEORIE DES METAUX LIQUIDES	4
	- Le métal fondu en tant que liquide	5
	- Le métal liquide en tant que conducteur métallique	12
CHAPITRE 2	- PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES METAUX LIQUIDES.	
	2.1. Introduction	19
	2.2. Le facteur de structure dans l'approximation de la phase aléatoire	20
	2.3. Modèles de potentiels interioniques	23
	2.4. Limite du facteur de structure aux petits vecteurs de transfert	31
CHAPITRE 3	- ETUDE DE LA STRUCTURE DES METAUX LIQUIDES PAR LA THEORIE ELECTRONIQUE ET LA THEORIE DES PERTURBATIONS THERMODYNAMIQUES.	
	3.1. Introduction	37
	3.2. Calcul du potentiel effectif interionique	39
	3.3. Résultats et discussion du potentiel effectif	56
	3.4. Calcul du facteur de structure	62
	3.5. Calcul d'autres grandeurs physiques	68
	3.6. Résultats et discussion des diverses grandeurs physiques	73
CHAPITRE 4	- ETUDE EXPERIMENTALE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'ALLIAGES BINAIRES.	
	4.1. Principe de la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu	78
	4.2. Description du dispositif expérimental	81
	4.3. La chaîne de mesure	84
	4.4. Etalonnage des thermocouples et précision	87
	4.5. Résultats expérimentaux du P T A	89

...

4.6. Le pouvoir thermoélectrique du lanthane..... 95

CHAPITRE 5 - CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DE L'ALLIAGE Al-Sn.

5.1. Introduction..... 99

5.2. Calcul de l'énergie libre par la méthode variationnelle..... 100

5.3. Calcul de l'énergie interne d'un métal pur..... 103

5.4. Calcul de l'énergie interne de l'alliage binaire..... 106

5.5. Calcul de l'entropie d'un mélange de sphères dures..... 113

5.6. Calcul d'autres grandeurs physiques..... 117

5.7. Choix du système étudié..... 120

5.8. Méthode de calcul et choix des paramètres..... 122

5.9. Résultats et discussion..... 126

CONCLUSION..... 133

ANNEXE A - STATISTIQUE DES SYSTEMES EN EQUILIBRE

1. Fondements de la mécanique statistique..... 137

2. Distribution d'équilibre dans l'ensemble canonique..... 139

3. Distribution d'équilibre dans l'ensemble grand canonique..... 142

4. La dérivée fonctionnelle..... 147

5. La fonction de corrélation directe..... 150

6. L'équation de Percus-Yevick..... 155

7. La théorie des perturbations dans les liquides..... 162

8. Les perturbations avec un fluide de sphères molles..... 167

ANNEXE B - MODELES DE POTENTIEL DANS LES METAUX LIQUIDES

1. Hypothèses fondamentales de la théorie..... 172

2. Construction du modèle de potentiel de Shaw..... 177

3. Détermination des paramètres du modèle de l'ion libre.... 179

4. Détermination des paramètres du modèle de l'ion dans le métal..... 181

...

5. Facteur de forme non écranté - non localité - dépendance en énergie..... 188

6. Facteur de forme écranté de Hartree..... 191

7. La caractéristique énergie-vecteur de transfert..... 197

8. Les masses effectives..... 200

9. L'échange et la corrélation..... 205

BIBLIOGRAPHIE..... 210

INTRODUCTION

En choisissant d'étudier les métaux liquides, après avoir été contraint de changer de sujet de recherche en 1976, je ne me doutais pas à quel point le domaine était vaste, mais combien captivant. La voie que nous avions tracée avec mon Directeur de Thèse, était l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique d'alliages à base d'aluminium, en relation avec les propriétés structurales.

Pourquoi l'aluminium ? Parce que c'est le premier métal industriel non ferreux, et que son industrie a réalisé au cours des vingt dernières années des progrès considérables :

- dans l'amélioration des procédés de fabrication et la mise au point de nouvelles techniques, plus économes d'énergie et moins polluantes,

- dans la création de nouveaux produits et la recherche d'applications nouvelles pour ceux qui existent déjà.

Par exemple certains bronzes d'aluminium à l'état solide, avec leurs propriétés particulières - excellente résistance à la corrosion, très bonnes conductibilités électrique et thermique, perméabilité magnétique très faible si l'alliage est riche en manganèse - sont des matériaux de choix pour les équipements navals.

Pourquoi les propriétés de transport électronique ? L'idée de la construction d'un générateur thermoélectrique, basée sur l'effet Seebeck, a été avancée pour la première fois par Rayleigh en 1885. Pourtant, pendant longtemps cette idée n'a pas pu être concrétisée parce que les matériaux thermoélectriques de l'époque ne permettaient de construire que des générateurs de très faible rendement. A l'heure actuelle, les possibilités de la technique ont augmenté et grâce à certains matériaux - semi-conducteurs par exemple - les générateurs

thermoélectriques trouvent un champ d'application de plus en plus large. Il est vrai que les métaux liquides se sont révélés être moins intéressants de ce point de vue ; cependant la connaissance de leurs propriétés de transport électronique n'en reste pas moins fondamentale.

En ce qui concerne l'aspect expérimental, l'un des objectifs de cette thèse était de mettre au point un type de cellule en alumine, indispensable pour mesurer le pouvoir thermoélectrique et la résistivité d'alliages à base d'aluminium. Les difficultés rencontrées dans le développement des techniques à hautes températures sont souvent un obstacle à la progression des recherches. Pour les mesures des propriétés de transport électronique, qui ne dérogent pas à cette règle, de grandes précautions ont été prises afin d'obtenir des résultats avec une précision acceptable.

Parallèlement à ce travail de laboratoire, je me suis intéressé à la théorie statistique des liquides et aux éléments de mécanique quantique nécessaires à la description des états électroniques dans les métaux simples. La théorie statistique des liquides permet de calculer les propriétés thermodynamiques et structurales,à condition de connaître les interactions. Celles-ci peuvent être très simples, comme le modèle des sphères dures, ou plus élaborées comme les potentiels effectifs interioniques obtenus à partir des modèles de potentiel.

Ce travail est développé de la façon suivante.

Le premier chapitre est consacré à quelques aspects de l'étude des métaux liquides et traite,par la mécanique statistique,leurs propriétés thermodynamiques et structurales, et par la mécanique quantique les interactions électron-ion dans les métaux simples.

Dans le second chapitre nous faisons une étude de la structure de plusieurs liquides métalliques purs, au moyen de l'approximation de la phase aléatoire appliquée au potentiel de sphères dures perturbé par des formes diverses. Comme application directe, nous avons été amenés à étudier la compressibilité.

Dans le troisième chapitre, nous reprenons l'étude du chapitre précédent, par l'intermédiaire d'une approximation plus performante - approximation de la phase aléatoire optimisée - et au moyen de potentiels interioniques

déduits du modèle de potentiel non local de Shaw.

Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des techniques et des résultats expérimentaux du pouvoir thermoélectrique de métaux liquides purs et d'alliages binaires à base d'aluminium.

Au cours du cinquième chapitre, nous réalisons le calcul des grandeurs thermodynamiques et des propriétés de transport électronique de l'alliage Al-Sn. Dans le mélange de sphères dures de deux espèces différentes, le problème crucial est de savoir comment varient les diamètres en fonction de la concentration. La seule façon d'y parvenir est d'appliquer la méthode variationnelle de Gibbs-Bogoliubov, après avoir calculé l'énergie de l'alliage. Ce problème a été résolu avec le modèle de potentiel local de Ashcroft, en tenant compte de la dépendance en énergie des paramètres de coeur.

Deux annexes importantes font le point sur la théorie statistique des liquides et sur les modèles de potentiel non locaux.

CHAPITRE 1

QUELQUES ASPECTS DE LA THEORIE DES METAUX LIQUIDES

Depuis les travaux de Sommerfeld en 1920, l'image la plus répandue d'un métal liquide est celle d'un ensemble d'ions immergés dans un nuage d'électrons libres, de sorte que l'énergie interne de l'échantillon métallique est composée d'un terme relatif aux électrons de valence seuls, d'un terme relatif aux ions seuls et d'un terme d'interaction électron-ion. Mais, suivant le traitement donné par Harrison (1966), Pick (1965) ou Ashcroft et Stroud (1978), on peut recombiner ces trois termes pour faire apparaître seulement deux contributions. La première dépend exclusivement du volume et provient des électrons de valence, tandis que la seconde, qui dépend en plus de la position des ions, est habituellement décrite en termes de potentiel interatomique. De cette manière l'énergie totale d'un métal liquide se présente sous la forme :

$$E = N.\, u(n_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} u\left(R_{\alpha\beta}, n_0\right) \tag{1.1}$$

N est le nombre total d'atomes, n_0 est la densité électronique moyenne et $R_{\alpha\beta}$ est la distance entre deux ions.

Le problème crucial dans l'étude des métaux liquides est de calculer les grandeurs mesurables, tant thermodynamiques qu'électroniques, quand les interactions fondamentales entre ions et électrons sont connues. Dans le but de comprendre ce problème, il est donc nécessaire de considérer à la fois le fond continu électronique et la configuration ionique du métal. Par exemple une description de l'arrangement des ions, qui relève de l'étude de la mécanique statistique, ne doit pas faire abstraction des électrons de conduction. Au contraire, une étude de la structure électronique qui dépend de la théorie quantique, doit être fortement affectée par la présence des ions. Le lien entre ces deux aspects des métaux liquides est complexe et nécessite l'étude simultanée des liquides et des conducteurs métalliques.

LE METAL FONDU EN TANT QUE LIQUIDE.

La compréhension de l'état liquide est restée pendant longtemps en retard par rapport à celle de l'état solide et de l'état gazeux. La raison de ce retard réside dans le fait que les liquides n'ont ni la structure géométrique rigide simple des solides, ni le désordre quasi parfait des gaz. De ce fait ils ne peuvent pas être traités par les méthodes géométriques de la cristallographie ou par les méthodes purement statistiques utilisées pour les gaz. Cependant depuis 25 ans de grands progrès ont été faits dans le domaine théorique, et des techniques expérimentales ont été développées pour permettre de mieux appréhender l'état liquide. Nous allons donner ici un aperçu de la théorie moléculaire des liquides, à l'exclusion des propriétés de transport atomique telles le transport de masse, de moment ou d'énergie. D'autre part il ne sera fait mention qu'occasionnellement des modèles comme ceux du volume libre, des cellules, de l'état de transition, de Bernal etc... que l'on trouvera dans le livre de Hirchfelder , Curtis et Bird (1954).

La description unifiée des propriétés des liquides à l'équilibre sera abordée uniquement par la mécanique statistique et le potentiel interatomique. Au cours du développement présenté dans l'annexe A, différentes approximations seront discutées afin de réduire la théorie générale à une forme appropriée à la comparaison avec l'expérience. En dépit de ces approximations, la théorie des fonctions de distribution est suffisamment précise pour donner un accord quantitatif avec les résultats expérimentaux. Dans tous les cas, les calculs de la théorie moléculaire des liquides, sont effectués sans paramètre ajustable et sans considération de modèle.

La structure des substances à l'échelle atomique résulte de l'équilibre entre l'influence des forces interatomiques,responsables de l'ordre, et l'influence de l'agitation thermique qui engendre le désordre. A faible température, les forces interatomiques prédominent pour donner un ensemble complètement ordonné, caractéristique des réseaux cristallins. A haute température, l'agitation thermique l'emporte pour créer le chaos moléculaire des gaz. Les liquides correspondent à un degré d'ordre intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz.

La structure d'un cristal idéal est décrite par la cristallographie. Dans cet esprit, l'unité fondamentale de structure, ou maille élémentaire, est

composée de quelques atomes ou molécules dans une configuration parfaitement définie. Le réseau cristallin est construit par répétition périodique de l'unité fondamentale dans l'espace à trois dimensions. Cependant les cristaux réels possèdent différentes sortes de défauts comme des atomes manquants, des atomes en position interstitielle, des dislocations du réseau etc... A la fusion d'un solide cristallin, l'ordre à grande distance du cristal est détruit, mais un résidu d'ordre persiste dans l'état liquide, devenant imperceptible au-delà de quelques distances interatomiques. L'ordre local caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale, ou fonction de corrélation de paire g(R). Celle-ci est définie comme le quotient de la densité atomique $\rho(R)$ à la distance R d'un atome arbitraire considéré comme origine, par la densité atomique moyenne ρ du liquide :

$$\rho(R) = \rho . g(R) \tag{1.2}$$

Quand g(R) est partout égale à l'unité, le fluide est complètement désordonné : telle est la caractéristique structurale des gaz dilués. L'écart de g(R) par rapport à l'unité, mesure l'ordre local produit par une molécule dans l'arrangement de ses proches voisines. Pour un liquide donné, la courbe de g(R) oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie. La position du premier maximum correspond à peu près à la distance entre deux plus proches voisins.

La détermination de la fonction de distribution radiale g(R) est effectuée expérimentalement par diffraction d'ondes cohérentes en différents points du liquide. Parce que g(R) diffère de l'unité seulement pour les petites valeurs de R, la cohérence ne peut être obtenue qu'avec des longueurs d'ondes inférieures aux distances interatomiques, c'est-à-dire avec des rayons X ou des neutrons thermiques dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 0,5 et 3 Å. L'intensité du rayonnement diffracté, faisant un angle 2θ avec le rayonnement incident, prend la forme suivante :

$$I(q) = N f^2 \left[1 + \rho \int d^3R . \left[g(R) - 1 \right] . \exp\left(-i\tilde{q}\tilde{R}\right) \right] \tag{1.3}$$

avec $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$

f est le facteur de diffusion des atomes constituant le liquide et $\tilde{q}$ est le vecteur de transfert, défini comme la différence entre le vecteur d'onde diffracté $\tilde{k}'$ et le vecteur d'onde incident $\tilde{k}$. Pour obtenir la fonction de distribution radiale expérimentale, il reste à appliquer le théorème d'inversion de Fourier. Le manque de valeurs aux extrémités du domaine angulaire introduit souvent des erreurs sur g(R). En effet, de petites distances interatomiques affectent la diffusion aux grands angles et réciproquement, de sorte que les valeurs précises de g(R) aux courtes distances qui exigent des observations au voisinage de $2\theta = \pi$,sont difficiles à obtenir car I(q) décroît très rapidement quand 2θ approche de π .

On peut montrer que le rôle joué par la fonction de distribution, aussi bien dans l'étude de la structure des liquides que dans la détermination des propriétés thermodynamiques, est capital. Pour caractériser la structure on a l'habitude d'utiliser une grandeur, le facteur de structure défini par l'expression :

$$a(q) = 1 + \rho \int d^3R \left[g(R) - 1 \right] \cdot \exp(-i \tilde{q} \tilde{R}) \tag{1.4}$$

On rencontre également la fonction de distribution radiale dans l'équation d'état des liquides :

$$1 + \rho \int d^3R \left[g(R) - 1 \right] = \rho \cdot \chi_T \cdot k_B T \tag{1.5}$$

où χ_T est la compressibilité isotherme.

Mais si l'énergie d'interaction des atomes est décomposable en une somme de potentiels de paire u(R), on peut montrer que l'équation d'état prend une autre forme ; c'est l'équation d'état de pression :

$$p = \rho k_B T - \frac{\rho}{6} \int d^3R \; g(R) \cdot \frac{du}{dR} \cdot R \tag{1.6}$$

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

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N\rho}{2} \int d^3R \cdot g(R) \cdot u(R) \tag{1.7}$$

La connaissance de g(R), par l'expérience ou par le calcul, est donc indispensable à une théorie moléculaire des liquides.

Des modèles quasi-cristallins décrivant la structure locale des liquides peuvent être utilisés avantageusement pour interpréter g(R). Dans de tels modèles, on suppose que l'ordre cristallin à longue distance est absent et que l'arrangement local des voisins de chaque atome est la réplique de la première cellule de coordination du réseau cristallin, caractérisant la substance à l'état solide. Le nombre de voisins dans la cellule de coordination est estimé par l'aire qui se trouve sous le premier pic de g(R) ou plus précisément par $\rho \int d^3R\ g(R)$. En général les modèles quasi-cristallins de l'état liquide sont préférables quand les corrélations entre molécules sont très fortes, du fait de l'orientation particulière des forces d'interaction, comme dans les liaisons hydrogènes. Mais pour les fluides monoatomiques comme les métaux liquides, de tels modèles ne sont pas réalistes et ils conduisent même à des prédictions erronées. La fonction de distribution radiale d'un fluide monoatomique, calculée avec un modèle quasi-cristallin, présente des oscillations de part et d'autre de l'unité jusqu'à des distances supérieures à une dizaine de distances interatomiques, alors que g(R) expérimentale est déjà égale à l'unité après trois ou quatre distances interatomiques seulement (Rice et Gray 1965). D'autres modèles permettent de prédire les propriétés thermodynamiques des liquides. Par exemple dans le modèle du volume libre de Eyring, où chaque molécule est supposée se comporter de la même manière que le volume libre disponible pour son mouvement, l'équation d'état est :

$$p = RT\left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_T \tag{1.8}$$

V_f est le volume libre total du liquide et L la chaleur latente de fusion. Ce modèle, qui prédit une entropie beaucoup trop petite, devient très mauvais aux faibles densités.

Une approche beaucoup plus prometteuse de la théorie des liquides

est celle pour laquelle on opère un calcul direct de g(R) sans qu'il soit fait appel à un modèle particulier. Mais la principale difficulté réside dans la recherche d'une relation fournissant g(R). Du fait que deux atomes interagissent par l'intermédiaire des autres atomes, toute équation rigoureuse pour g(R) dépend des fonctions de corrélation d'ordre supérieur à deux. Aussi la relation de récurrence qui existe entre $g^{(n)}$ et $g^{(n+1)}$ est inutilisable, à moins d'interrompre la hiérarchie. La première approximation qui permet de résoudre ce problème est due à Kirkwood qui a suggéré de poser :

$$g^{(3)}(1,2,3) = g(1,2) \times g(2,3) \times g(3,1) \tag{1.9}$$

On obtient ainsi une première catégorie d'équations intégrales reliant approximativement g(R) et u(R) et qui sont dues à Yvon (1935), Kirkwood (1935) et Born et Green (1946). Mais ces approximations ne sont pas uniques. Il existe une autre catégorie de relations approximatives entre g(R) et u(R), obtenues en faisant appel à l'analyse des diagrammes ou à la théorie des dérivées fonctionnelles. Les deux principales sont l'approximation de Percus-Yevick (1958) et l'approximation des chaînes hyper-réticulées.

Comme on peut s'y attendre, aucune solution analytique de ces équations n'est connue et si on désire calculer g(R) une intégration numérique s'impose. La seule exception concerne l'équation de Percus-Yevick (P Y) appliquée au potentiel de sphères dures (Wertheim (1963) et Thièle (1963)). Examinons succintement les résultats obtenus avec ce fluide hypothétique de sphères dures. Comme il n'existe pas de système réel correspondant, les diverses approximations de g(R) doivent être comparées à des résultats obtenus par les techniques "expérimentales" de dynamique moléculaire (Alder et Wainwright 1957 et 1959) ou de Monte-Carlo (Wood 1968). La première consiste à résoudre simultanément les équations du mouvement d'un nombre limité de particules, et la seconde à créer une chaîne de Markov des états successifs du système étudié. Le processus se déroulant dans un système physique est markovien, si à chaque instant la probabilité d'un état quelconque du système dans le futur dépend seulement de l'état du système à l'instant actuel, et non de la manière dont le système a été amené dans cet état. On peut dire en quelque sorte que la probabilité d'un état quelconque dans le futur ne dépend pas de la préhistoire du processus.

Pour un potentiel de sphères dures, les résultats des calculs de l'équation d'état, basés sur les différentes approximations de g(R), sont présentés sur la figure 1.1 et comparés aux calculs de dynamique moléculaire de Alder et Wainwright.

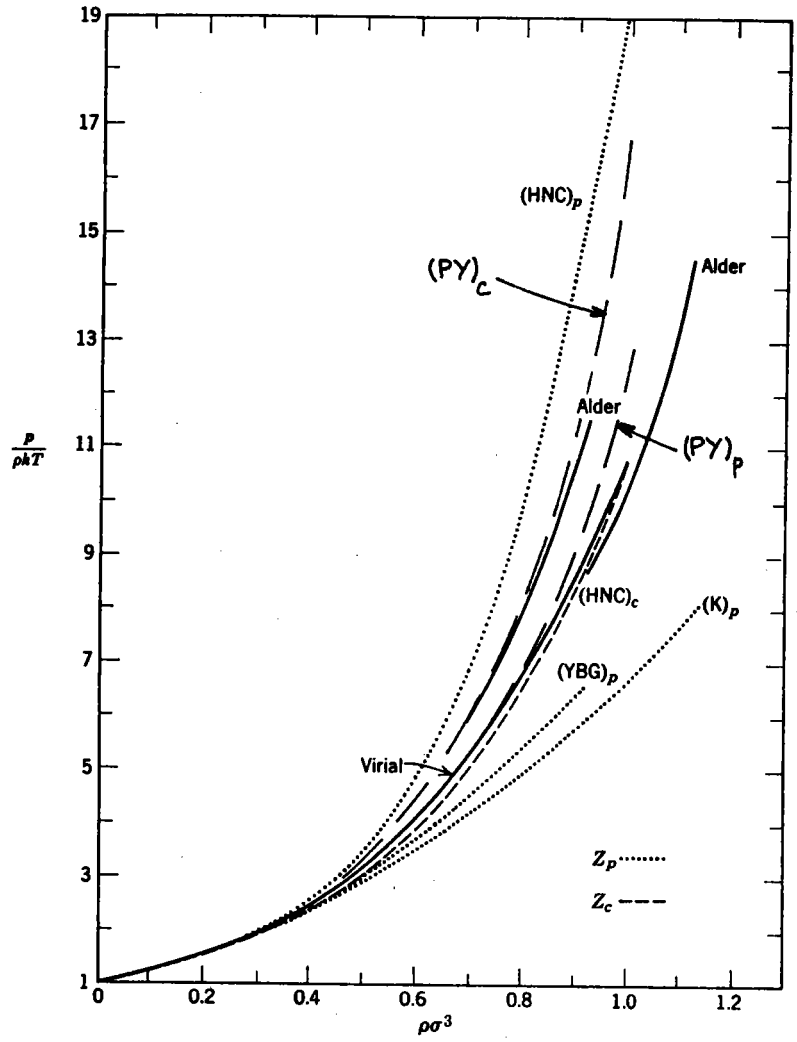


Fig. 1.1. d'après Rice et Gray (1965).

A partir de cette figure nous pouvons faire plusieurs constatations :

1- L'équation d'état "expérimentale" présente une discontinuité correspondant à une transition de phase. L'existence d'un changement de phase dans un fluide de sphères dures a été suggéré la première fois par Kirkwood et al (1941). Ces auteurs ont montré qu'il n'existait pas de solution aux équations de BG et K lorsque la densité atomique ρ excédait une valeur critique. Ce phénomène a été confirmé plus tard par les calculs de Alder et Wainwright.

2- Les diverses approximations reproduisent toutes, quantitativement, les valeurs

"expérimentales" mais l'accord devient mauvais aux fortes densités.

3- A chaque approximation correspondent deux équations d'état, qui encadrent l'équation d'état "expérimentale". Les deux équations d'état de l'approximation de P Y ont une forme analytique simple :

$$\left(\frac{p}{\rho k_B T}\right)_c = \frac{1+2\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad ; \quad \left(\frac{p}{\rho k_B T}\right)_p = \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad ; \quad \eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3 \qquad (1.10)$$

σ est le diamètre des sphères dures et η est appelé paramètre de remplissage. Si g(R) était connu exactement, c'est-à-dire si l'équation de P Y n'était pas une approximation, les deux formes de l'équation d'état devraient être identiques.

Afin de disposer d'une équation d'état sous forme analytique, qui représente mieux l'équation d'état "expérimentale", Carnahan et Starling (1969) ont proposé d'utiliser une combinaison linéaire des deux équations précédentes :

$$\left(\frac{p}{\rho k_B T}\right)_{cs} = \frac{1}{3}\left[2\left(\frac{p}{\rho k_B T}\right)_c + \left(\frac{p}{\rho k_B T}\right)_p\right] \qquad (1.11)$$

Il faut remarquer que l'équation d'état de P Y relative à la compressibilité, est identique à celle qui est donnée par Reiss et al (1959) par une analyse du fluide de sphères dures, dans le cadre d'une théorie d'états correspondants. L'idée essentielle, dans cette théorie, est qu'il existe des discontinuités dans le nombre de molécules pouvant occuper un vide ; quand ce volume est petit il ne peut contenir qu'une molécule, le nombre de molécules passe à deux quand le vide excède un nombre critique et ainsi de suite.

Bien que l'équation P Y fournisse une meilleure représentation de l'équation d'état que celles dérivées des équations B G ou K, il n'en resté pas moins vrai qu'elle ne prédit pas de transition de phase pour le liquide de sphères dures. Une théorie approximative ne peut pas en effet expliquer parfaitement tous les phénomènes.

Signalons enfin que la fonction de distribution radiale de Percus-Yevick, d'un fluide de sphères dures, rend compte avec une assez bonne précision

de la structure des métaux liquides (Ashcroft et Langreth 1967) ainsi que des grandeurs thermodynamiques telles que la compressibilité, le coefficient de dilatation à pression constante, l'entropie d'excès etc... (Shimoji 1977).

La théorie statistique des liquides, et particulièrement l'approximation de Percus-Yevick utilisée avec un potentiel de sphères dures, fournit un accord quantitatif avec les résultats expérimentaux jusqu'aux densités modérées. Dans la région des fortes densités, il reste encore des différences qui sont probablement dues à l'utilisation d'un potentiel interatomique trop simple et aux approximations nécessaires au calcul de la fonction de distribution radiale.

LE METAL LIQUIDE EN TANT QUE CONDUCTEUR METALLIQUE.

Historiquement, les premiers potentiels interatomiques réalistes avaient la forme du potentiel de Lennard-Jones. Ceux-ci sont appropriés pour calculer la structure et les propriétés thermodynamiques des gaz rares liquides qui ne possèdent pas d'électrons libres. Mais pour étudier les métaux liquides, il a fallu attendre les calculs empiriques du potentiel interatomique de Johnson et al (1964). Cette méthode consiste à calculer u(R) à partir des valeurs expérimentales du facteur de structure, au moyen des équations approximatives B G, P Y ou H N C (Egelstaff 1967).

Un calcul du potentiel interatomique à partir des propriétés spectroscopiques (premiers principes), nécessite une reconsidération des métaux en tant que mélange à deux constituants. Ils sont en effet composés d'ions et d'électrons, mélangés de manière que l'ensemble reste électriquement neutre. Dans la plupart des métaux, des électrons sont fortement liés aux noyaux et jouent un rôle passif lors de la détermination des propriétés physiques. Mais les électrons restants, qui ont une grande liberté de mouvement, ne doivent pas être négligés car ils sont responsables de la plupart des caractéristiques physiques. Cette image s'applique particulièrement bien à une classe de métaux dits "simples" ou "normaux" en ce sens que les électrons peuvent être classés sans ambiguïté en électrons de coeur et en électrons de valence : ce sont les métaux ne contenant pas d'électrons d ou f dans la bande de conduction, comme Na, Al, Mg et Pb.

Pour les métaux simples, le mélange à deux constituants peut se réduire à un système à un constituant dans lequel nous devons calculer les in-

teractions entre éléments de même type : les "pseudo-atomes neutres" (Ziman 1964). En effet les électrons de conduction répartis autour de chaque ion forment un écran, de sorte qu'on définit le pseudo-atome par l'ion plus sa charge d'écran.

Pour calculer le potentiel d'interaction entre deux pseudo-atomes, on fait généralement appel au concept de pseudopotentiel ou de modèle de potentiel. Les modèles de potentiel les plus simples, dits locaux, peuvent être introduits de manière élémentaire de la façon suivante. Imaginons que l'échantillon métallique de volume V contienne N ions, constitués par les noyaux solidaires des électrons de coeur, et NZ électrons de conduction où Z est la valence. Le potentiel ressenti par un électron de conduction, au voisinage d'un ion supposé ponctuel, possède trois contributions :

1- Le potentiel coulombien attractif produit par l'ion, $-Ze^2/r$,

2- Le potentiel répulsif exercé par les électrons de coeur, conséquence essentielle du principe de Pauli. La forme analytique de ce terme peut varier selon les auteurs ; par exemple Harrison (1966) suppose que ce potentiel est proportionnel à un pic de Dirac, $\beta . \delta(r)$,

3- Le potentiel additionnel qui est dû à la redistribution des autres électrons de conduction dans le champ des noyaux et de tous les électrons ; c'est un potentiel self-consistant.

Généralement, pour clarifier la discussion, on traite ensemble les deux premières contributions caractérisant l'interaction électron-ion. Elles forment ce qu'on appelle le "modèle de potentiel nu" par opposition au "modèle de potentiel écranté" qui contient les trois contributions. Les électrons de conduction sont encore suffisamment dégénérés à la température des métaux liquides et on peut supposer que la sphère de Fermi est correctement remplie, aussi est-il avantageux de donner l'expression du modèle de potentiel nu dans l'espace des moments. On l'appelle "facteur de forme non écranté". Sous la forme suggérée par Harrison il s'écrit :

$$w_0(q) = N \langle k | -\frac{Ze^2}{r} + \beta . \delta(r) | k \rangle = -\frac{4\pi Z e^2}{q^2} . \frac{N}{V} + \beta . \frac{N}{V} \qquad (1.12)$$

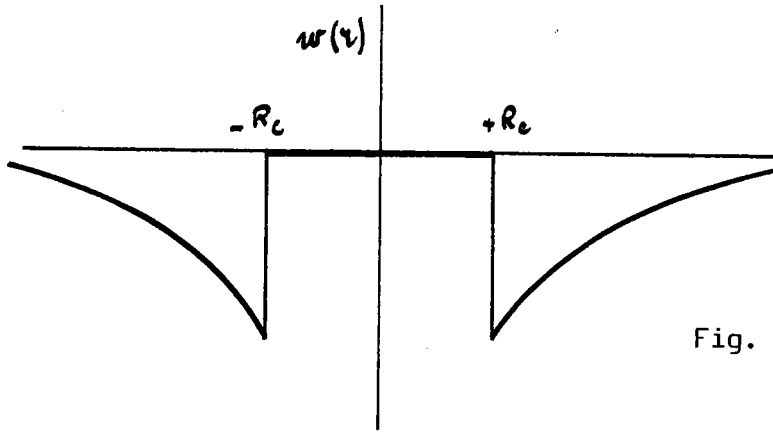


Fig. 1.2.

Un autre modèle dû à Ashcroft (1966) est aussi très utilisé : il correspond au modèle de potentiel nu représenté sur la figure 1.2.Le facteur de forme non écranté du modèle de Ashcroft est :

$$w_0(q) = -\frac{4\pi Z e^2}{q^2}\,\frac{N}{V}\,\cos q R_c \qquad (1.13)$$

Rc est un paramètre qui a sensiblement la valeur du rayon de coeur de l'ion.

Dans cette discussion, l'interaction entre les électrons de conduction n'a pas été prise en compte et l'expression du facteur de forme non écranté doit être modifiée pour inclure cette nouvelle contribution. Dans la théorie de l'écrantage, on peut montrer que le facteur de forme écranté est obtenu simplement en divisant le facteur de forme non écranté par la fonction diélectrique $\mathcal{E}(q)$:

$$w(q) = w_0(q) \Big/ \mathcal{E}(q) \qquad (1.14)$$

On trouvera le traitement de l'écrantage self-consistant de Hartree, d'un modèle de potentiel local, dans le livre de Harrison. La fonction diélectrique la plus simple ainsi obtenue, négligeant les effets d'échange et corrélation entre les électrons, est la fonction diélectrique de Hartree :

$$\mathcal{E}(q) = 1 + \frac{2me^2}{\pi\hbar^2}\,\frac{k_F}{q^2}\left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q}\,\ln\left|\frac{2k_F - q}{2k_F + q}\right|\right] \qquad (1.15)$$

On reconnaît dans cette expression les constantes universelles telles que la masse de l'électron et sa charge, la constante de Planck $h = 2\pi\hbar$ et le vecteur d'onde sur la sphère de Fermi.

Entre un modèle de potentiel local comme celui de Harrison ou celui de Ashcroft, et un modèle de potentiel non local comme celui de Heine et Abarenkov ou celui de Shaw, la différence essentielle réside dans le facteur de forme qui dépend à la fois de q et de $\tilde{k}$. Le modèle de potentiel devient un opérateur.

La méthode du modèle de potentiel non local a été introduite initialement par Heine et Abarenkov (1964-65). L'idée est de remplacer le puits de potentiel profond centré sur l'ion par un faible modèle de potentiel construit pour préserver les valeurs propres de l'équation de Schrödinger. Lors de la formulation originelle, Heine et Abarenkov ignorent la nature non locale du modèle, dans le traitement de l'écrantage ; ils écrantent de la même façon la partie locale et la partie non locale. C'est Animalu (1965) qui a traité correctement l'écrantage des effets de non localité, et écrit le premier le facteur de forme écranté de la manière suivante :

$$w(q,\tilde{k}) = \frac{v(q)}{\varepsilon(q)} + f(q,\tilde{k}) + g(q) \qquad (1.16)$$

g(q) représente l'écrantage de la partie non locale f(q, $\tilde{k}$). Sur la base de la théorie du pseudopotentiel, Animalu et Heine (1965) ont essayé de prendre en compte les corrections imposées par la disparition des oscillations de la fonction d'onde dans le coeur de l'ion, quand la vraie fonction d'onde est remplacée par une pseudofonction d'onde. Mais pour éviter une inconsistance de la théorie vers les grandes longueurs d'ondes, ils ont dû renormaliser la fonction diélectrique.

C'est cependant à Shaw que l'on doit la synthèse de toutes ces notions et une étude systématique et magistrale que nous présentons dans l'annexe B.

Nous avons annoncé au début de ce chapitre que le potentiel interatomique s'introduit dans la partie de l'énergie totale qui dépend de la configuration des ions. Conformément à la procédure donnée dans le livre de Harrison, on peut écrire l'énergie totale de l'échantillon métallique sous la forme :

$$E = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{z^2e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{k\leq k_F}\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m} + N\langle k|w|k\rangle + \right.$$

$$+N^3\sum_{q\neq 0}|S(q)|^2\frac{\langle k+q|w|k\rangle\langle k|w|k+q\rangle}{\hbar^2/2m\,(k^2-|\tilde{k}+\tilde{q}|^2)}\Bigg]+\frac{1}{2}\int d^3r\,.\,n(r).V_e(q) \qquad (1.17)$$

Le premier terme du second membre est l'interaction directe entre les ions, et les autres termes sont relatifs aux interactions électron-ion et électron-électron. On trouvera leur signification dans le paragraphe 7 de l'annexe B. L'essentiel est de voir qu'en regroupant le quatrième terme avec le cinquième, on fait apparaître ce qu'on appelle "l'énergie de structure de bande". On peut dégager de celle-ci une expression appelée "interaction indirecte" entre ions qui est la seule quantité, avec le terme d'interaction directe entre ions, à dépendre de la structure. Dans un modèle local, la somme de ces deux interactions, qui est la contribution à l'énergie dépendant de la position des ions, est :

$$E_d + E_{ind} =$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z^2e^2}{\tilde{R}_{\alpha\beta}}+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{V}{4\pi^3N}\int d^3q\;\frac{q^2}{8\pi e^2}\,\frac{V}{N}\,w_0^2(q)\left[\frac{1}{\varepsilon(q)}-1\right].e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_{\alpha\beta}} \qquad (1.18)$$

L'interaction effective entre deux ions, qui est en fait le potentiel interatomique, s'écrit finalement :

$$u(R)=\frac{Z^2e^2}{R}+\frac{1}{4\pi^3}\left(\frac{V}{N}\right)^2\int d^3q\,.\,\frac{q^2}{8\pi e^2}\,.\,w_0^2(q)\,.\left[\frac{1}{\varepsilon(q)}-1\right].e^{-i\tilde{q}\tilde{R}} \qquad (1.19)$$

Le potentiel effectif présente des oscillations de Friedel (1954) à longue distance, qui ont pour origine l'existence d'une singularité logarithmique en $q = 2\,k_F$ dans la fonction diélectrique $\varepsilon(q)$. La forme asymptotique de u(R) est :

$$u(R)\;\propto\;w^2(q=2k_F)\,.\;\frac{\cos 2k_FR}{R^3} \qquad (1,20)$$

Avec le modèle de potentiel de Ashcroft, Shyu et al (1968) ont montré que l'expression asymptotique du potentiel effectif pouvait s'écrire sous la forme analytique suivante :

$$u(R) = \frac{Z^2 e^4}{32 \pi E_F k_F \varepsilon^2(2k_F)} \left[\frac{\cos 2k_F(R+2R_c)}{R(R+2R_c)^2} + \frac{\cos 2k_F(R-2R_c)}{R(R-2R_c)^2} + 2\,\frac{\cos 2k_F R}{R^3} \right] \tag{1.21}$$

Il ne faut cependant pas perdre de vue que la représentation de u(R) n'est pas univoque. Tant aux grandes distances qu'aux petites, elle dépend d'un certain nombre de paramètres comme le choix du modèle de potentiel, les effets d'échange et corrélation et les masses effectives.

Si l'on souhaite avoir une expression de la contribution à l'énergie totale dépendant du volume et non de la structure, dans le cas d'un modèle de potentiel local, il faut utiliser les résultats de Stroud et Ashcroft (1972) ou de Hasegawa et Watabe (1972). Pour le modèle non local de Heine et Abarenkov, il faut consulter le travail de Heine (1970) ou le livre de Shimoji (1977). Enfin des expressions plus générales, tant pour $u(n_0)$ que pour u(R), sont dues à Shaw (1969 a).

Tout ceci constitue les fondements d'une théorie unifiée des métaux liquides. Lorsque le facteur de forme est connu, nous avons à notre disposition deux grandeurs clé, qui permettent à leur tour de procéder au calcul d'un grand nombre de propriétés physiques macroscopiques : ce sont le potentiel effectif u(R) et l'énergie totale E. Avec u(R) on peut en principe accéder à la structure du métal liquide et à certaines propriétés de transport atomique telles que la viscosité, le coefficient de diffusion, la conductivité thermique et la tension superficielle (Rice et Gray 1965). Avec l'énergie totale, ou énergie interne, on peut dans le cadre du modèle de sphères dures calculer l'énergie libre et les quantités qui en découlent. Mais avec le facteur de forme nous pouvons également calculer des propriétés de transport électronique comme la résistivité et le pouvoir thermoélectrique. En effet si nous combinons le concept de modèle de potentiel avec l'approximation de Born, conformément aux résultats de Ziman (1961) et de Bradley et al (1962), la résistivité R et le pouvoir thermoélectrique Q s'écrivent :

$$R = \frac{3\pi m^2}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \frac{V}{N} \langle a(q) . w^2(\tilde{k}, q) \rangle \quad ; \quad Q = -\frac{2}{3} \frac{\pi^2 m k_B^2 T}{e \hbar^2 k_F^2} \tag{1.22, 1.23}$$

avec $\frac{V}{N} = \frac{3\pi^2 Z}{k_F^3}$ et $\beta = 3 - 2q - \frac{1}{2}r$

$$q = \frac{a(2k_F) \cdot w^2(2k_F)}{\langle a(q) \cdot w^2(\tilde{k},q) \rangle} \qquad r = k_F \frac{\langle a(q) \cdot \frac{\partial}{\partial k} w^2(\tilde{k},q) \rangle_{k=k_F}}{\langle a(q) \cdot w^2(\tilde{k},q) \rangle}$$

Dans ces relations, les quantités entre crochets du type $\langle f(q) \rangle$ sont des intégrales de la forme :

$$\langle f(q) \rangle = 4 \int_0^1 dx \, . \, x^3 . \, f(q)$$

Dans l'expression de la probabilité de transition nécessaire au calcul de R et de Q, le remplacement du vrai potentiel diffusant, par un faible modèle de potentiel, rend correctement compte des propriétés de diffusion des électrons de conduction. En d'autres termes, si on détermine le facteur de forme d'un métal à partir d'une expérience - on détermine fréquemment le paramètre Rc du modèle de Ashcroft sur les mesures de résistivité (Ashcroft et Leckner 1966) - on peut en principe appliquer le même facteur de forme au calcul de toute autre propriété physique de ce métal.

Très souvent dans la littérature, un modèle est confronté à une seule propriété du métal. Mais pour qu'il soit efficace, un modèle doit être testé sur un grand nombre de propriétés. C'est ce que nous nous efforcerons de faire dans ce travail, en calculant chaque fois que ce sera possible, la structure, la tension superficielle, la résistivité, le pouvoir thermoélectrique, les grandeurs thermodynamiques et en les comparant aux résultats expérimentaux.

CHAPITRE 2

PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES METAUX LIQUIDES

2.1. INTRODUCTION

L'étude des métaux liquides passe inévitablement par celle de la relation entre la structure et le potentiel effectif interionique ; aussi toutes les méthodes permettant de calculer l'un à partir de l'autre méritent un examen attentif. Dans les deux prochains chapitres, il ne faudra pas perdre de vue que le potentiel effectif est une grandeur non observable et que sa détermination, non univoque, résulte du choix du modèle utilisé pour le calculer. Aussi existe-t-il une grande variété de potentiels interioniques entre celui déduit des sphères dures, qui est le plus simple, et ceux plus complexes qui sont obtenus par la méthode des pseudopotentiels.

Le facteur de structure a(q), calculé avec l'équation de Percus-Yevick appliquée aux sphères dures, est une bonne approximation pour la plupart des métaux liquides (Wertheim 1963, Thiele 1963). Mais pour des métaux comme Ga, Si, Ge, Sn, Sb et Bi qui possèdent un épaulement à droite sur le premier pic du facteur de structure expérimental, le modèle de sphères dures est inadéquat. Pourtant si ce modèle est adopté comme système de référence, et cette hypothèse est tout à fait raisonnable, la différence entre le potentiel effectif et celui des sphères dures peut être traité comme une perturbation. En effet, une façon d'obtenir plus d'informations sur le potentiel effectif, est de poser à priori sa forme et d'en déduire le facteur de structure qu'il suffit de comparer avec l'expérience. Dans cette méthode souvent utilisée (Gopala Rao et Murthy 1975, Silbert et Young 1976, Cummings 1979), une forme analytique du potentiel est fixée. On calcule ensuite le facteur de structure au moyen d'une approximation à choisir, puis on l'ajuste sur les valeurs expérimentales, pour déterminer les paramètres du modèle. Cette méthode a été utilisée la première fois par Wertheim et par Thièle, avec le modèle de potentiel de sphères dures à un paramètre, et avec l'approximation de Percus-Yevick.

En fait, le facteur de structure n'est pas le seul critère d'un

"bon" potentiel effectif et de plus, il n'est pas sensible à tous les caractères du potentiel. Aux petites valeurs du vecteur de transfert, les forces répulsives jouent vraisemblablement un rôle encore important, bien que les forces attractives deviennent prépondérantes dans la détermination de a(q). Par conséquent a(o) sera très influencé à la fois par les forces répulsives et attractives et la compressibilité isotherme χ_T (proportionnelle à a(o)) devra également être retenue pour tester le potentiel effectif.

Nous allons exposer brièvement dans le paragraphe deux le principe de l'approximation de la phase aléatoire (random phase approximation,R P A), que nous avons choisie pour relier le facteur de structure au potentiel effectif. Les différents modèles de potentiel retenus, ainsi que les résultats des calculs, seront ensuite présentés dans le paragraphe trois. Au cours du paragraphe quatre, nous examinerons l'effet de ces modèles de potentiel sur a(o). La limite aux petits vecteurs de transfert du facteur de structure sera aussi calculée par deux autres théories. La première est due à Evans et Schirmacher (1978) ; c'est une généralisation de la R P A. La seconde, plus phénoménologique, est proposée par Ascarelli (1968). C'est un modèle de sphères dures immergées dans un potentiel uniforme, qui prend en compte la contribution des électrons de conduction à l'énergie et à la compressibilité, et rétablit ainsi la cohésion qui manque à un système de sphères dures.

2.2. LE FACTEUR DE STRUCTURE DANS L'APPROXIMATION DE LA PHASE ALEATOIRE.

Pour un fluide homogène obéissant à la mécanique statistique classique, le facteur de structure statique a(q) est relié à la fonction réponse statique X(q) par la relation :

$$a(q) = -\frac{1}{\beta\rho} X(q) \qquad (2.2.1)$$

où ρ est la densité de particules et $\beta = 1/k_BT$. Ce résultat qui est tiré de la théorie de la réponse linéaire est une conséquence du théorème de fluctuation-dissipation (Ashcroft et Stroud 1977). La fonction réponse X(q) d'un système quelconque peut également être exprimée en fonction de celle d'un système sans interaction $X^0(q) = -\beta\rho$, et de l'énergie d'interaction interionique moyenne dans l'espace réciproque E(q), du système en question :

$$X(q) = X^{o}(q) \cdot \left[1 - X^{o}(q) \cdot E(q) \right]^{-1} \qquad (2.2.2)$$

L'approximation de la phase aléatoire consiste à poser que l'énergie d'interaction E(q) est égale au potentiel interionique u(q) = T F $\left[u(R) \right]$. Dans cette approximation le facteur de structure devient :

$$a(q) = \left[1 + \beta\rho \, u(q) \right]^{-1} \qquad (2.2.3)$$

Mais cette formule est inutilisable pour une description quantitative des fluides denses, parce qu'elle ne tient pas compte des corrélations entre les particules ; c'est la formule A.5.11 qui doit être utilisée.

Néanmoins, pour tirer parti de la R P A, il faut décomposer le potentiel interionique u(R) en une partie de référence $u^0(R)$ et une perturbation $u^1(R)$:

$$u(R) = u^{o}(R) + u^{1}(R)$$

Si l'on suppose que l'énergie d'interaction E(q) peut se décomposer de la même manière que le potentiel interionique, le facteur de structure du système réel s'écrit :

$$a(q) = \left[1 + \beta\rho \left(E^{o}(q) + E^{1}(q) \right) \right]^{-1} = \left[1 + \beta\rho \, E^{o}(q) + \beta\rho \left(E(q) - E^{o}(q) \right) \right]^{-1}$$

Appelons $a^0(q)$ le facteur de structure du système de référence à la même température et à la même densité que le système réel :

$$a^{o}(q) = \left[1 + \beta\rho \, E^{o}(q) \right]^{-1} \qquad (2.2.4)$$

Il est alors possible, si on dispose d'une théorie indépendante fournissant $a^0(q)$, car $E^0(q)$ est inconnu, de calculer le facteur de structure dans l'approximation de la phase aléatoire :

$$a^{RPA}(q) = a^{o}(q) . \left[1 + \beta\rho . a^{o}(q) . u^{1}(q) \right]^{-1} \qquad (2.2.5)$$

Dans cette expression nous avons posé :

$$E(q) - E^{o}(q) \simeq u(q) - u^{o}(q) = u^{1}(q)$$

Le potentiel de référence $u^{0}(R)$ sera ici celui des sphères dures de diamètre σ et la perturbation $u^{1}(R)$ dépendra du modèle de potentiel choisi.

En fait, si le système de référence est un fluide de sphères dures, l'approximation de la phase aléatoire se réduit à l'approximation de la sphère moyenne (mean spherical approximation, M S A). Celle-ci est due à Lebowitz et Percus (1966) et elle consiste à poser que la fonction de corrélation directe est égale à $-\beta\, u(R)$ pour toute valeur de R supérieure à σ . Il faudrait, mais cela n'est pas fait ici, imposer à la fonction de distribution radiale d'être nulle pour R inférieur à σ .

$$c(R) = \begin{cases} -\beta\, u(R) & \text{si } R > \sigma \\ c_{HS}(R) & \text{si } R < \sigma \end{cases} \qquad (2.2.6)$$

La fonction de corrélation directe $c_{HS}(R)$ du fluide de sphères dures, obtenue avec l'approximation de Percus-Yevick, se présente sous la forme analytique suivante :

$$c_{HS}(R) = -\frac{1}{(1-\eta)^4}\left[(1+2\eta)^2 - 6\eta\left(1+\frac{\eta}{2}\right)^2 . \left(\frac{R}{\sigma}\right) + \frac{\eta}{2}(1+2\eta)^2\left(\frac{R}{\sigma}\right)^3\right] \quad \text{si } R<\sigma \qquad (2.2.7)$$

où $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ est le paramètre de remplissage.

Le facteur de structure issu de l'approximation de la sphère moyenne s'obtient facilement en utilisant la relation de Ornstein-Zernike (A.5.11) :

$$a^{MSA}(q) = \left[1 - \rho\left(c_{HS}(q) - \beta u(q)\right)\right]^{-1} \qquad (2.2.8)$$

Si le système de référence est celui des sphères dures, $a^{MSA}(q)$ et $a^{RPA}(q)$ sont identiques.

L'avantage d'une telle approximation est que pour une grande variété de potentiels interioniques, on dispose d'une forme analytique pour calculer le facteur de structure.

2.3. MODELES DE POTENTIELS INTERIONIQUES

2.3.1. Modèles en palier et en puits

Comme nous l'avons déjà mentionné, le facteur de structure de certains métaux liquides se distingue par la forme particulière du maximum principal, qui peut être asymétrique (Zn, Cd, Hg) ou déformé par la présence d'un pic satellite (Ga, Si, Ge, Sn, Sb, Bi). On trouvera une revue des caractéristiques du facteur de structure des métaux liquides et un essai de classification dans l'article de Waseda (1977).

Silbert et Young (1976) ont montré que pour Bi, un pic pouvait apparaître à droite du premier pic avec un potentiel en palier, associé à un potentiel de sphères dures de la forme :

$$u_1(R) = \begin{cases} \infty & R < \sigma_1 \\ \varepsilon_1 & \sigma_1 < R < \lambda_1 \sigma_1 \\ 0 & \lambda_1 \sigma_1 < R \end{cases} \qquad (2.3.1)$$

En utilisant la R P A ils ont trouvé, pour Bi à 573 K, les valeurs suivantes des paramètres : σ_1 = 5,65 a.u., λ_1 = 2,1 et ε_1 = 0,44 k_BT. Un calcul par la méthode de Monte-Carlo, réalisé par Levesque et Weis (1977), a confirmé ces résultats. De plus, une étude systématique de Kincaid et Stell (1978) a montré que la modification de la longueur du palier, plus précisément si $\lambda_1 > 1,2$, pouvait conduire à des différences importantes avec le facteur de structure des sphères dures.

D'autre part Gopala Rao et al (1975-1976) ont conclu qu'un potentiel en puits carré fournissait un meilleur ajustement du facteur de structure, tant pour Mg et Cd que pour les métaux nobles comme Cu, Ag et Au. Récemment Gopala Rao et Satpathy (1982) ont étendu le formalisme de la R P A à l'alliage binaire

et ils l'ont testé sur l'alliage Na - Cs. Dans leur travail ils ont généralisé le calcul des facteurs de structure partiels de Ashcroft et Langreth (1967 b) après avoir choisi la règle des mélanges de Lorentz-Berthelot (Hansen et Mac Donald 1976, p 186) pour calculer les paramètres σ_{12}, λ_{12} et ε_{12}.

Nous avons voulu vérifier ici, sur un ensemble de 13 métaux quel potentiel, du puits carré ($\varepsilon < 0$) ou du palier ($\varepsilon > 0$), ajustait le mieux le facteur de structure. Dans la technique de la modélisation qu'il faut mettre en oeuvre, il y a lieu de déterminer les paramètres du modèle à partir des données expérimentales de a(q). Le problème est analogue à celui du lissage d'une courbe expérimentale par une loi fixée à l'avance. La question qui se pose est : comment, à partir des données expérimentales, trouver les paramètres de la relation issue du modèle ? On peut considérer comme "meilleure solution" celle qui assure le minimum des écarts entre les points expérimentaux et la courbe approchée par le modèle. On peut aussi exiger que soit minimale la somme des valeurs absolues des écarts entre les points et la courbe. Pour chacune de ces exigences, on obtient une solution particulière du problème et certaines valeurs des paramètres. Cependant la méthode la plus employée pour la résolution de ces problèmes est la méthode des moindres carrés, qui consiste à rendre minimale la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et la courbe de lissage. Cette méthode présente l'avantage d'une détermination simple des paramètres et repose sur un fondement théorique probabiliste sérieux. C'est pour ces raisons que nous avons choisi et utilisé une méthode d'estimation des paramètres non linéaire, par moindre carré (Marquardt 1963). L'algorithme est une combinaison de la méthode de linéarisation,par développement de Taylor, et de la méthode du gradient le plus abrupt. Le programme fournit, en plus des paramètres du modèle, la variance empirique définie par la relation :

$$s = \frac{\sum \left| a(q) - a_{exp}(q) \right|^2}{N - n}$$

où N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres du modèle. Cette grandeur nous permet d'apprécier la qualité de l'ajustement.

Pour le modèle de potentiel dont il est question ici, les relations importantes à utiliser dans la R P A, conjointement avec la relation 2.2.8,sont :

- la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe dans l'approximation P Y appliquée aux sphères dures (Ashcroft et Lekner 1966) :

$$\rho\, c_{HS}(q,\sigma) = -\frac{24}{Q^2}\,\eta\left[\alpha(\eta).J_1(Q) + \beta(\eta).J_2(Q) + \gamma(\eta).J_4(Q)\right] \tag{2.3.2}$$

avec $\quad Q = q\,\sigma \qquad J_0(Q) = \frac{1}{Q}\left(1 - \cos Q\right)$

et $\quad J_n(Q) = -\cos Q + \frac{1}{Q}\left[n.\sin Q - n(n-1).J_{n-2}(Q)\right] \qquad (2.3.3)$

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \qquad \beta = -\frac{6\eta(1+\frac{\eta}{2})^2}{(1-\eta)^4} \qquad \gamma = \frac{\eta}{2}\,\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

- la perturbation :

$$\rho\beta\, u_1(q) = \frac{24\eta_1}{Q_1^3}.\,\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\left[\sin\lambda_1 Q_1 - \sin Q_1 - \lambda_1 Q_1 \cos\lambda_1 Q_1 + Q_1 \cos Q_1\right] \tag{2.3.4}$$

avec $Q_1 = q\,\sigma_1$

Nous avons omis l'indice 1 qui devrait affecter les paramètres η et σ dans la relation 2.3.2. Quant à la relation 2.3.4, elle est obtenue en prenant la transformée de Fourier de la quantité $\beta\, u_1(R)$ définie par 2.3.1.

La procédure de calcul qui vient d'être indiquée a été appliquée à la fois au modèle à 3 paramètres (η_1, ε_1, λ_1) et au modèle de sphères dures de diamètre η_{HS}. Les résultats sont inscrits sur le tableau 2.1. Dans les deux cas, les expressions du facteur de structure ont été ajustées sur les grandeurs expérimentales de a(q) dans le domaine des vecteurs de transfert incluant le premier pic, et dont les références sont indiquées dans le tableau. A titre de comparaison, nous avons placé aussi sur ce tableau les valeurs de η_{HS} sélectionnées par Waseda (1977). Les données de masse volumique nécessaires au

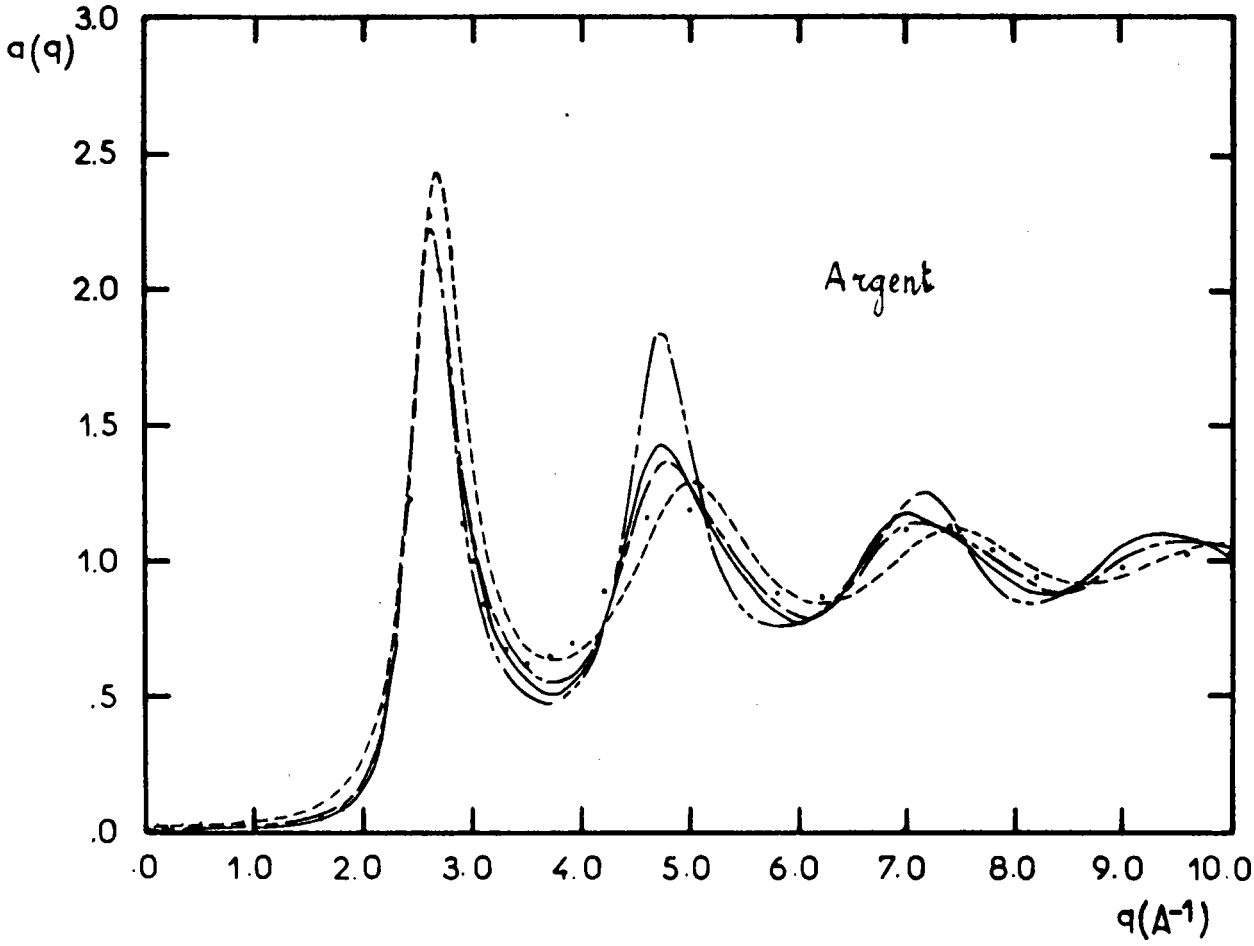
calcul ont été tirées de l'article de Crawley (1974).

On peut constater que la variance empirique s_{HS} est supérieure à s_1, ce qui indique un meilleur ajustement du modèle à 3 paramètres. Mais comme cela a déjà été discuté par Sibert et Young, il est difficile d'établir avec certitude l'unicité du triplet (η_1, ε_1, λ_1). Néanmoins il semblerait que nous puissions faire confiance aux résultats du tableau 2.1, car la région de l'espace (η_1, ε_1, λ_1), compatible avec le caractère physique du potentiel effectif, a été explorée avec soin. En pratique ceci revient à donner des valeurs initiales différentes pour η_1, ε_1, et λ_1. Les calculs font apparaître, quels que soient le signe et la valeur initiale de ε_1, un potentiel en palier ($\varepsilon_1 > 0$) pour 10 métaux (Sb, Bi, Ge, Ga, Sn, Pb, Mg, Hg, Si, Na) et un potentiel en puits carré ($\varepsilon_1 < 0$) pour Al et Zn. Pour Ag, ε_1 est tantôt positif, tantôt négatif, selon le signe de sa valeur initiale. La figure 2.1 montre que dans les deux cas l'accord est satisfaisant en ce qui concerne l'ajustement du pic principal tandis que le second pic ne peut pas être reproduit correctement avec un potentiel attractif.

Nous constatons aussi que Mg fait partie de la classe d'éléments présentant un potentiel en palier, alors que Gopala Rao et Sen (1976) avaient conclu qu'un potentiel en puits carré, avec des paramètres $\eta = 0{,}417$, $\varepsilon = -0{,}134\ k_BT$ et $\lambda = 1{,}43$, devait fournir un ajustement de meilleure qualité.

Les résultats expérimentaux utilisés pour ajuster le facteur de structure de Na et de Zn proviennent de deux sources différentes. Les paramètres sont sensiblement les mêmes pour le sodium mais pas pour le zinc. Le modèle élémentaire de sphères dures est évidemment moins satisfaisant et avec Na par exemple, pour lequel le modèle de sphères dures a été largement utilisé, le modèle avec perturbation donne un meilleur résultat. Pour Na et K, Greenfield et al (1972) avaient déjà généralisé le modèle de sphères dures en ignorant la relation entre η et σ de manière à les rendre indépendants. Mais l'introduction d'un paramètre supplémentaire n'avait pas permis d'obtenir un meilleur ajustement de a(q), même sur une région limitée de q.

Les courbes de a(q) de Sb, Bi et Sn sont présentées sur les figures 2.2, 2.3 et 2.4, pour montrer comment apparaissent des épaulements sur le côté droit de tous les pics.



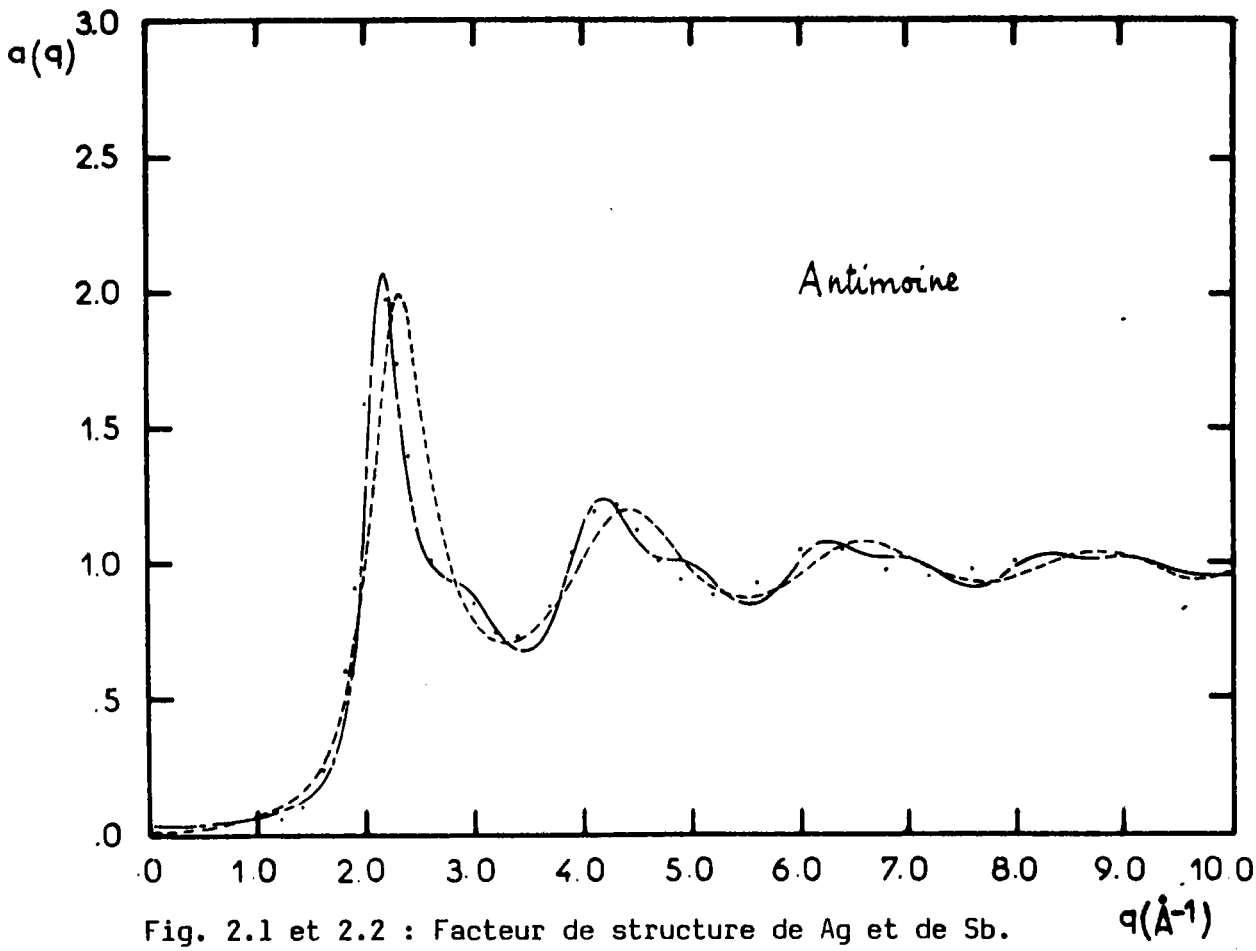
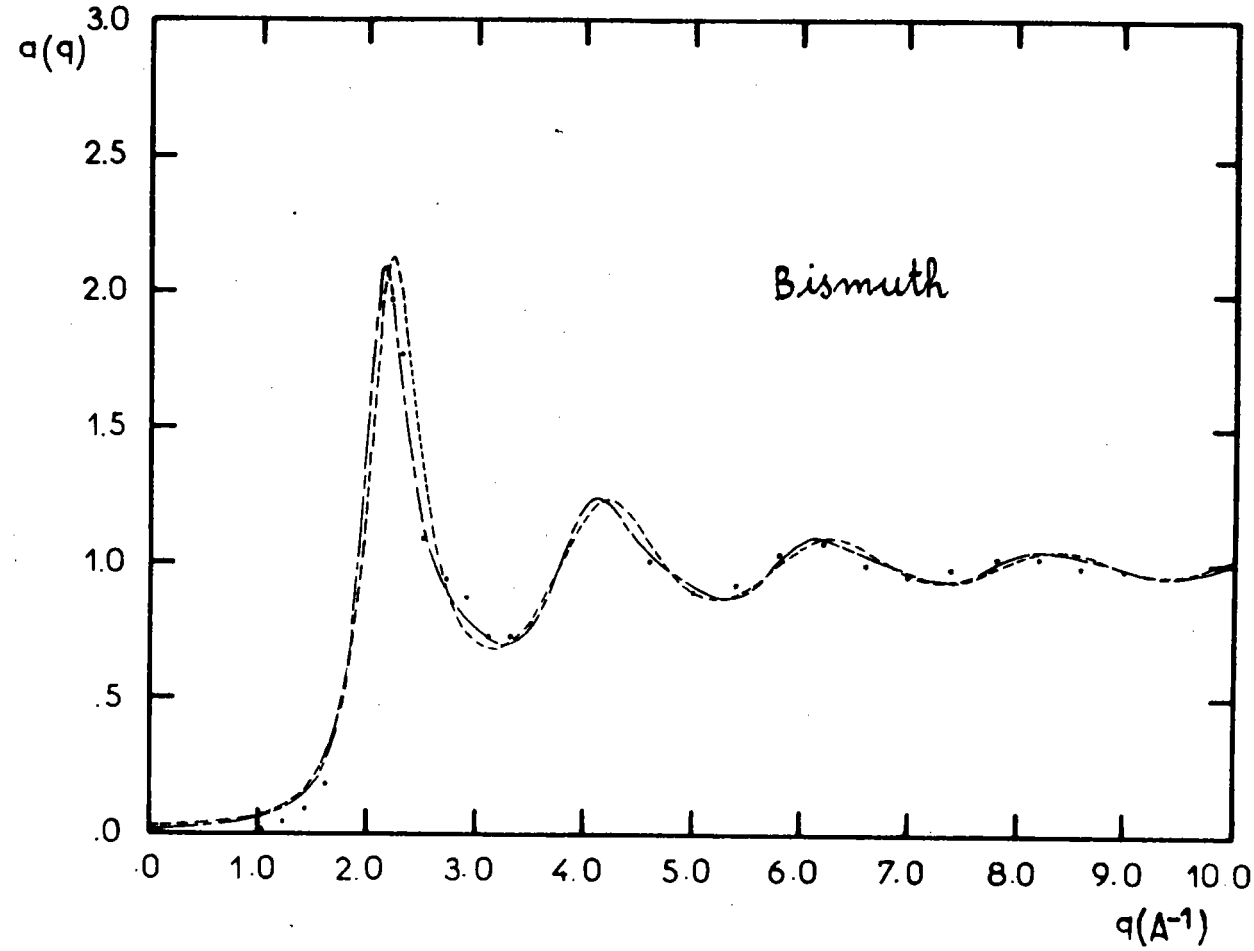


Fig. 2.1 et 2.2 : Facteur de structure de Ag et de Sb.

— — — — modèle de sphères dures,
———— modèle en palier, ajusté sur le 1er pic,
— - — - modèle en palier, ajusté sur tous q,
— .. — .. modèle en puits, ajusté sur le 1er pic.



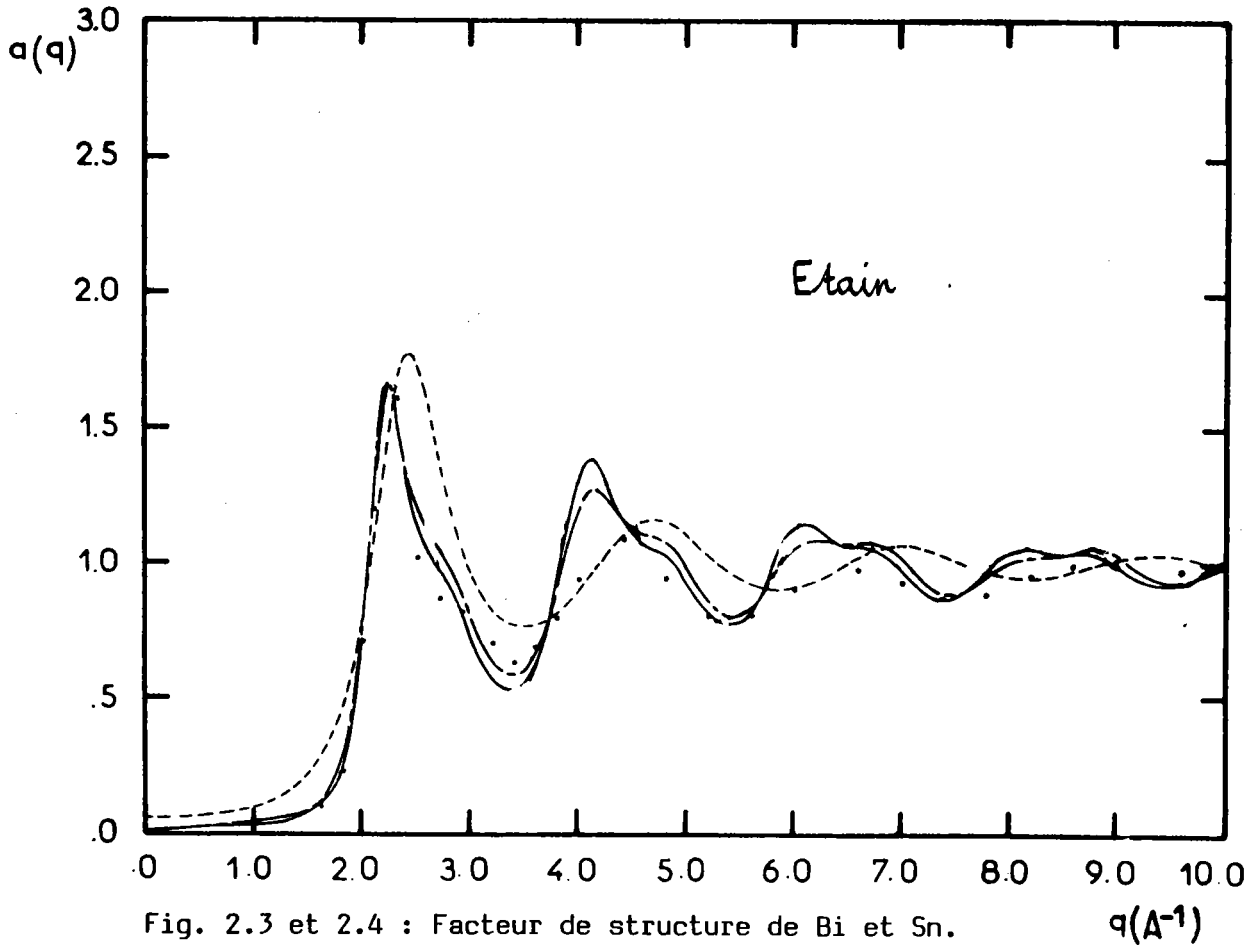


Fig. 2.3 et 2.4 : Facteur de structure de Bi et Sn.

- - - - - - modèle de sphères dures,
——————— modèle en palier, ajusté sur le ler pic,
—— - —— - modèle en palier, ajusté sur tous q.

2.3.2. Modèle parabolique

Les calculs précédents indiquent qu'un modèle de potentiel avec perturbation répulsive est en général préférable pour calculer le facteur de structure. Ceci peut sembler surprenant et va à l'encontre de l'image que l'on se fait du potentiel effectif dans les métaux liquides, qui présente généralement un premier minimum prononcé. Mais peut-être doit-on interpréter le modèle en palier du potentiel interionique dans un métal liquide, par l'existence d'un mélange de sphères dures de diamètre différent (σ et $\lambda\sigma$), comme cela a été développé dans le modèle de Orton (1975). D'autre part les métaux qui présentent un épaulement sur a(q) ont aussi, dans l'état solide, des liaisons covalentes. Il n'est donc pas exclu que, dans l'état liquide, les forces interatomiques puissent conserver un tel caractère de covalence. Mais une description en termes de potentiel de paire devient alors inadéquate.

Nous avons essayé d'autres formes de perturbations dont la plus intéressante est peut-être celle qui a une allure parabolique facilement calculable :

$$u_2(R) = \begin{cases} \infty & R < \sigma_2 \\ aR^2 + bR + c & \sigma_2 < R < \lambda_2\sigma_2 \\ 0 & \lambda_2\sigma_2 < R \end{cases} \qquad (2.3.5)$$

avec $a = -\dfrac{4\varepsilon_2}{\sigma_2^2} \cdot \dfrac{1}{(\lambda_2 - 1)^2}$; $b = \dfrac{4\varepsilon_2}{\sigma_2} \dfrac{(1+\lambda_2)}{(\lambda_2-1)^2}$; $c = a\sigma_2^2\lambda_2$

σ_2 est le diamètre des sphères dures, ε_2 et λ_2 sont respectivement la profondeur (ou la hauteur $\varepsilon_2 > 0$) et la largeur de l'arc de parabole. En utilisant le même procédé que précédemment, nous aboutissons à une expression du facteur de structure, calculé avec la relation 2.2.8, dans laquelle $c_{HS}(q)$ est identique à (2.3.2) et $\beta\rho\, u(q)$ a la forme :

$$\beta\rho\, u_2(q) = \frac{24\,\eta_2}{Q_2^5} \cdot \frac{1}{k_B T} \Big\{ c \cdot Q_2^2 \left(\sin \lambda_2 Q_2 - \lambda_2 Q_2 \cos \lambda_2 Q_2 - \sin Q_2 \right.$$

		T(K)	η_2	ε_2/k_BT	λ_2	s_2
Sb	16	933	0,394	1,069	2,405	0,129
Bi	17	573	0,402	0,530	2,362	0,082
Ge	18	1320	0,316	0,689	2,538	0,058
Ga	19	423	0,416	0,875	2,404	0,060
Sn	20	608	0,500	-0,928	1,875	0,106
Pb	21	623	0,459	0,335	3,221	0,054
Al	17	943	0,456	-0,025	2,095	0,047
Mg	22	948	0,492	-0,272	1,845	0,059
Zn	23	723	0,406	-0,477	1,101	0,125
Zn	24	743	0,441	0,326	2,692	0,127
Hg	25	296	0,478	1,307	2,340	0,099
Ag	20	1323	0,511	-0,408	1,848	0,045
Li	21	470	0,509	0,825	2,290	0,019
Na	26	473	0,450	0,685	2,340	0,025
Na	21	393	0,477	0,300	5,012	0,110

Tableau 2.2.

		T(K)	η_1	ε_1/k_BT	λ_1	s_1	η_2	ε_2/k_BT	λ_2	s_2
Sb	16	933	0,419	0,624	2,107	0,072	0,418	1,054	2,392	0,100
Bi	17	573	0,418	0,310	2,085	0,042	0,415	0,512	2,372	0,062
Sn	20	608	0,473	0,641	2,137	0,096	0,471	-0,819	1,922	0,108
Ag	20	1323	0,495	0,293	2,106	0,066	0,491	-0,360	1,864	0,071

Tableau 2.3.

$$+ Q_2 \cos Q_2 \Big) + b.Q_2\sigma_2 \Big[(Q_2^2 - 2) \cos Q_2 + (2 - \lambda_2^2 Q_2^2) \cos \lambda_2 Q_2$$

$$- 2.Q_2 \sin Q_2 + 2 \lambda_2 Q_2 \sin \lambda_2 Q_2 \Big] + a.\sigma_2^2 \Big[(Q_2^2 - 6) Q_2 \cos Q_2$$

$$+ (6 - \lambda_2^2 Q_2^2) \lambda_2 Q_2 \cos \lambda_2 Q_2 + 3 (2 - Q_2^2) \sin Q_2$$

$$+ 3 (\lambda_2^2 Q_2^2 - 2) \sin \lambda_2 Q_2 \Big] \Big\} \qquad \text{avec } Q_2 = q\sigma_2 \qquad (2.3.6)$$

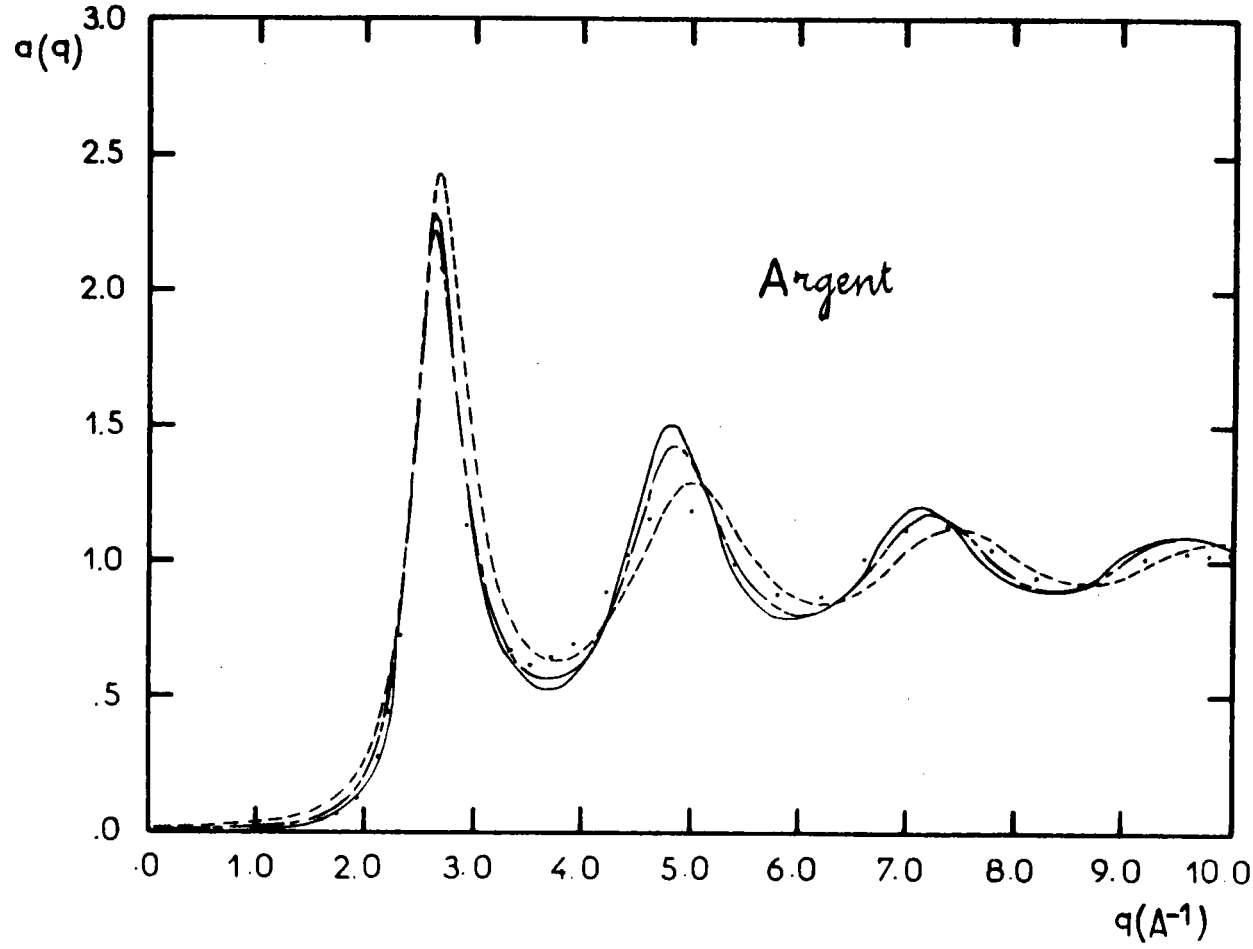
Les résultats qui apparaissent sur le tableau 2.2 confirment bien, à l'exception de Sn et de Mg, que le potentiel de sphères dures doit être perturbé par une partie répulsive. A titre de comparaison, nous avons tracé sur les figures 2.5 à 2.8 les facteurs de structure de Ag, Sb, Bi et Sn, ajustés sur le pic principal des résultats expérimentaux de a(q).

L'idéal serait évidemment d'effectuer l'ajustement pour toutes valeurs de q, c'est pourquoi nous avons essayé pour Ag, Sb, Bi et Sn d'ajuster en même temps plusieurs pics du facteur de structure. Les résultats des deux modèles précédents sont donnés sur le tableau 2.3 et les figures 2.5 à 2.8. En dépit de quelques différences entre les données expérimentales et les valeurs calculées, les résultats obtenus en ajustant seulement le premier pic ou bien plusieurs d'entre eux, diffèrent très peu.

2.3.3. Modèles oscillants.

Un caractère essentiel du potentiel effectif dans les métaux liquides est l'existence des oscillations de Friedel (1954) ; aussi est-il instructif d'étudier la compatibilité entre le facteur de structure et un modèle présentant de telles oscillations. Initialement nous avons choisi un modèle à 3 paramètres (η , α , δ) de forme oscillante :

$$u_3(R) = \frac{\alpha}{(2k_F R)^3} \cdot \cos(2k_F R - \delta) \qquad \text{si } R > \sigma \qquad (2.3.7)$$



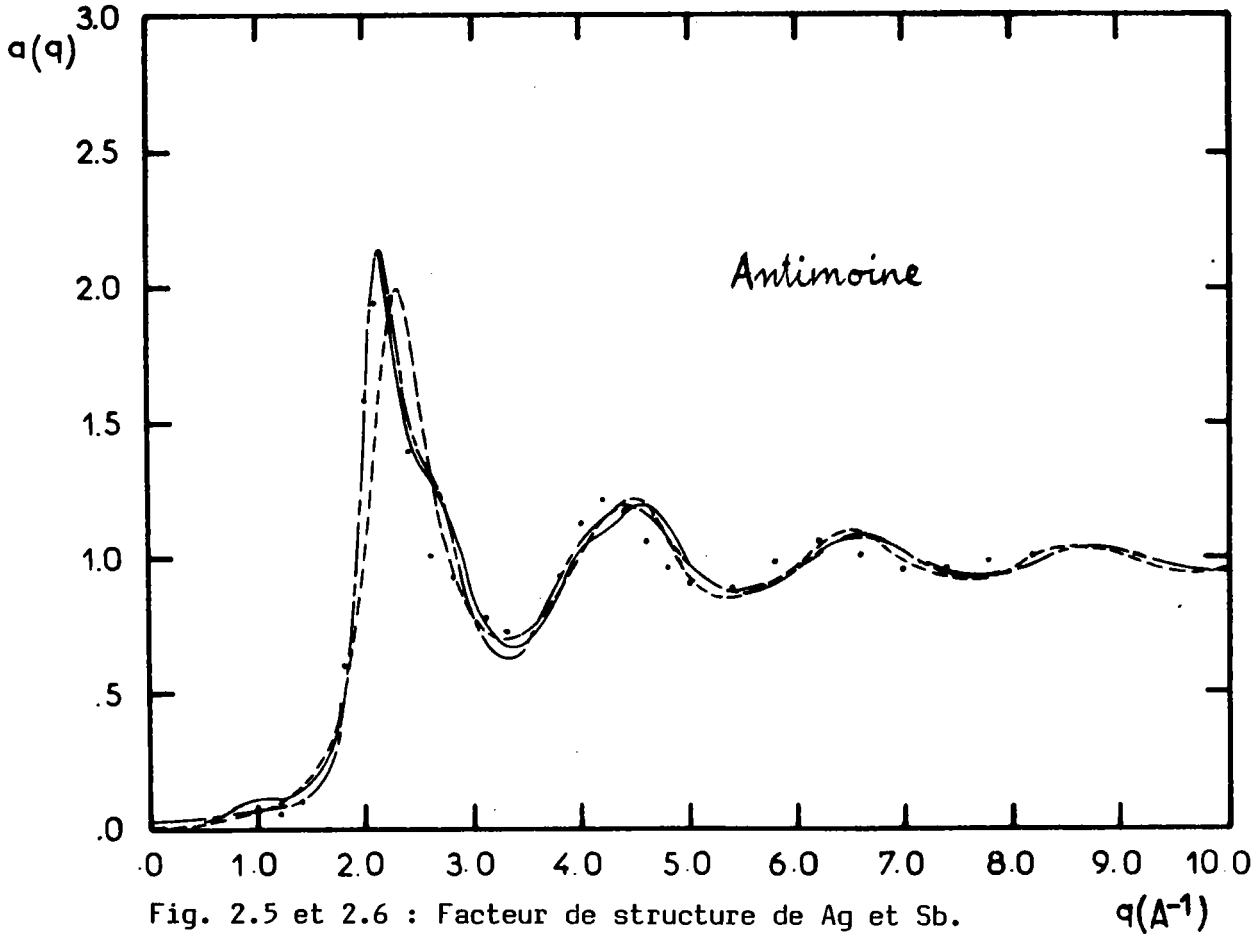
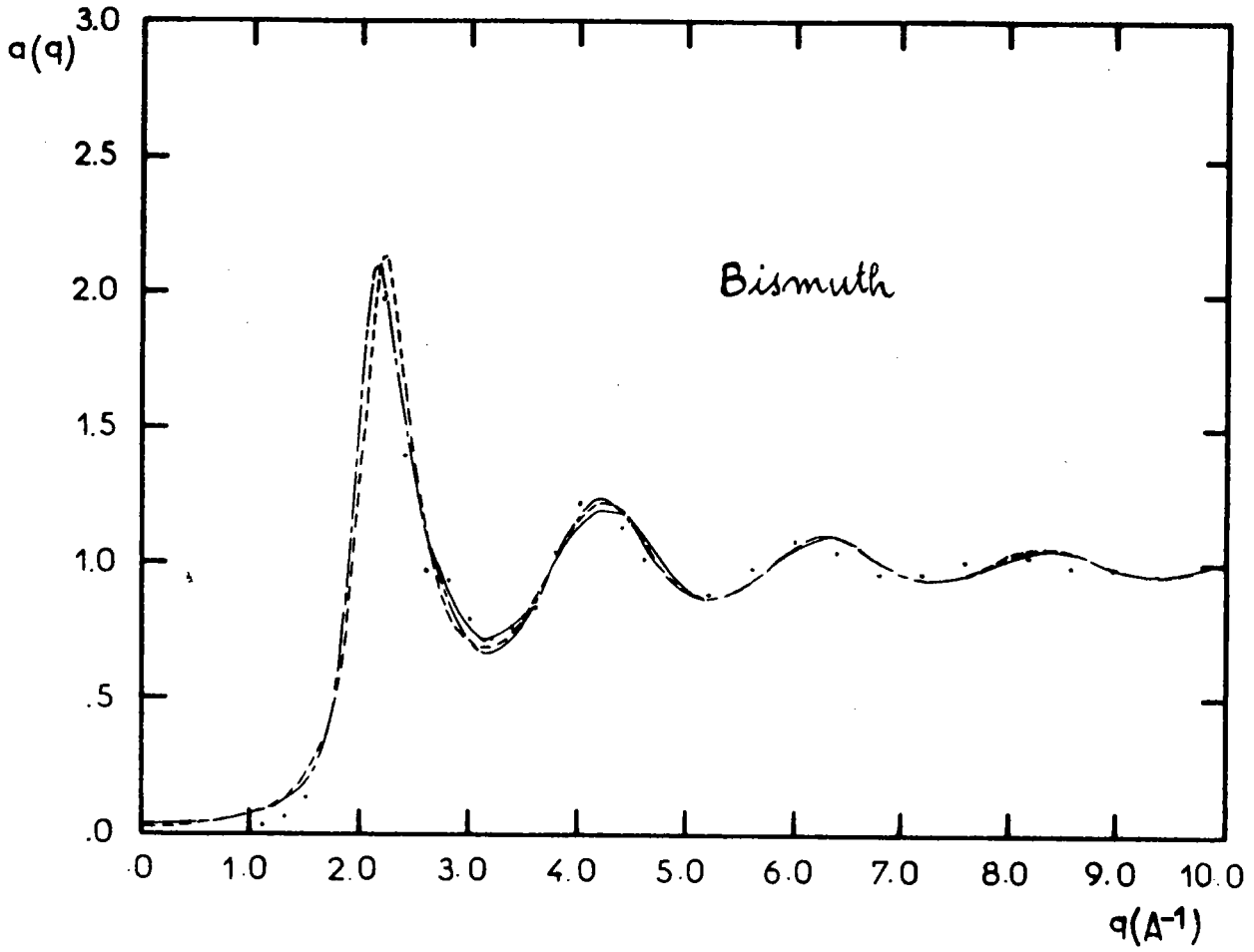


Fig. 2.5 et 2.6 : Facteur de structure de Ag et Sb.

- - - - - - modèle de sphères dures,
——————— modèle parabolique, ajusté sur le 1er pic,
—·—·—·— modèle parabolique, ajusté sur tous q.



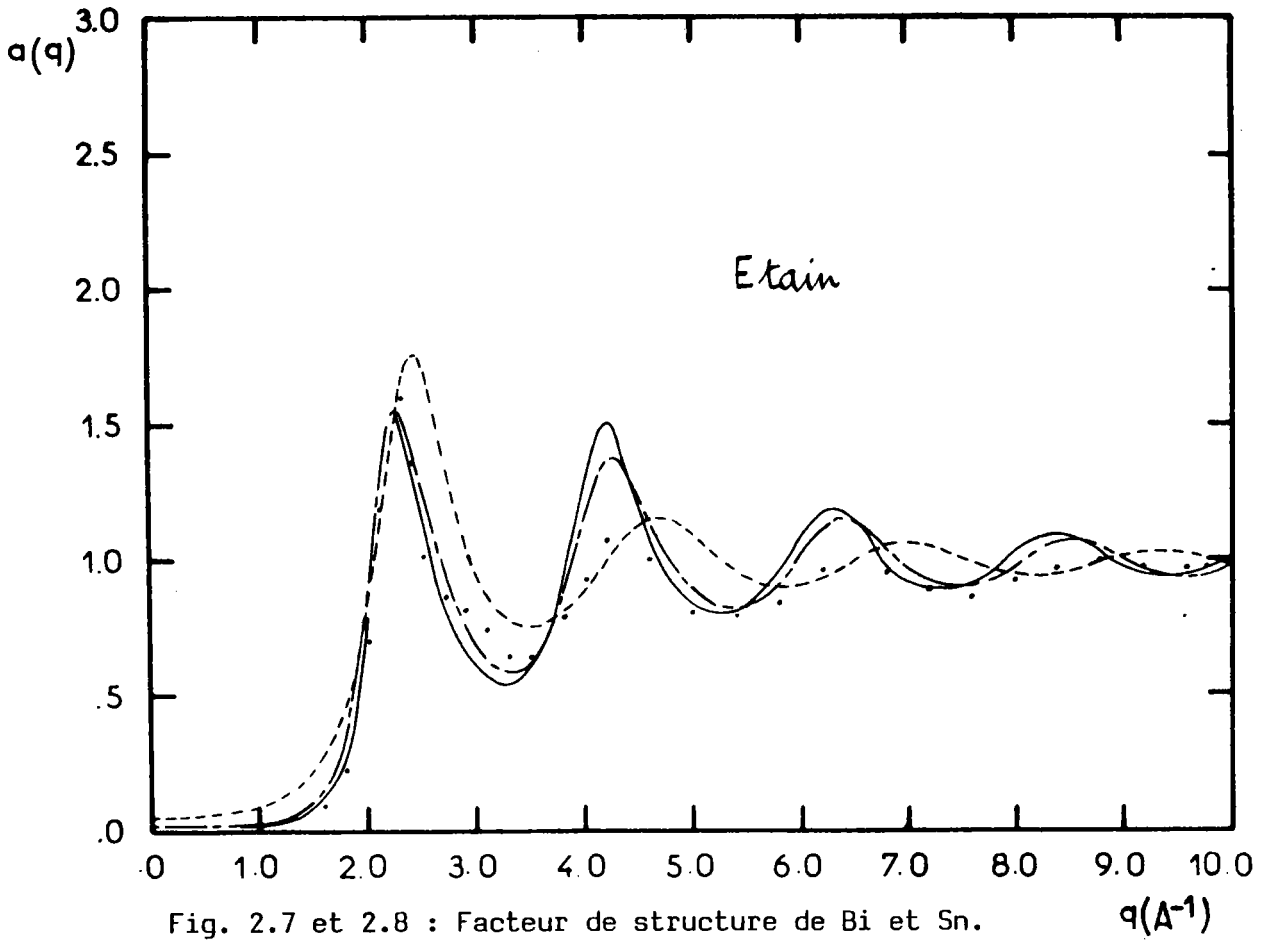


Fig. 2.7 et 2.8 : Facteur de structure de Bi et Sn.

— — — — — modèle de sphères dures,
———— modèle parabolique, ajusté sur le 1er pic,
— — — — — modèle parabolique, ajusté sur tous q.

La T F de la fonction de corrélation directe associée est :

$$\rho c(q) \simeq \rho c_{HS}(q) - \frac{3}{2}\eta \cdot \frac{\alpha}{k_B T} \cdot \frac{1}{(k_F\sigma)^3} \cdot \frac{1}{q\sigma}$$

$$\times \left\{ \frac{\cos[\sigma(q+2k_F)-\delta]}{(q+2k_F)\sigma} + \frac{\cos[\sigma(q-2k_F)+\delta]}{(q-2k_F)\sigma} \right.$$

$$\left. + \frac{2\sin[\sigma(q+2k_F)-\delta]}{[(q+2k_F)\sigma]^2} + \frac{2\sin[\sigma(q-2k_F)+\delta]}{[(q-2k_F)\sigma]^2} \right\} \qquad (2.3.8)$$

Bien qu'approchée, la résolution de l'intégrale qui fournit ρ c(q) conduit à des valeurs raisonnables des paramètres, comme on peut le voir sur le tableau 2.4. Les paramètres α et δ donnent peu d'indications ; par contre on voit que les valeurs de η sont souvent très proches de celles qui ont été obtenues au moyen des modèles précédents. D'autre part pour Li, Na, K, Cs, Al et Pb, nous avons ajusté le facteur de structure à différentes températures, ce qui montre l'allure de la variation de η . Malheureusement, il faut signaler l'impossibilité de reproduire l'épaulement sur le côté droit du pic principal de a(q), pour les corps qui en présentent un.

Au cours de l'éxécution de ces travaux, Cummings (1979) a fait paraître un article intéressant sur la solution exacte de la M S A pour un potentiel oscillant de la forme :

$$u_4(R) = -\frac{1}{R}\cdot\exp[-z(R-\sigma)]\cdot\left\{\Lambda_1 \cos\mu(R-\sigma) + \Lambda_2 \sin\mu(R-\sigma)\right\} \qquad (2.3.9)$$

Ce modèle à 5 paramètres (σ, Λ_1, Λ_2, μ et z) fournit la T F de la fonction de corrélation directe :

$$\rho c(q) = \rho c_{HS}(q) + 2\pi\beta\rho\frac{\Lambda_1}{q}\left[\frac{z\cdot\sin Q + (\mu+q)\cos Q}{(\mu+q)^2+z^2} + \frac{z\sin Q - (\mu-q)\cos Q}{(\mu-q)^2+z^2}\right] +$$

	T (K)	η	δ	α	s
Bi 17	573	0,412	0,102	- 89,560	0,136
Ge 18	1320	0,312	1,405	- 6,430	0,121
Ga 19	423	0,398	- 5,150	1,635	0,182
Sn 20	608	0,340	43,134	109,852	0,313
Pb 27	613	0,471	0,680	- 0,666	0,096
Pb 27	643	0,466	0,413	- 6,487	0,100
Pb 27	863	0,437	1,795	28,572	0,098
Pb 27	1163	0,410	- 0,067	2,727	0,056
Al 28	934	0,455	0,180	2,513	0,256
Al 28	980	0,450	- 0,508	6,159	0,162
Al 28	1073	0,439	- 0,103	- 0,748	0,116
Zn 29	733	0,439	5,112	0,053	0,162
Hg 25	296	0,442	- 3,405	6,268	0,284
Li 21	470	0,505	- 1,900	0,213	0,030
Li 21	595	0,458	- 1,290	- 0,005	0,086
Li 21	725	0,451	- 0,104	1,494	0,072
Na 30	373	0,481	- 1,711	25,269	0,128
Na 30	423	0,463	- 3,816	6,193	0,122
K 30	338	0,476	2,860	3,080	0,136
K 30	373	0,468	- 2,105	- 0,020	0,137
K 30	423	0,467	1,822	15,730	0,098
Cs 30	303	0,496	2,485	- 6,918	0,143
Cs 30	373	0,456	0,972	4,298	0,130
Cs 30	423	0,435	- 1,421	0,413	0,131

Tableau 2.4.

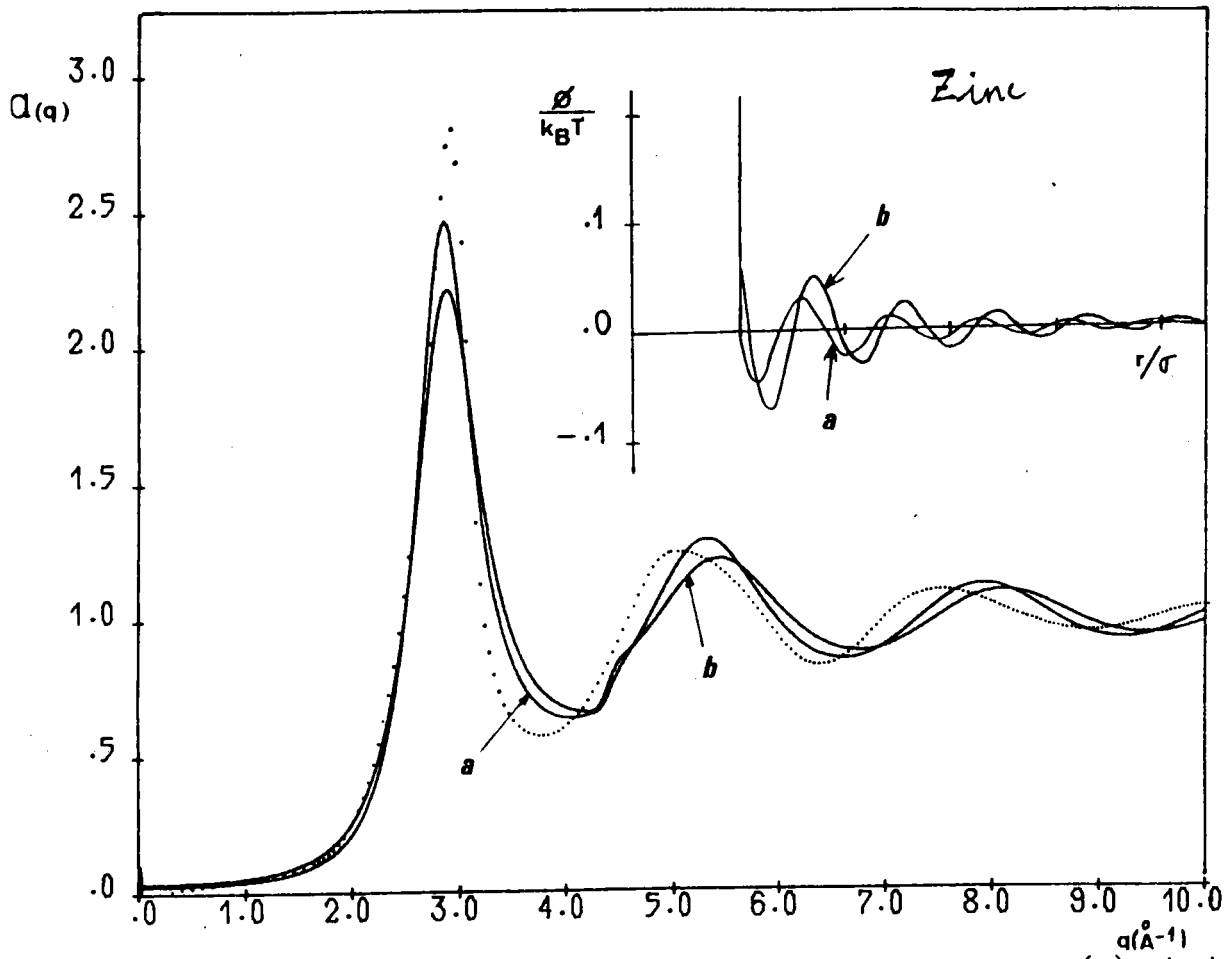


Fig. 2.9 : Facteur de structure de Zn (modèle de Cummings (a) ajusté sur tous q, (b) ajusté sur le ler pic).

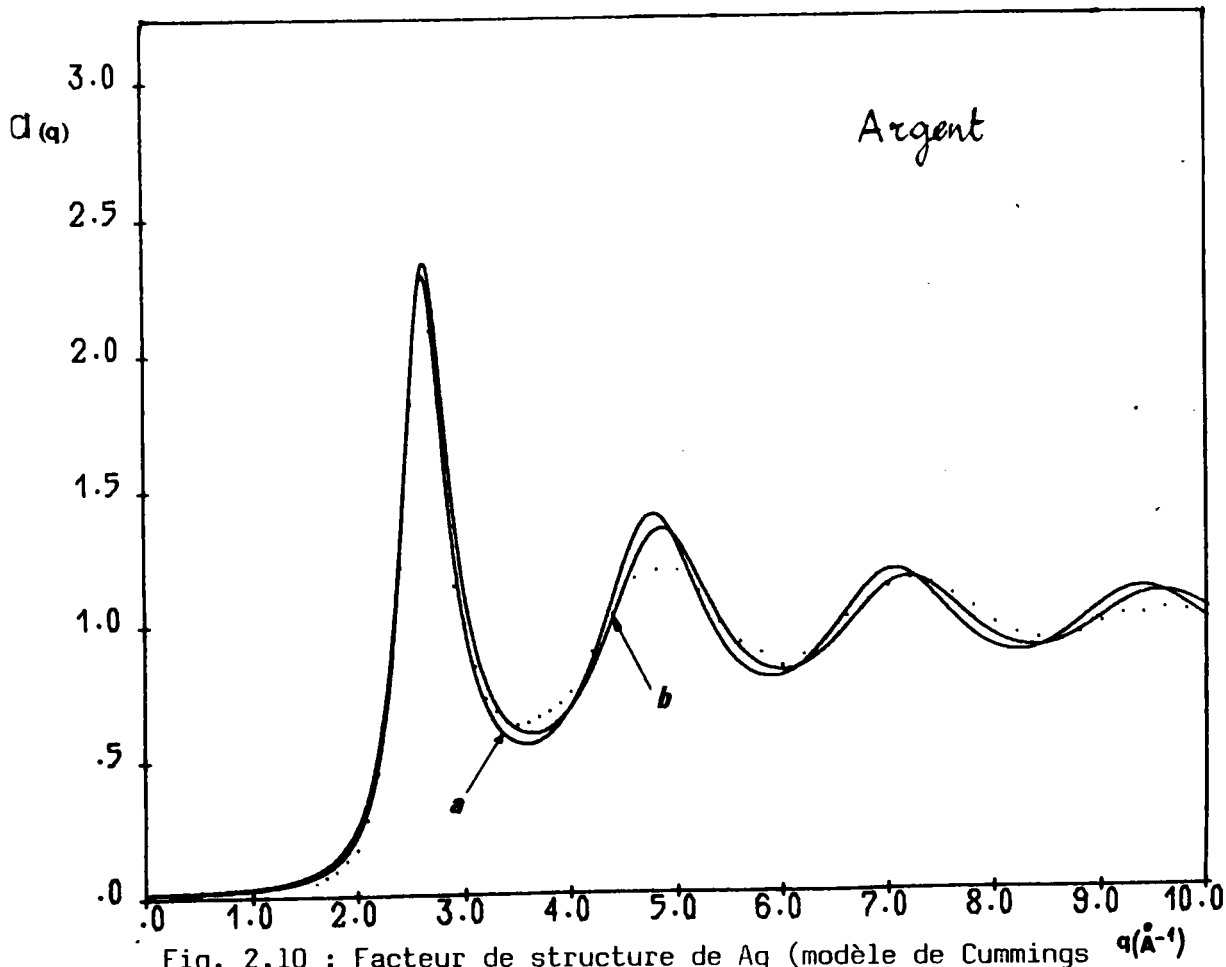


Fig. 2.10 : Facteur de structure de Ag (modèle de Cummings (a) ajusté sur tous q, (b) ajusté sur le ler pic.

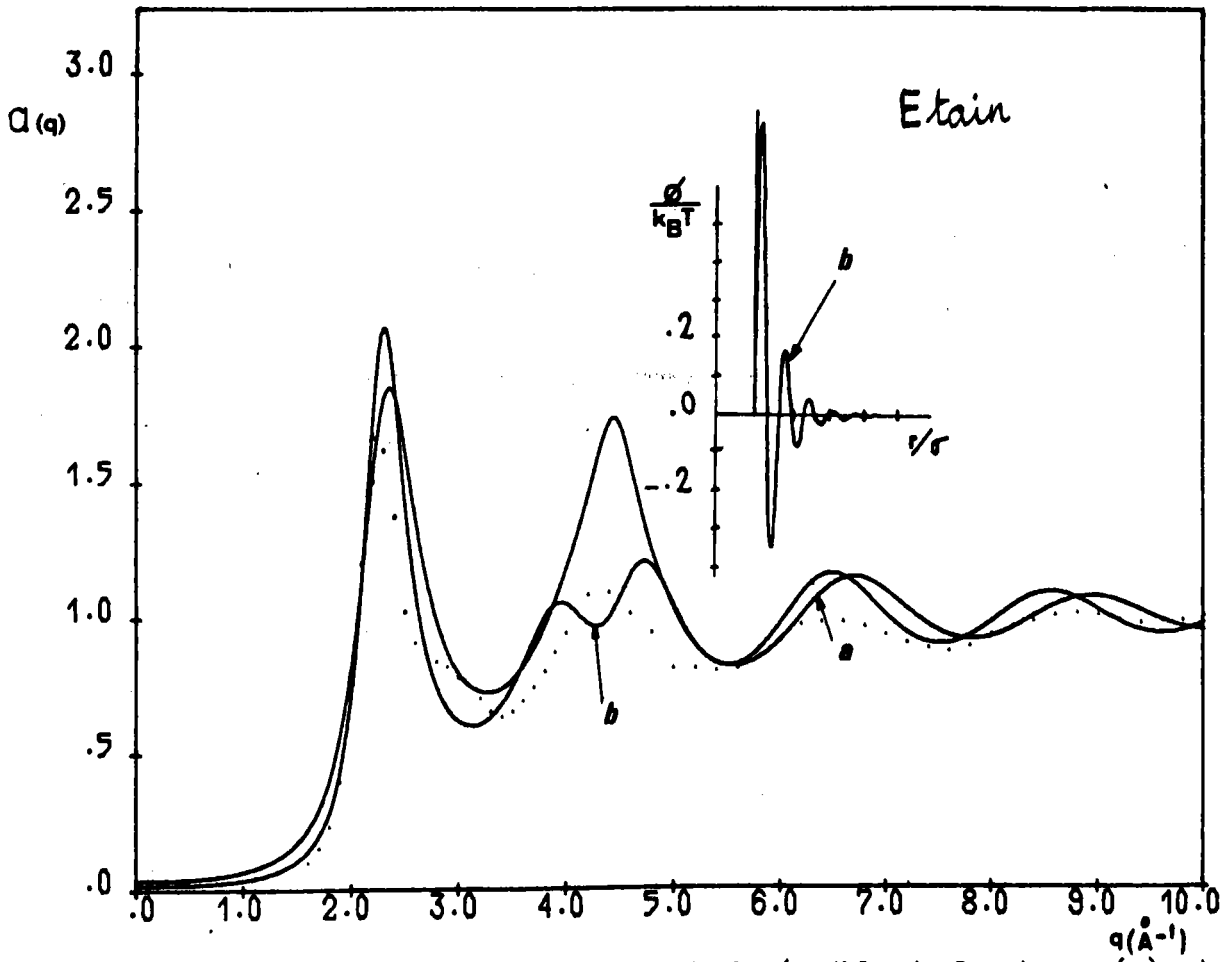


Fig. 2.11 : Facteur de structure de Sn (modèle de Cummings, (a) ajusté sur tous q, (b) ajusté sur le ler pic).

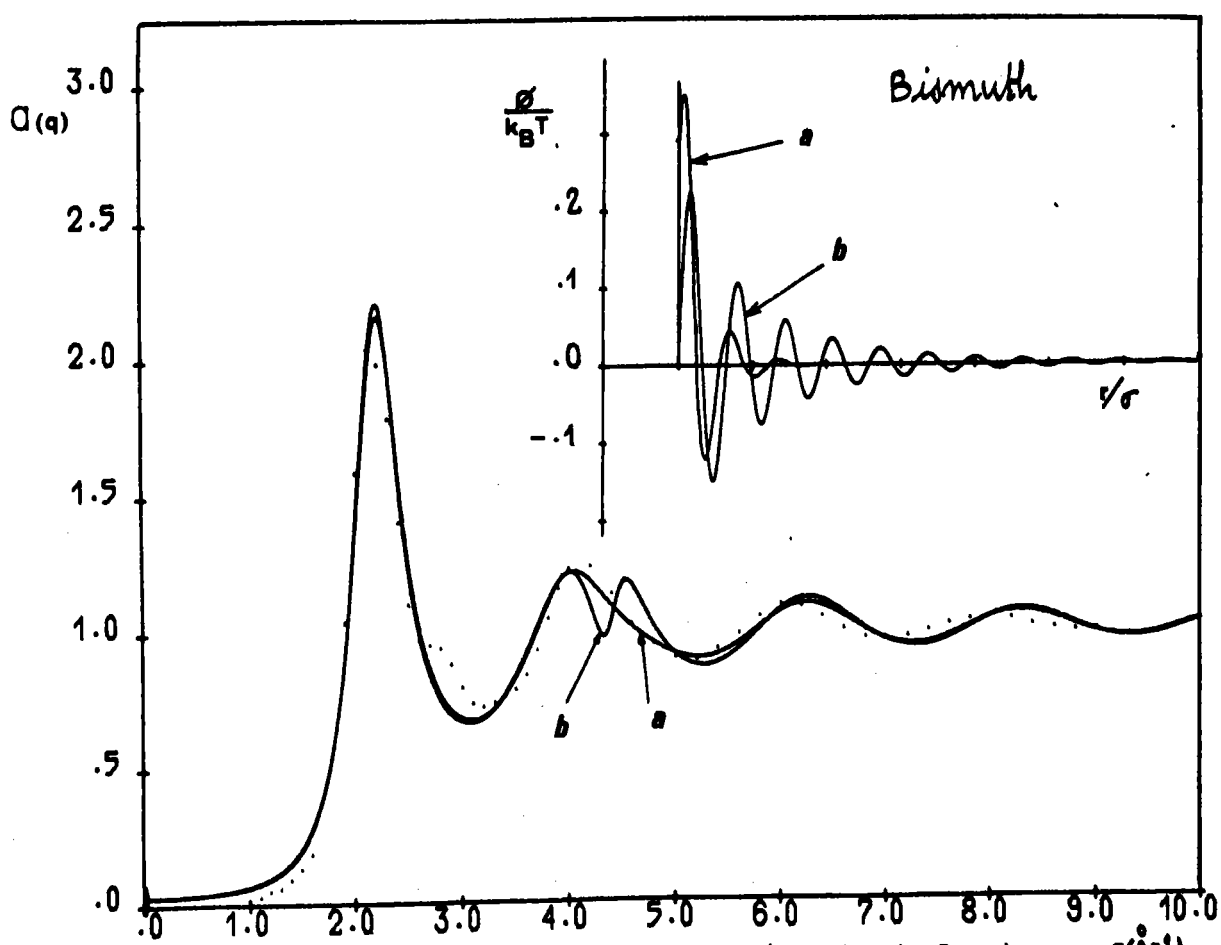


Fig. 2.12 : Facteur de structure de Bi (modèle de Cummings, (a) ajusté sur tous q, (b) ajusté sur le ler pic).

$$+2\pi z\rho \frac{\Lambda_2}{q}\left[\frac{z\cos Q+(\mu-q)\sin Q}{(\mu-q)^2+z^2} - \frac{z\cos Q-(\mu+q)\sin Q}{(\mu+q)^2+z^2}\right] \qquad (2.3.10)$$

avec $Q=q\sigma$

Cummings et Stell (1981) présentent une analyse détaillée du choix des paramètres et suggèrent de poser $\mu = 2\,k_F$ et d'ajuster z, Λ_1 et Λ_2 sur le potentiel effectif qu'il faut calculer au préalable , le diamètre de sphères dures σ devant être choisi pour optimiser l'ajustement de a(q) sur le facteur de structure expérimental. Ce procédé nous a paru compliqué et trop aléatoire, eu égard au grand nombre de possibilités dans le choix d'un potentiel effectif. Aussi avons-nous préféré ajuster les 5 paramètres sur le facteur de structure expérimental, comme nous l'avions fait jusqu'ici. La majorité des résultats sont reportés sur le tableau 2.5. Mais pour les cinq éléments suivants : Sb, Ag, Bi, Sn et Zn, nous avons ajusté a(q) sur toute la courbe expérimentale. Ces résultats partiels sont montrés sur le tableau 2.6 et les courbes 2.9 à 2.12.

Sur la base de nos investigations, nous pouvons faire les observations suivantes :

a) Pour Sb et Ag il y a une ressemblance entre les a(q) ajustés soit sur le premier pic soit sur toutes valeurs de q. Les courbes de a(q) ne présentent aucune anomalie mais les potentiels qui leur sont associés sont irréalistes. Ceci pose à nouveau le problème de l'unicité des paramètres.

b) Pour Bi, Sn et Zn il se produit des disparités entre les a(q) lorsqu'ils sont ajustés sur le premier pic ou sur toutes valeurs de q. Le caractère le plus frappant est le dédoublement du second pic, sans que les suivants ni le premier ne soient affectés. Par contre il faut noter l'impossibilité de faire apparaître, sur le pic principal, l'épaulement que l'on attend pour Bi et Sn.

Pour essayer de conclure ce paragraphe, citons le travail de Jacobs et Andersen (1975) dont voici les résultats essentiels. Le facteur de structure des métaux liquides doit être affecté de manières différentes par les contributions respectives des forces à courte et longue distance. En particulier ils ont trouvé que la partie répulsive du potentiel détermine la position, mais non la hauteur, du pic principal de a(q) et agit sur la forme de a(q) au-delà du premier pic. Les attractions à plus longue distance quant à elles, modifient la hauteur, mais non la position du pic principal, ainsi que le caractère de a(q)

		$T_{(K)}$	η	$\Lambda_1/k_BT\sigma$	$\Lambda_2/k_BT\sigma$	$z\sigma$	$2k_F\sigma$	$a^{RPA}(0)$	$a(0)_{exp}$
Bi	17	573	0,424	-0,000	-0,277	0,473	9,803	0,0346	0,0104
Ge	18	1320	0,297	-13,116	21,701	114,241	8,084	0,0999	
Ga	19	423	0,353	-3,410	2,236	7,547	7,880	0,0565	0,0068
Sn	20	608	0,480	0,036	-1,142	1,646	9,734	0,0206	0,0082
Pb	27	613	0,451	-1,166	0,601	5,221	9,587	0,0275	0,0089
Pb	27	643	0,442	-1,390	0,806	5,718	9,534	0,0299	0,0098
Pb	27	863	0,409	-1,197	1,382	7,500	9,371	0,0403	0,0141
Pb	27	1163	0,396	-0,814	0,590	6,863	9,383	0,0444	0,0210
Al	28	934	0,547	-0,851	-3,067	17,256	9,452	0,0108	0,0202
Al	28	980	0,493	-1,278	-0,898	18,970	9,153	0,0184	0,0175
Al	28	1073	0,466	-0,144	-0,662	11,414	9,030	0,0239	0,0195
Zn	29	733	0,410	-0,065	0,081	0,315	7,426	0,0397	0,0157
Hg	25	296	0,420	-1,533	0,431	3,047	7,373	0,0343	0,0066
Li	21	470	0,511	-0,153	0,285	1,005	6,230	0,0160	0,0310
Li	21	595	0,453	0,001	0,103	0,557	6,044	0,0273	0,0414
Li	21	725	0,452	-0,130	0,161	0,867	6,079	0,0275	0,0522
Na	30	373	0,492	-0,275	0,432	2,155	6,060	0,0191	0,0228
Na	30	423	0,473	-0,392	0,664	2,845	5,579	0,0230	0,0269
K	30	338	0,481	-0,539	0,792	3,176	6,015	0,0213	0,0228
K	30	373	0,468	-0,521	0,725	2,869	5,959	0,0241	0,0256
K	30	423	0,453	-0,283	0,446	2,035	5,896	0,0275	0,0293
Cs	30	303	0,477	-2,383	3,354	7,365	6,091	0,0219	0,0238
Cs	30	373	0,446	-2,113	2,595	6,378	5,956	0,0291	0,0308
Cs	30	423	0,435	-1,755	1,872	5,454	5,906	0,0320	0,0442

Tableau 2.5.

aux petites valeurs de q. Le facteur de structure expérimental, pour les valeurs de q au-delà du premier pic, peut en principe être utilisé afin d'analyser la partie répulsive du potentiel interionique.

Au vu des résultats fournis par les différents modèles que nous avons étudiés, il faut constater que la situation n'est pas très simple. Il est indéniable que pour les valeurs de q supérieures à celles du premier maximum de a(q), les corrélations de densité sont presque entièrement dues aux effets de volume exclu (Evans et al 1978) et il est raisonnable de penser que dans cette région, a(q) est d'abord gouverné par les forces répulsives à courte distance. De même aux petites valeurs de q, et plus particulièrement pour la valeur q = 0, l'effet des forces attractives est prépondérant, bien que les forces répulsives à courte distance aient encore un rôle à jouer. Plus que l'influence réciproque des différentes parties du potentiel interionique (partie répulsive à courte distance et partie attractive à longue distance) l'influence de la forme du potentiel aux distances intermédiaires devrait, à notre avis, être prise en considération pour analyser les deux ou trois premiers pics du facteur de structure. C'est pourquoi une étude plus fine des potentiels effectifs dans la région des premiers voisins doit être entreprise. Mais avant de tirer des conclusions définitives, nous devons voir ce que devient la limite du facteur de structure aux petits vecteurs de transfert, avec les modèles de potentiels rencontrés, et réaliser ensuite des calculs plus complets de a(q) à partir de la théorie électronique.

2.4. LIMITE DU FACTEUR DE STRUCTURE AUX PETITS VECTEURS DE TRANSFERT.

Comme nous l'avons déjà signalé, la limite du facteur de stucture aux petits vecteurs de transfert peut aussi être utilisée pour tester le potentiel effectif. La neutralité de la charge dans un métal, impose que la limite a(0) du facteur de structure ion-ion soit reliée à la compressibilité isotherme X_T par la relation (A.5.12) :

$$a(0) = \rho k_B T \chi_T = k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \qquad (2.4.1)$$

Le membre de gauche de cette expression peut être calculé pour les modèles de potentiel étudiés, en prenant la limite de a(q) quand q = 0. Ceci constitue une première méthode de calcul de a(0) relative à la R P A. Le premier modèle en

palier donne :

$$a_1^{RPA}(0) = a_{HS}(0) \cdot \left[1 + 8\,\eta_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{k_B T} \cdot \left(\lambda_1^3 - 1 \right) \cdot a_{HS}(0) \right]^{-1} \qquad (2.4.2)$$

et avec les modèles suivants nous obtenons :

$$a_2^{RPA}(0) = a_{HS}(0) \cdot \left[1 + \frac{8}{5}\,\eta_2 \cdot \frac{\varepsilon_2}{k_B T} \left(\lambda_2 - 1 \right) \left(3\lambda_2^2 + 4\lambda_2 + 3 \right) \cdot a_{HS}(0) \right]^{-1} \qquad (2.4.3)$$

$$a_3^{RPA}(0) = a_{HS}(0) \cdot \left[1 + \frac{3}{2}\,\eta \cdot \frac{\alpha}{k_B T} \cdot \frac{1}{(k_F \sigma)^4} \left(\frac{1}{k_F \sigma} - 2 k_F \sigma + \delta \right) \cdot a_{HS}(0) \right]^{-1} \qquad (2.4.4)$$

$$a_4^{RPA}(0) = a_{HS}(0) \cdot \left[1 - 24\,\frac{\eta}{k_B T}\,\frac{\left(\Lambda_1 \zeta + \Lambda_2 \mu \right)}{\sigma^2 \left(\mu^2 + \zeta^2 \right)} \cdot a_{HS}(0) \right]^{-1} \qquad (2.4.5)$$

Pour effectuer les calculs, nous avons besoin de $a_{HS}(0)$ du système de référence. L'approximation de Carnahan et Starling (1969) a été choisie :

$$a_{HS}(0) = (1-\eta)^4 \cdot \left[(1+2\eta)^2 + \eta^3 (\eta - 4) \right]^{-1} \qquad (2.4.6)$$

On peut noter que les équations 2.4.2, 2.4.3, 2.4.4 et 2.4.5 sont les mêmes que l'équation (34) de l'article de Evans et Schirmacher (1978), appliquée aux 4 modèles utilisés ici. Mais ces auteurs proposent une meilleure approximation pour calculer a(0) : c'est l'E R P A (extended random phase approximation, équation (35) de leur article) :

$$a^{ERPA}(0) = a_{HS}(0) \cdot \left[1 + 4\pi\beta\rho \cdot a_{HS}(0) \cdot \int_0^\infty R^2 \cdot g_{HS}(R) \cdot u^1(R) \cdot dR \right]^{-1} \qquad (2.4.7)$$

$u^1(R)$ est le potentiel perturbateur qui prend une forme différente suivant le modèle étudié et $g_{HS}(R)$ est la fonction de distribution radiale des sphères dures. Dans les calculs, nous avons utilisé l'approximation de Carnahan-Starling

pour $a_{HS}(0)$ et un programme qui donne $g_{HS}(R)$ dans l'approximation de Percus-Yevick, avec les corrections de Verlet et Weis (1972). Nous avons porté sur le tableau 2.7 les valeurs de $a_1^{RPA}(0)$, $a_2^{RPA}(0)$ $a_1^{ERPA}(0)$ et $a_2^{ERPA}(0)$ pour les 13 métaux étudiés avec les deux premiers modèles.

Mais les relations donnant a(0) par la R P A et l'E R P A ne tiennent compte que de l'influence des ions. Une autre approche opposée à celle-ci consiste à écrire que la compressibilité ne dépend que du gaz d'électrons libres et non des ions. C'est le résultat de Bohm et Staver (1952) qui s'écrit :

$$a^{BS}(0) = \frac{3}{2}\,\frac{k_B T}{Z.E_F} \tag{2.4.8}$$

E_F est l'énergie de Fermi et Z la valence.

Il est évident que ni l'une ni l'autre de ces théories n'est satisfaisante et c'est ce qui a conduit Ascarelli (1968) à proposer un modèle prenant en compte le fait que les ions sont immergés dans le gaz d'électrons libres. Il apparaît ainsi dans l'expression de a(0) trois termes qui sont dus aux sphères dures, aux électrons libres et aux interactions électron-ion. Suivant l'approche de Ascarelli, nous avons généralisé la méthode à un système de sphères dures perturbé par le potentiel en palier :

$$a_1^{ASCA}(0) = \left[\frac{(1+2\eta_1)^2 + \eta_1^3(\eta_1-4)}{(1-\eta_1)^4} + 8\eta_1\frac{\varepsilon_1}{k_B T}(\lambda_1^3-1) + \frac{2}{3}\frac{Z.E_F}{k_B T} - \frac{4}{9}\frac{Z.B.\rho^{1/3}}{k_B T}\right]^{-1} \tag{2.4.9}$$

B est un paramètre à déterminer à l'aide de la procédure décrite par Ascarelli. Rappelons brièvement en quoi elle consiste. Tout d'abord on écrit l'équation d'état de Van der Waals (A.7.13) du métal, sous une forme modifiée (Shimoji 1977, p 24) :

$$p = p^0 + \rho^2\,\frac{\partial u(n_0)}{\partial \rho} \tag{2.4.10}$$

p^0 est la pression exercée par le système de sphères dures perturbé, et obtenue en intégrant l'expression 2.4.1 dans laquelle on a substitué 2.4.2. $u(n_0)$ est l'énergie moyenne d'un ion du métal et dépend du volume uniquement. Elle a pour expression :

	T(K)	$K_F(\mathring{A}^{-1})$	η	$\frac{\Lambda_1}{k_B T \sigma}$	$\frac{\Lambda_2}{k_B T \sigma}$	$z\sigma$
Sb 16	933	1,698	0,381 / 0,379	13,955 / 11,460	0,545 / -0,814	-54,937 / -48,516
Bi 17	573	1,610	0,424 / 0,429	0,000 / -0,295	-0,277 / -0,339	0,473 / 2,475
Sn 20	608	1,639	0,480 / 0,412	0,036 / 0,681	-1,142 / -0,312	1,646 / -0,829
Ag 20	1323	1,203	0,493 / 0,472	30,867 / 7,782	-77,262 / 16,722	-291,217 / -50,113
Zn 29	733	1,577	0,410 / 0,441	-0,065 / 0,002	0,081 / 0,060	0,315 / 0,297

Tableau 2.6.

	T(K)	$a_1^{RPA}(0)$	$a_2^{RPA}(0)$	$a^{ERPA}(0)$	$a^{ERPA}(0)$	$a_1^{ASC}(0)$	$a(0)_{exp}$
Sb 16	933	0,0229	0,0198	0,0221	0,0199	0,0089	0,0198
Bi 17	573	0,0293	0,0269	0,0288	0,0270	0,0067	0,0104
Ge 18	1320	0,0467	0,0344	0,0456	0,0344	0,0154	
Ga 19	423	0,0287	0,0196	0,0280	0,0196	0,0074	0,0068
Sn 20	608	0,0117	0,0231	0,0112	0,0220	0,0064	0,0082
Pb 21	623	0,0217	0,0154	0,0214	0,0155	0,0082	0,0090
Al 17	943	0,0263	0,0267	0,0264	0,0267	0,0122	0,0166
Mg 22	948	0,0168	0,0204	0,0165	0,0201	0,0151	0,0257
Zn 23	723	0,1475	0,0415	0,1537	0,0427	0,0215	0,0155
Zn 24	743	0,0271	0,0213	0,0277	0,0213	0,0138	0,0160
Hg 25	298	0,0181	0,0118	0,0176	0,0118	0,0095	0,066
Ag 20	1323	0,0127	0,0174	0,0125	0,0171	0,0152	0,0203
Ag 20	1323	0,0166		0,0168		0,0161	0,0203
Li 21	470	0,0133	0,0116	0,0129	0,0116	0,0149	0,0310
Na 26	473	0,0206	0,0182	0,0201	0,0182	0,0245	0,0314
Na 26	393	0,0201	0,0073	0,0198	0,0073	0,0222	0,0242

Tableau 2.7.

$$u(n_0) = Z.\left[\frac{3}{5}E_F - B.\rho^{1/3}\right] \qquad \text{avec } n_0 = Z.\rho$$

Le paramètre B s'obtient en écrivant que dans les conditions normales, la pression p est suffisamment faible au voisinage de la fusion pour être négligée, ce qui conduit à $p^0 \simeq -\rho^2\, \partial u(n_0)/\partial\rho$. Lorsque B est connu, il ne reste plus qu'à dériver l'équation 2.4.10 par rapport à ρ pour avoir la limite du facteur de structure aux petits vecteurs de transfert. Les résultats de $a_1^{ASCA}(0)$ sont inscrits sur le tableau 2.7 et sont comparés aux données expérimentales. Celles-ci ont été calculées à partir des valeurs de compressibilité isotherme tirées du travail de Webber et Stephens (1968), elles-mêmes obtenues à l'aide des mesures de vitesse du son et du rapport des chaleurs spécifiques.

L'observation du tableau 2.7, dans lequel on compare a(0) calculé de manières différentes, suggère les commentaires suivants :

a) La R P A et l'E R P A conduisent presque au même résultat pour les 13 métaux étudiés, comme Evans et al (1978) l'avaient déjà observé. Ceci provient du fait que la valeur moyenne de $g_{HS}(R)$, pour $R > \sigma$ est l'unité. Le résultat de la R P A étant identique à celui de l'E R P A dans laquelle on aurait $g_{HS}(R) = 1$, cela prouve d'après 2.4.7 que les intégrales $\int d\tilde{R}\; g_{HS}(R) \cdot u^1(R)$ et $\int d\tilde{R} \cdot u^1(R)$ sont très peu différentes. En outre les résultats calculés avec ces deux approximations sont presque toujours supérieurs aux valeurs expérimentales.

b) Quand la contribution électronique (Ascarelli) est prise en compte avec le modèle de sphères dures perturbé par un palier, les résultats sont généralement inférieurs aux valeurs expérimentales, bien que les différences restent faibles.

c) Si l'on ne regarde que les métaux présentant une perturbation positive on constate que $a_1^{RPA}(0)$ calculé avec le potentiel en palier est toujours plus grand que $a_2^{RPA}(0)$ calculé avec le potentiel parabolique. Une forme particulière du potentiel aux distances intermédiaires est donc susceptible de modifier la limite du facteur de structure aux petits vecteurs de transfert. On peut d'ailleurs voir que pour ces modèles la longueur λ de la perturbation est toujours de l'ordre de 2. Quand cette valeur est différente, par exemple pour

Na ($\varepsilon_2 > 0$ et $\lambda_2 \sim 5$) la quantité $a_2^{RPA}(0)$ est beaucoup trop faible, et pour Zn ($\varepsilon_1 < 0$ et $\lambda_1 \sim 3$) la quantité $a_1^{RPA}(0)$ est beaucoup trop grande.

d) Un examen des relations 2.4.2 et 2.4.3 indique que par rapport au système non perturbé, le potentiel perturbateur positif diminue la limite aux petits vecteurs de transfert du facteur de structure, tandis que le potentiel perturbateur négatif l'augmente. Mais quelle que soit la forme de la perturbation (ε positif ou négatif) les valeurs de $a_1^{RPA}(0)$ et de $a_2^{RPA}(0)$ sont toujours plus grandes que les valeurs expérimentales, sauf pour les métaux nobles, les alcalins et Mg.

Pour les métaux nobles, comme Ag, où les effets des électrons des atomes voisins sont importants, une correction supplémentaire, probablement de nature plus complexe que celle de Ascarelli, est nécessaire. Si aucune correction de cette sorte n'est apportée, on voit que le résultat calculé avec le potentiel perturbateur attractif est plus proche de l'expérience. La même tendance est d'ailleurs observée avec Mg, tandis que pour Sn et Zn la tendance inverse apparaît.

Contrairement à ce que l'on peut attendre, l'accord est satisfaisant pour Sb avec un potentiel parabolique. En effet cet élément subit une modification de structure dans l'état liquide (Gitis et Mikhailov 1966) et montre une anomalie dans la dépendance en température de la vitesse du son. Celle-ci augmente d'abord, en passant par un maximum vers 900°C, avant qu'apparaisse l'allure classique décroissante.

L'accord médiocre qui est constaté pour Li peut être attribué à la valeur importante du paramètre de remplissage trouvé avec les deux premiers modèles. Des calculs plus élaborés de Kumaravadivel et Evans (1976) conduisent à un résultat analogue et même à des valeurs d'entropie non physique. Par contre, d'autres calculs (Hafner 1977, Hasegawa et Watabe 1972, Jones 1973) donnent des valeurs de η plus réalistes.

En ce qui concerne le modèle de potentiel de Cummings, nous avons calculé a(0) uniquement avec la R P A qui nous semblait suffisamment raffinée (voir tableau 2.5).Pour Sb et Ag, nous n'avons pas effectué le calcul car les paramètres n'ont pas de sens physique. Pour les monovalents, à l'exception de Li que nous venons de discuter et pour Al, les résultats sont satisfaisants. Pour

les polyvalents cependant, ils sont globalement plus mauvais. Il est clair que cela est dû à la forme insuffisamment élaborée du potentiel oscillant. Celui-ci présente en effet des oscillations à longues distances, mais aux distances intermédiaires malgré l'amplitude des oscillations amorties, de l'ordre de quelques dizièmes de $k_B T$, l'allure générale est trop simple.

La question essentielle qui se pose d'ailleurs, est de savoir si ces potentiels de sphères dures perturbés peuvent être considérés comme des modèles simplifiés du potentiel effectif, obtenus sur la base de la théorie électronique. Tous les potentiels interioniques calculés dans les métaux possèdent un caractère oscillatoire à longue distance et, comme on le verra au cours du prochain chapitre, dans certains cas ils peuvent même présenter une forme similaire à la perturbation en palier, aux distances intermédiaires.

Dans le but d'améliorer l'accord entre les valeurs calculées et mesurées de la limite du facteur de structure aux petits vecteurs de transfert, et de fournir une description microscopique détaillée de cette quantité, une meilleure connaissance du potentiel interionique et de sa dépendance en volume est certainement nécessaire. D'autre part, la relation entre le facteur de structure et la totalité du potentiel, établie par des approximations plus puissantes que la R P A, devrait conduire à une meilleure compréhension du phénomène. C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, nous allons calculer le facteur de structure par des méthodes plus raffinées, après avoir analysé les effets des principales contributions qui entrent dans la détermination du potentiel effectif.

I N T E R M E D E

LA PHYSIQUE ET LA REALITE

La science n'est pas une collection de lois, un catalogue de faits non reliés entre eux. Elle est une création de l'esprit humain au moyen d'idées et de concepts librement inventés. Les théories physiques essaient de former une image de la réalité et de la rattacher au vaste monde des impressions sensibles. Ainsi, nos constructions mentales se justifient seulement si, et de quelle façon, nos théories forment un tel lien.

Nous avons vu de nouvelles réalités créées par le progrès de la physique. Mais on peut faire remonter cette chaîne de l'activité créatrice bien au-delà du point de départ de la physique. Un des concepts les plus primitifs est celui d'objet. Les concepts d'arbre, de cheval, ou d'un corps matériel quelconque, sont des créations qui reposent sur la base de l'expérience, bien que les impressions dont ils proviennent soient primitives en comparaison du monde des phénomènes physiques. Un chat qui taquine une souris se crée aussi, par la pensée, une réalité primitive. Le fait que le chat réagit toujours de la même manière contre n'importe quelle souris qu'il rencontre indique qu'il forme des concepts et des théories qui le guident à travers son propre monde d'impressions sensibles.

"Trois arbres" c'est quelque chose de différent de "deux arbres". D'autre part, "deux arbres" et "deux pierres" sont des choses différentes. Les concepts des nombres purs 2, 3, 4..., dégagés des objets qui leur ont donné naissance, sont des créations de l'esprit pensant, qui décrivent la réalité de notre monde.

Le sentiment subjectif du temps nous permet d'ordonner nos impressions, d'établir qu'un événement précède un autre. Mais relier chaque instant du temps à un nombre, en employant une horloge, regarder le temps comme un continuum unidimensionnel, cela est déjà une invention. Il en est de même des concepts de la géométrie euclidienne et non euclidienne et de notre espace considéré comme un continuum tridimensionnel.

La physique a commencé réellement par l'invention de la masse,

de la force et d'un système d'inertie. Tous ces concepts sont des inventions libres ; ils ont conduit à formuler le point de vue mécanique. Pour le physicien du commencement du XIXe siècle, la réalité de notre monde extérieur était constituée par des particules et des forces simples agissant entre elles et dépendant seulement de la distance. Il s'efforçait de garder aussi longtemps que possible la foi qu'il réussira à expliquer tous les évènements de la nature par ces concepts fondamentaux de la réalité. Les difficultés qui se rattachent à la déviation de l'aiguille aimantée et celles qui se rattachent à la structure de l'éther nous ont amené à créer une réalité plus subtile. L'importante invention du champ électromagnétique fait son apparition. Il fallait une imagination scientifique hardie pour réaliser pleinement que ce n'est pas le comportement des corps, mais le comportement de quelque chose qui se trouve entre eux, c'est-à-dire le champ, qui pourrait être essentiel pour ordonner et comprendre les événements.

Les développements ultérieurs ont détruit les anciens concepts et en ont créé de nouveaux. Le temps absolu et le système de coordonnées d'inertie ont été abandonnés par la théorie de la relativité. L'arrière-fond de tous les événements n'était plus le temps unidimensionnel et l'espace tridimensionnel, mais le continuum espace-temps quadridimensionnel, une autre invention libre, avec de nouvelles propriétés de transformation. Le système de coordonnées d'inertie n'était plus nécessaire. Tout système de coordonnées peut tout aussi bien servir à la description des événements dans la nature.

La théorie des quanta a, à son tour, créé des formes nouvelles et essentielles de notre réalité. La discontinuité a remplacé la continuité. Au lieu de lois régissant des individus, apparurent des lois de probabilité.

La réalité créée par la physique moderne est, en effet, très loin de la réalité du début de la science. Mais le but de toute théorie physique reste toujours le même.

A l'aide des théories physiques nous cherchons à trouver notre chemin à travers le labyrinthe des faits observés, à ordonner et à comprendre le monde de nos impressions sensibles. Nous désirons que les faits observés suivent logiquement notre concept de réalité. Sans la croyance qu'il est possible de saisir la réalité avec nos constructions théoriques, sans la croyance en l'harmonie interne de notre monde, il ne pourrait pas y avoir de science. Cette

croyance est et restera toujours le motif fondamental de toute création scientifique. A travers tous nos efforts , dans chaque lutte dramatique entre les conceptions anciennes et les conceptions nouvelles, nous reconnaissons l'éternelle aspiration à comprendre, la croyance toujours ferme en l'harmonie de notre monde, continuellement raffermie par les obstacles qui s'opposent à notre compréhension.

En résumé :

De nouveau la riche variété des faits dans le domaine atomique nous force d'inventer de nouveaux concepts physiques. La matière a une structure granulaire ; elle est composée de particules élémentaires, les quanta élémentaires de la matière. Ainsi, la charge électrique a une structure granulaire et - ce qui est extrêmement important du point de vue de la théorie des quanta - il en est de même de l'énergie. Les photons sont les quanta d'énergie dont la lumière est composée.

La lumière est-elle une onde ou une pluie de photons ? Un rayon d'électrons est-il une pluie de particules élémentaires ou une onde ? Ces questions fondamentales sont imposées à la physique par l'expérience. En cherchant à y donner une réponse nous devons renoncer à décrire les évènements atomiques comme se passant dans l'espace et le temps, nous devons nous éloigner encore davantage de l'ancienne conception mécanique. La physique quantique formule des lois qui régissent des foules et non des individus. Ce ne sont pas des propriétés, mais des probabilités qui sont décrites : elle ne formule pas des lois qui dévoilent l'avenir des systèmes, mais des lois qui régissent les changements des probabilités dans le temps et se rapportant à de grands ensembles d'individus.

Albert EINSTEIN et Léopold INFELD,
L'évolution des Idées en physique,
Payot, éd.

CHAPITRE 3

ETUDE DE LA STRUCTURE DES METAUX LIQUIDES

PAR LA THEORIE ELECTRONIQUE ET LA THEORIE DES PERTURBATIONS THERMODYNAMIQUES

3.1. INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, la théorie statistique des liquides s'est développée avec les méthodes de simulation comme la dynamique moléculaire et la méthode de Monte-Carlo, ou avec les approximations telles que l'approximation de la phase aléatoire (R P A), l'approximation des sphères molles (W C A) et l'approximation de la phase aléatoire optimisée (O R P A). En même temps, la description des interactions dans les métaux simples à partir des pseudopotentiels s'est aussi considérablement améliorée.

La théorie des modèles ou pseudopotentiels, développée dans l'annexe B, permet de calculer les propriétés du métal telles que le facteur de structure, la compressibilité isotherme, la résistivité etc... Celles-ci sont très sensibles aux influences, exercées indépendamment ou simultanément, de la lacune de charge, de la masse effective, de l'échange et corrélation et des paramètres du modèle de potentiel. C'est pourquoi une confrontation entre le modèle de potentiel et plusieurs propriétés des métaux liquides s'avère indispensable si l'on désire connaître l'importance de chacune des particularités du modèle. D'ailleurs l'étude bibliographique récente montre que ce sujet est d'actualité.

Le facteur de structure des métaux liquides a été étudié par Kumaravadivel et Evans (1976) au moyen de l'approximation des sphères molles et plus récemment par Oberlé et Beck (1979) et Regnaut et al (1980) avec l'O R P A. Oberlé et Beck ont utilisé exclusivement le modèle de potentiel de Ashcroft et de ce fait l'étude en fonction des paramètres liés à la non localité est absente. Regnaut a pu pousser l'étude plus loin, en utilisant des potentiels interioniques proposés par Evans et calculés au moyen de modèles de potentiel non locaux.

En ce qui concerne la compressibilité isotherme, on peut citer le travail de Pynn (1972), repris par Hasegawa et Young (1981) qui présente de manière critique les deux méthodes de calcul du "bulk modulus" : c'est le coefficient d'élasticité des métaux solides et l'inverse de la compressibilité isotherme des métaux liquides. La première méthode, appelée méthode des déformations homogènes (H D),implique la dépendance en volume de l'énergie ; la pression et la compressibilité sont déduites du calcul de l'énergie libre de Helmholtz. Cette technique a été utilisée avec succès par Ashcroft et Langreth (1967a),par Price (1971) et par Hasegawa et Watabe (1972). La seconde approche, appelée méthode des grandes ondes (long wave L W), nécessite le calcul du facteur de structure par l'intermédiaire du potentiel interionique. L'énergie totale (1.1), devient une constante et ne joue plus aucun rôle dans le calcul de χ_T. La méthode H D, bien que plus précise en principe, est plus difficile à mettre en oeuvre. De plus elle est très sensible aux paramètres du modèle de potentiel (Evans et al 1978). Mais Jones (1973) a aussi inféré que la compressibilité calculée par les deux méthodes donne des résultats assez voisins pour les alcalins, alors que pour les métaux polyvalents la différence peut être significative.

Shyu et al (1971) ont calculé la résistivité de métaux simples en utilisant le modèle de potentiel de Shaw, sans les masses effectives. C'est Brown et Jarynski (1974) qui ont renormalisé le modèle de potentiel par la masse effective. Leurs résultats de résistivité sont en meilleur accord avec l'expérience lorsque la correction de masse effective est réalisée, surtout pour les alcalins à l'exception de Li. Mais la résistivité est calculée avec le facteur de structure d'un fluide de sphères dures dont le paramètre η = 0,45.

Pour tester le potentiel effectif interionique, on peut également calculer la tension superficielle des métaux liquides, comme l'ont fait Mon et Stroud (1980). La théorie est développée sur la base du formalisme de la fonctionnelle de la densité ionique, mais les calculs ont été réalisés avec le modèle de potentiel local de Ashcroft. Néanmoins un accord satisfaisant est obtenu pour les 10 éléments étudiés.

Dans ce chapitre, nous avons entrepris de faire le calcul complet du modèle de potentiel non local de Shaw et de l'appliquer à la détermination du potentiel effectif interionique, du facteur de structure et de la compressibilité isotherme par la méthode L W. La résistivité est fournie comme sous produit

du facteur de forme et du facteur de structure.

3.2. CALCUL DU POTENTIEL EFFECTIF INTERIONIQUE

Si l'on veut calculer le potentiel effectif avec le modèle de Shaw, en incluant les corrélations de masse effective et d'échange et corrélation, il faut utiliser la relation B.7.10 dans laquelle on a remplacé la valence effective $\tilde{Z}$ par Z^* (B.8.19) et $F_N(q)$ par $F_N^{XC,*}(q)$ (B.9.14) :

$$u(R) = \frac{Z^{*2} e^2}{R} \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N^{xc,*}(q) \cdot \frac{\sin qR}{q} \cdot dq \right] \qquad (3.2.1)$$

La fonction $F_N^{XC,*}(q)$ qui a une expression complexe, apparaît généralement sous forme tabulée dans la littérature. Mais la difficulté du calcul n'est pas liée aux corrections de masse effective ou d'échange et corrélation, d'ailleurs nous allons tout d'abord étudier la caractéristique énergie-vecteur de transfert dans l'approximation de Hartree (B.7.8) uniquement. Les termes correctifs seront introduits plus loin.

$$F_N(q) = -\left(\frac{q^2}{4\pi \tilde{Z} e^2} \cdot \frac{V}{N}\right)^2 \left\{ \frac{1 - \varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} \left[v(q) + v_d(q) \right]^2 \right.$$

$$\left. + 2\, g(q) \left[v(q) + v_d(q) \right] + \varepsilon_H(q) \cdot g^2(q) + h(q) \right\} \qquad (3.2.2)$$

Si l'on examine chaque terme de cette expression, on constate que certains d'entre eux se présentent sous forme analytique : ce sont la partie locale du facteur de forme (B.5.6) et la fonction diélectrique de Hartree (B.6.16) :

$$v(q) = -\frac{4\pi Z e^2}{q^2} \frac{N}{V} \quad \text{et} \quad \varepsilon_H(q) = 1 + \frac{2 m e^2}{\pi k_F \hbar^2 \eta^2} \left[\frac{4-\eta^2}{4\eta} \ln\left|\frac{2+\eta}{2-\eta}\right| + 1 \right]$$

La valence effective (B.7.7) et la partie du potentiel local (B.6.19) liées toutes deux à la lacune de charge (B.6.7) ont des formes plus complexes qu'il faudra expliciter.

$$\tilde{Z} = Z - \rho \qquad \text{et} \qquad v_d(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}\,\frac{N}{V}\,\rho \cdot M(q)$$

$$\text{avec} \qquad \rho = -\sum_{k \leq k_F} \left\langle k \left| \frac{\partial W}{\partial E} \right| k \right\rangle_{\Omega_M}$$

et M(q) qui est la fonction de modulation (B.5.10).

Il reste encore deux autres quantités (B.6.19 et B.7.9) qui dépendent de la partie non locale du facteur de forme :

$$g(q) = \frac{2e^2}{\pi^2 q^2\, \varepsilon_H(q)} \int d\tilde{k}\, \frac{f(\tilde{k},q)}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |\tilde{k}+\tilde{q}|^2\right]} \tag{3.2.3}$$

$$h(q) = \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int d\tilde{k}\, \frac{[f(\tilde{k},q)]^2}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |\tilde{k}+\tilde{q}|^2\right]} \tag{3.2.4}$$

3.2.1. EXPRESSION DE LA PARTIE NON LOCALE

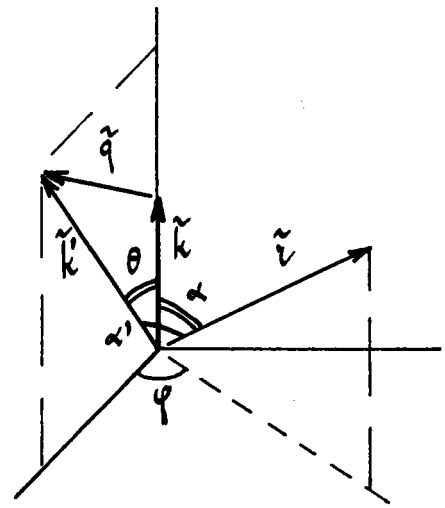
Nous allons expliciter la partie non locale (B.5.7) du modèle de potentiel et faire le changement de variable adéquat qui permettra de mener à son terme le calcul numérique :

$$f(\tilde{k},q) = -N \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \left\langle k+q \left| \Theta(R_\ell - r) \cdot \left[A_\ell - \frac{Ze^2}{r}\right] P_\ell \right| k \right\rangle \tag{3.2.5}$$

Pour cela utilisons le développement de l'onde plane en harmoniques sphériques :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{i\tilde{k}\tilde{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_\ell (2\ell+1)\, i^\ell \cdot j_\ell(kr) \cdot P_\ell(\cos\alpha) \tag{3.2.6}$$

Désignons par θ l'angle entre $\tilde{k}$ et $\tilde{k}'$ et respectivement par α et α' les angles entre le rayon vecteur $\tilde{r}$ et $\tilde{k}$ d'une part, et entre $\tilde{r}$ et $\tilde{k}'$ d'autre part. La partie non locale s'exprime sous forme d'une somme double sur l et l' :



$$f(\tilde{k},q) = -\frac{N}{V}\int d\varphi \int \sum_{l}\sum_{l'} (2l+1)(2l'+1).(i^{l}).(-i)^{l'}.P_{l}(\cos\alpha).P_{l'}(\cos\alpha')$$

$$\times \sin\alpha.d\alpha \int j_{l'}(k'r).\left[A_{l} - \frac{Ze^2}{r}\right].j_{l}(kr).r^2.dr$$

φ étant l'angle entre les plans ($\tilde{r}$, $\tilde{k}$) et ($\tilde{k}$, $\tilde{k}'$) , utilisons maintenant le théorème d'addition des fonctions sphériques :

$$\cos\alpha' = \cos\alpha.\cos\theta + \sin\alpha.\sin\theta.\cos\varphi$$

$$P_{l'}(\cos\alpha') = P_{l'}(\cos\alpha).P_{l'}(\cos\theta) + 2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(l'-m)!}{(l'+m)!}P_{l'}^{m}(\cos\alpha).P_{l'}^{m}(\cos\theta).\cos m\varphi$$

Après avoir substitué cette quantité dans f($\tilde{k}$,q) on constate que l'intégration sur φ annule tous les termes à l'exclusion du premier. Si on introduit encore la relation d'orthogonalisation des polynômes de Legendre, l'intégration sur α conduit à :

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} P_{l}(\cos\alpha).P_{l'}(\cos\alpha).\sin\alpha.d\alpha = \begin{cases} 0 & \text{si } l \neq l' \\ \dfrac{2}{2l+1} & \text{si } l = l' \end{cases} \qquad (3.2.7)$$

et la partie non locale devient :

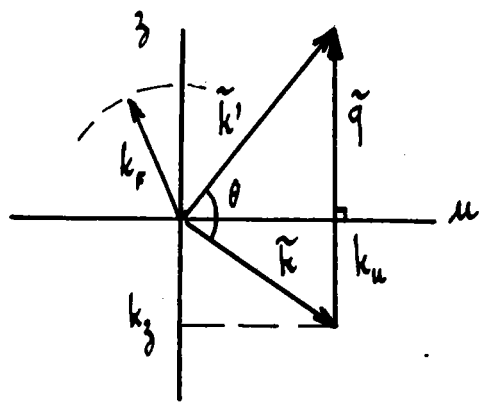
$$f(\tilde{k},q) = -4\pi \frac{N}{V} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1).P_l(\cos\theta).\int_{r=0}^{R_l} j_l(k'r)\left[A_l - \frac{Ze^2}{r}\right] j_l(kr).r^2\,dr \tag{3.2.8}$$

Avant de faire le changement de variable $x = r/R_l$, utilisons la condition d'optimalisation B.2.3 ; nous aboutissons finalement à :

$$f(\tilde{k},q) = -4\pi \frac{N}{V} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1).\,P_l(\cos\theta).A_l(E).R_l^3(E) \times$$

$$\times \int_0^1 dx.\,x(x-1).\,j_l(k'xR_l).\,j(kxR_l)$$

En vue de calculs ultérieurs, nous avons intérêt à faire un nouveau changement de variables de $\tilde{k}$ et $\tilde{q}$ en η , z et u. Pour cela choisissons $\tilde{q}$ parallèle à l'axe vertical z et perpendiculaire à l'axe u. Définissons ensuite les variables réduites η , z et u conformément aux notations d'Appapillai et Williams (1973) :



$$\eta = \frac{q}{k_F} \quad ; \quad z = \frac{k_z}{k_F} \quad ; \quad u = \left(\frac{k_u}{k_F}\right)^2 \tag{3.2.9}$$

k_z et k_u sont les composantes de $\tilde{k}$ sur l'axe z et sur l'axe u. En termes de ces nouvelles variables définissons les variables réduites suivantes :

$$\mu = \frac{k}{k_F} = \sqrt{u+z^2}$$

$$\mu' = \frac{k'}{k_F} = \sqrt{u+(z+\eta)^2}$$

$$\cos\theta = \frac{k^2 + k'^2 - q^2}{2kk'} = \frac{u + z(z+\eta)}{\sqrt{(u+z^2)\left[u + (z+\eta)^2\right]}} \qquad (3.2.10)$$

Au moyen des relations classiques sur les polynômes de Legendre et les fonctions de Bessel sphériques :

$$P_0(\cos\theta) = 1 \quad ; \quad P_1(\cos\theta) = \cos\theta \quad ; \quad P_2(\cos\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$$

$$\text{et} \quad j_n(x) = \frac{(2n-1)}{x}\, j_{n-1}(x) - j_{n-2}(x)$$

$$\text{avec} \quad j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \qquad \text{et} \quad j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}$$

on peut écrire la partie non locale du facteur de forme de la manière suivante :

$$f(u,z,\eta) = -4\pi \frac{N}{V} \frac{Z e^2}{k k'} \int_0^1 dx \left(1 - \frac{1}{x}\right) . \Big\{ \sin(k' R_0 x) . \sin(k R_0 x)$$

$$+ 3\cos\theta . \left[\frac{\sin(k' R_1 x)}{k' R_1 x} - \cos(k' R_1 x)\right] . \left[\frac{\sin(k R_1 x)}{k R_1 x} - \cos(k R_1 x)\right]$$

$$+ \frac{5}{2}(3\cos^2\theta - 1) . \left[\left(\frac{3}{(k' R_2 x)^2} - 1\right) \sin(k' R_2 x) - 3\,\frac{\cos(k' R_2 x)}{k' R_2 x}\right]$$

$$\cdot \left[\left(\frac{3}{(kR_2\alpha)^2} - 1 \right) \sin(kR_2\alpha) - 3 \frac{\cos(kR_2\alpha)}{kR_2\alpha} \right] \qquad (3.2.11)$$

Pour réaliser ce calcul correctement, il faut déterminer les paramètres R_0, R_1 et R_2 à l'énergie E, conformément aux relations B.4.1 et B.2.3 :

$$R_\ell(E) = Ze^2 \cdot \left[A_\ell(E'_F) + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_F^2) \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \right]^{-1} \quad \text{et} \quad E'_F = E_F - \Delta E$$

3.2.2. EXPRESSION DE LA LACUNE DE CHARGE

C'est la lacune de charge ρ qui permet de calculer la valence effective Z et le potentiel local $v_d(q)$. Pour aboutir à une expression analytique de ρ, différencions tout d'abord le modèle de potentiel écranté par rapport à l'énergie, sachant que R_1 est une fonction de E. Puisqu'il faudra par la suite intégrer sur la sphère de rayon R_M et non sur tout l'échantillon, on peut conserver uniquement le modèle de potentiel ionique w obtenu à partir de B.6.17 :

$$w = -\frac{Ze^2}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \theta(R_\ell - r) \cdot \left[A_\ell - \frac{Ze^2}{r} \right] P_\ell + v_e \qquad (3.2.12)$$

v_e est le potentiel self-consistant qui assure l'écrantage et qui ne dépend pas de l'énergie.

$$\frac{\partial w}{\partial E} = -\sum_{\ell=0}^{\ell_0} \delta(R_\ell - r) \cdot \frac{\partial R_\ell}{\partial E} \cdot \left[A_\ell - \frac{Ze^2}{r} \right] P_\ell$$

$$- \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \theta(R_\ell - r) \cdot \left[\frac{\partial A_\ell}{\partial E} \right] P_\ell \qquad (3.2.13)$$

En combinant la propriété de la fonction de Dirac avec la condition d'optimalisation (B.2.3), le premier terme du second membre s'annule. Substituons cette expression dans la relation B.6.7. Après avoir transformé la somme discrète sur

les états k en une intégrale et utilisé le développement de l'onde plane en harmoniques sphériques, on trouve :

$$\rho = \frac{2V}{8\pi^3} \cdot 4\pi \int_0^{k_F} k^2 dk \cdot \frac{1}{V} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) \cdot 4\pi \int_0^{R_\ell} r^2 dr \cdot j_\ell^2(kr) \cdot \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \qquad (3.2.14)$$

Le changement de variables $x = k/k_F$ et $y = r/R_1$ permet d'écrire :

$$\rho = \frac{4}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) \cdot \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \int_0^1 x^2 dx \int_0^1 y^2 dy \cdot j_\ell^2(x y R_\ell k_F) \cdot k_F^3 R_\ell^3$$

On peut encore simplifier cette expression, en utilisant le résultat :

$$\int_0^1 y^2 dy \cdot j_\ell^2(y k R_\ell) = \frac{1}{2}\left[j_\ell^2(k R_\ell) - j_{\ell-1}(k R_\ell) \cdot j_{\ell+1}(k R_\ell) \right] \qquad (3.2.15)$$

ce qui donne finalement :

$$\begin{aligned} \rho = \frac{2}{\pi} \Bigg\{ & \frac{\partial A_0}{\partial E} \int_0^1 dx \left[k_F R_0 - \frac{\sin(2k_F R_0 x)}{2x} \right] \\ & + 3 \frac{\partial A_1}{\partial E} \int_0^1 dx \left[k_F R_1 + \frac{\sin(2k_F R_1 x)}{2x} - 2 \frac{\sin^2(k_F R_1 x)}{(k_F R_1 x^2)} \right] \\ & + 5 \frac{\partial A_2}{\partial E} \int_0^1 dx \left[k_F R_2 - \frac{\sin(2k_F R_2 x)}{2x} - \frac{6}{(k_F R_2 x^2)} \left(\cos k_F R_2 x - \frac{\sin k_F R_2 x}{k_F R_2 x} \right)^2 \right] \Bigg\} \end{aligned} \qquad (3.2.16)$$

Nous pouvons voir dans cette expression comment se manifeste la dépendance en énergie sur la lacune de charge ; tout d'abord directement sur la profondeur des puits, mais aussi indirectement sur leur largeur $R_1(E)$ par la condition d'optimalisation qui devient :

$$R_\ell(E) = Z e^2 \cdot \left[A_\ell(E_F') + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} (x^2 - 1) \cdot \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \right]^{-1} \qquad (3.2.17)$$

- Distribution de Pynn (1972) :

$$\frac{\rho(r)}{\rho} = \left(\frac{\sigma}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\sigma r^2} \quad \Longrightarrow \quad M(q) = e^{-q^2/4\sigma}$$

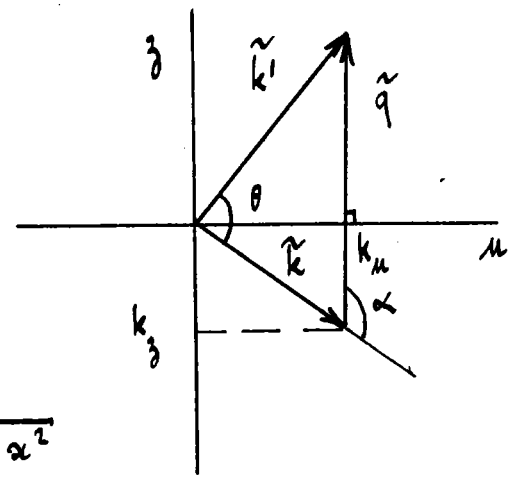
Les distributions amorties ne sont cependant utilisables que si on connaît leur paramètre d'amortissement, à déterminer selon un critère qu'il faut définir. Pour que les résultats soient comparables, nous avons imposé que 99 % de la lacune de charge soit contenue dans la sphère de rayon R_M. Ce critère permet en effet de comparer, sans grande erreur, toutes les distributions entre elles. Il confère aux paramètres les valeurs suivantes : $\alpha R_M = 6{,}64$, $\mu R_M = 8{,}40$ et $\sqrt{\sigma} R_M = 2{,}388$. Si l'on impose seulement 90 % de la lacune de charge dans la sphère, les paramètres sont : $\alpha R_M = 3{,}9$, $\mu R_M = 5{,}3$ et $\sqrt{\sigma} R_M = 1{,}775$.

3.2.3. EXPRESSIONS DES INTEGRALES A VALEUR PRINCIPALE

Nous devons maintenant calculer les intégrales à valeur principale g(q) (3.2.3) et h(q) (3.2.4) qui méritent une attention particulière. Comme elles sont toutes deux similaires, nous ne donnerons le détail du calcul que pour la fonction g(q) qui se transforme, après avoir explicité l'intégrale de volume, en :

$$g(q) = -\frac{4e^2}{\pi q^2 \varepsilon_H} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-1}^{+1} dx \int_0^{k_F} \frac{f(\tilde{k},q)}{q^2 + 2qkx} \cdot k^2\, dk$$

Le vecteur de transfert q est confondu avec l'axe vertical et α est l'angle entre $\tilde{k}$ et $\tilde{q}$. De plus x = cos α . Effectuons le changement de variables k et x en u et z, en utilisant les relations 3.2.9 :



$$\left| \begin{array}{l} k \\ x \end{array} \right. \Longrightarrow \left| \begin{array}{l} k_z = k.\cos\alpha = k.x \\ k_u = k.\sin\alpha = k.\sqrt{1-x^2} \end{array} \right.$$

$$\left| \begin{array}{l} z = k_z / k_F = k.x / k_F \\ u = (k_u / k_F)^2 = k^2.(1-x^2)/k_F^2 \end{array} \right. \Longrightarrow \quad J = k_F^3 / 2k^2$$

La fonction g(q) se transforme donc en :

$$g(\eta) = -\frac{4e^2}{\pi q^2 \varepsilon_\infty} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \iint \frac{f(u,z,\eta)}{q^2 + 2q.z.k_F} \cdot k^2.\left(\frac{k_F^3}{2k^2}\right) du\, dz$$

que l'on peut encore récrire, après avoir fait apparaître les bornes d'intégration :

$$g(\eta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{4e^2}{\pi q^2 \varepsilon_\infty} \cdot \frac{k_F}{4\eta} \int_{-1}^{+1} \frac{g(z,\eta)}{\eta/2 + z}\, dz \qquad (3.2.18)$$

avec $g(z,\eta) = \int_0^{1-z^2} f(u,z,\eta)\, du$

L'expression analogue pour h(q) est :

$$h(\eta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{4e^2}{\pi q^2} \cdot \frac{k_F}{4\eta} \int_{-1}^{+1} \frac{h(z,\eta)}{\eta/2 + z}\, dz \qquad (3.2.19)$$

avec $h(z,\eta) = \int_0^{1-z^2} \left[f(u,z,\eta)\right]^2 du$

Quand η est inférieur à deux , c'est-à-dire lorsque le vecteur de transfert $\tilde{q}$ est dans la sphère de Fermi, ces intégrales présentent un pôle et la façon dont on va résoudre le problème dépend de la méthode d'intégration utilisée. On peut par exemple choisir une méthode d'intégration à pas variable et se rapprocher du pôle jusqu'à ce que le résultat converge. Mais si on choisit une méthode d'intégration à pas constant, la variable peut tomber exactement sur le pôle. Nous devons alors utiliser une technique proposée par Harrison (1966, p 287) dans laquelle il suffit de remplacer l'intégrant, lorsque la variable se trouve sur le pôle, par la valeur de la dérivée du numérateur calculée au pôle :

$\left[\partial g(z,\eta)/\partial z\right]$. La fonction $g(z,\eta)$ se présente sous forme d'une intégrale dont les bornes dépendent de la variable, aussi doit-on utiliser la relation générale suivante pour calculer sa dérivée :

$$I(x) = \int_{a(x)}^{b(x)} f(u,x)\, du$$

$$\frac{dI}{dx} = \int_{a(x)}^{b(x)} \frac{\partial f}{\partial x}\, du + f\left[b(x),x\right]\cdot\frac{db}{dx} - f\left[a(x),x\right]\cdot\frac{da}{dx}$$

Ceci donne, pour les relations g' et h' :

$$g'(-\eta/2,\eta) = \int_0^{1-(\eta/2)^2} du\, \frac{\partial f}{\partial z} + \eta\cdot f\left[1-(\eta/2)^2, -\eta/2, \eta\right] \qquad (3.2.20)$$

$$h'(-\eta/2,\eta) = 2\int_0^{1-(\eta/2)^2} du\,.\, f\cdot\frac{\partial f}{\partial z} + \eta\cdot\left\{f\left[1-(\eta/2)^2, -\eta/2, \eta\right]\right\}^2 \qquad (3.2.21)$$

Pour tester cette méthode, nous avons procédé à une comparaison des résultats d'intégration de l'expression B.6.16 qui présente un pôle de la même nature que celui que nous venons d'étudier :

$$-\frac{1}{2\pi}\int d\tilde{k}\,\frac{1}{\left[k^2+|k+q|^2\right]} = \frac{k_F}{4\eta}\int_{-1}^{+1}\frac{1-z^2}{\eta/2+z}\,dz$$

$$= \frac{k_F}{4}\left[\frac{4-\eta^2}{4\eta}\,\mathrm{Ln}\left|\frac{2+\eta}{2-\eta}\right| + 1\right]$$

L'intégrale qui possède une solution analytique exacte a été calculée avec un programme d'intégration à pas variable (méthode de Romberg) ainsi qu'avec trois méthodes à pas fixe (rectangle, trapèze, Simpson). Mais la fonction étant nulle aux bornes, les méthodes des rectangles et des trapèzes sont équivalentes. Avec $k_F = 1$ et $\eta = 0,5$, les résultats sont :

- résultat exact = 0,4894495
- méthode de Romberg = 0,4894495 précision 10^{-8}
- méthode de Simpson = 0,4894452 précision 8.10^{-6}
- méthode des trapèzes = 0,4895538 précision 2.10^{-4}

Pour terminer le calcul de la caractéristique énergie-vecteur de transfert dans l'approximation de Hartree, il ne reste plus qu'à fournir l'expression analytique de $\partial f / \partial z$ qui entre dans g' et h' et que l'on obtient à partir de 3.2.11 :

$$\frac{\partial f(u,-\eta/2,\eta)}{\partial z} = \frac{k_F^2\,\eta}{16\pi}\,\frac{V}{N}\left\{R_0^3 \cdot \frac{\partial A_0}{\partial E}\left[\frac{1}{(kR_0)^2} - \frac{\sin 2kR_0}{2(kR_0)^3}\right]\right.$$

$$+ 3\cos\theta \cdot R_1^3 \cdot \frac{\partial A_1}{\partial E}\left[\frac{1}{(kR_1)^2} + \frac{\sin 2kR_1}{2(kR_1)^3} - 2\,\frac{\sin^2 kR_1}{(kR_1)^4}\right]$$

$$+ \frac{5}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \cdot R_2^3 \cdot \frac{\partial A_2}{\partial E}\left[\frac{1}{(kR_2)^2} - 6\,\frac{\cos^2 kR_2}{(kR_2)^4} - 6\,\frac{\sin^2 kR_2}{(kR_2)^6}\right.$$

$$\left.\left. + \left(\frac{6}{(kR_2)^5} - \frac{1}{2(kR_2)^3}\right)\sin 2kR_2\right]\right\} \qquad (3.2.22)$$

3.2.4. EXPRESSIONS DES MASSES EFFECTIVES

La première correction à apporter à la caractéristique énergie-vecteur de transfert est celle de la masse effective $m_E(k)$ (B.8.6). Néanmoins, on peut être amené à calculer aussi m_k (B.8.6) ainsi que la masse effective de densité d'état $m^*(k)$ puisque c'est elle qui doit remplacer la masse de l'électron dans l'expression B.4.7. En évitant de détailler les calculs intermédiaires, qui se conduisent de la même manière que ceux du paragraphe 3.2.1, on obtient pour les trois masses effectives les formes explicites suivantes :

$$m_E(k) = 1 - N \langle k | \frac{\partial w}{\partial E} | k \rangle$$

$$= 1 + 4\pi \frac{N}{V} \sum_{l=0}^{l} (2l+1) . \frac{\partial A_l}{\partial E} . \int_0^{R_l(E_F')} r^2 . j_l^2(kr) . dr$$

$$= 1 + 2\pi \frac{N}{V} \left\{ \frac{\partial A_0}{\partial E} . R_0^3 . \left[\frac{1}{(kR_0)^2} - \frac{\sin 2kR_0}{2(kR_0)^3} \right] \right.$$

$$+ 3 \frac{\partial A_1}{\partial E} . R_1^3 . \left[\frac{1}{(kR_1)^2} + \frac{\sin 2kR_1}{2(kR_1)^3} - 2 \frac{\sin^2 kR_1}{(kR_1)^4} \right]$$

$$+ 5 \frac{\partial A_2}{\partial E} . R_2^3 . \left[\frac{1}{(kR_2)^2} - \frac{\cos^2 kR_2}{(kR_2)^4} - 6 \frac{\sin^2 kR_2}{(kR_2)^6} \right.$$

$$\left. \left. + \left(\frac{6}{(kR_2)^5} - \frac{1}{2(kR_2)^3} \right) . \sin 2kR_2 \right] \right\} \qquad (3.2.23)$$

$$\frac{1}{m_k} = 1 + \frac{2}{k^2} . N . \langle k | w_0 | k \rangle$$

$$= 1 + \frac{2}{k^2} \left\{ - 4\pi \frac{N}{V} \sum_{l=0}^{l} (2l+1) \int_0^{R_l(E_F')} r^2 . j_l^2(kr) . \left[A_l(E_F') - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} . \frac{\partial A_l}{\partial E} - \frac{Ze^2}{r} \right] \right.$$

$$= 1 - \frac{8\pi}{k^2} \frac{N}{V} \left\{ \int_0^1 dx . R_0^3 . \frac{\sin^2 kR_0 x}{(kR_0)^2} . \left[A_0 \left(1 - \frac{1}{x}\right) - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} . \frac{\partial A_0}{\partial E} \right] \right.$$

$$+ 3 \int_0^1 dx . R_1^3 . \left[x \frac{\sin kR_1 x}{(kR_1 x)^2} - \frac{\cos kR_1 x}{kR_1} \right]^2 . \left[A_1 \left(1 - \frac{1}{x}\right) - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} . \frac{\partial A_1}{\partial E} \right]$$

$$+ \; 5 \int_0^1 dx \; R_2^2 \left[\frac{3}{kR_2} \left(\frac{\sin kR_2 x}{(kR_2 x)^2} - \frac{\cos kR_2 x}{kR_2 x} \right) - \frac{\sin kR_2 x}{kR_2} \right]^2 \times$$

$$\times \left[A_2 \left(1 - \frac{1}{x}\right) - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \cdot \frac{\partial A_2}{\partial E} \right] \qquad (3.2.24)$$

$$m^*(k) = \frac{k}{dE_k^0/dk} = \frac{1 - N \langle k | \frac{\partial w}{\partial E} | k \rangle}{1 + \frac{N}{k} \cdot \frac{\partial}{\partial k} \langle k | w_0 | k \rangle + E_k^0 \frac{N}{k} \frac{\partial}{\partial k} \langle k | \frac{\partial w}{\partial E} | k \rangle} \qquad (3.2.25)$$

On reconnaît la masse effective $m_E(k)$ au numérateur et $E_K^0 = \hbar^2 k^2 / 2\, m_k\, m_E(k)$. Explicitons les principaux termes du dénominateur :

$$\frac{N}{k} \frac{\partial}{\partial k} \langle k | w_0 | k \rangle = \frac{1}{k} \left\{ -4\pi \frac{N}{V} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) \cdot \right.$$

$$\left. \times \int_0^{R_\ell(E_F')} r^2 \cdot \left[A_\ell(E_F') - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \cdot \frac{\partial A_\ell}{\partial E} - \frac{Ze^2}{r} \right] \cdot \frac{\partial}{\partial k} j_\ell^2(kr) \cdot dr \right.$$

$$E_k^0 \frac{N}{k} \frac{\partial}{\partial k} \langle k | \frac{\partial w}{\partial E} | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_k m_E(k)} \cdot \frac{1}{k} \cdot \left\{ -4\pi \frac{N}{V} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \cdot \right.$$

$$\left. \times \int_0^{R_\ell(E_F')} r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial k} j_\ell^2(kr) \cdot dr \right\}$$

En combinant ces expressions, le dénominateur D s'écrit :

$$D = 1 - 4\pi \frac{N}{V} \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) \int_0^{R_\ell(E_F')} r^2 \cdot \left[A_\ell(E_F') + \beta \cdot \frac{\partial A_\ell}{\partial E} - \frac{Ze^2}{r} \right] \cdot \frac{\partial}{\partial k} j_\ell^2(kr) \cdot dr$$

$$D = 1 - \frac{4\pi}{k}\frac{N}{V}\left\{\int_0^1 dx.x^2R_0^3.\left[-2xR_0.j_0(kxR_0).j_1(kxR_0)\right].\left(\alpha.A_0+\beta.\frac{\partial A_0}{\partial E}\right)\right.$$

$$+3\int_0^1 dx.x^2R_1^3\left[-2xR_1.j_1(kxR_1).\left(j_2(kxR_1)-\frac{1}{kxR_1}.j_1(kxR_1)\right)\right].\left(\alpha.A_1+\beta.\frac{\partial A_1}{\partial E}\right)$$

$$+5\int_0^1 dx.x^2R_2^3\left[-2xR_2.j_2(kxR_2).\left(\frac{3}{kxR_2}j_2(kxR_2)-j_1(kxR_2)\right)\right].\left(\alpha.A_2+\beta.\frac{\partial A_2}{\partial E}\right)$$

$$\text{avec} \quad \alpha = \left(1-\frac{1}{x}\right) \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k^2}{m_k m_E(k)} - \frac{k_F^2}{m}\right)$$

Pour simplifier les calculs, nous avons fait l'approximation des masses effectives constantes, calculées à la valeur $k = k_F$, conformément à la suggestion de Shaw.

3.2.5. EXPRESSIONS DES TERMES D'ECHANGE ET CORRELATION

La dernière correction à effectuer sur la caractéristique énergie-vecteur de transfert est celle d'échange et corrélation. Sur la relation B.9.13 on voit que cette correction nécessite seulement la connaissance de la fonction analytique G(q) ; nous avons choisi pour nos calculs celle de Vashishta-Singwi et celle de Ichimaru, qui présentent toutes deux les qualités requises. La fonction de Vashishta-Singwi se présente sous la forme :

$$G(q) = A(r_s).\left\{1-\exp\left[-B(r_s).\eta^2\right]\right\} \; ; \; \eta = \frac{q}{k_F}. \qquad (3.2.26)$$

r_s(u.a.)	1	2	3	4	5
A	0,70853	0,85509	0,97805	1,08482	1,17987
B	0,36940	0,33117	0,30440	0,28430	0,26850

L'expression de la fonction diélectrique de Ichimaru est :

$$G(q) = A.\eta^4 + B.\eta^2 + C + \left[A.\eta^4 + \left(B + \frac{8}{3}A\right)\eta^2 - C\right]\left(\frac{4-\eta^2}{4\eta}\,\mathrm{Ln}\left|\frac{2+\eta}{2-\eta}\right|\right) \tag{3.2.27}$$

avec A = 0,029

B = $9.\gamma_0/16 - 3\,(1 - g(0))\,/\,64 - 16\,A/15$

C = $-\,3\,\gamma_0/4 + 9\,(1 - g(0))\,/\,16 - 16\,A/5$

et $\eta = \dfrac{q}{k_F}$ $\qquad g(0) = \dfrac{1}{8}\left(\dfrac{z}{I_1(z)}\right)^2$ $\qquad z = \left(\dfrac{16}{\pi k_F}\right)^{1/2}$

$z^{-1}.\,I_1(z)$ est une fonction de Bessel modifiée du premier ordre, dont on trouvera la forme asymptotique dans Abramowitz et Stegun (1972, p 378).

$$\gamma_0 = \frac{1}{4} - \frac{\pi r_s^4}{24\,k_F}\cdot\frac{d}{dr_s}\left[\frac{1}{r_s^3}\left(b_0\cdot\frac{1+b_1 x}{1+b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3}\right)\right] \quad ; \quad x^2 = r_s$$

b_0 = 0,0621814 $\qquad$ b_2 = 2,82224

b_1 = 9,81379 $\qquad$ b_3 = 0,736411

3.2.6. ORGANISATION DES CALCULS

Les seuls paramètres requis pour calculer le modèle de potentiel, et plus précisément la caractéristique énergie-vecteur de transfert et le potentiel interionique sont :

- la valence Z,
- la masse atomique M,
- la masse volumique d à la température du système (tirée du travail de Crawley (1974)),
- la profondeur A_l des puits et leur dépendance en énergie $\partial A_l/\partial E$ à l'énergie nulle, pour tout $l \leqslant l_0$ (ces quantités ont été déterminées par le procédé indiqué dans le paragraphe 3 de l'annexe B),
- l'énergie de cohésion et l'énergie d'ionisation (tirées de Ese et Reissland 1973).

Les calculs sont menés de la façon suivante :

1- Calcul de $(E_F - \Delta E)$ pour chaque puits, avec la formule de Ballentine et Gupta, pour déterminer le décalage de coeur (voir paragraphe 4 de l'annexe B).

2- Calcul de la profondeur A_1 des puits et de leur largeur R_1 à l'énergie $(E_F - \Delta E)$. Les points 1 et 2 sont répétés dans un calcul itératif jusqu'à la convergence.

3- Calcul des masses effectives $m_E(k_F)$, $m_k(k_F)$, $m^*(k_F)$ dans l'approximation des masses constantes pour la valeur de $k = k_F$.

4- Calcul de la lacune de charge ρ et des valences effectives $\tilde{Z}$ et Z^*.

5- Pour calculer le potentiel effectif on doit intégrer la caractéristique énergie-vecteur de transfert normée $F_N(q)$ de 0 à ∞. Mais $F_N(q)$ s'amortissant très vite, la borne supérieure $5k_F$ est une limite raisonnable. C'est pourquoi dans le corps du programme nous évaluons, pour chaque valeur de $\eta = q/k_F$ comprise entre 0 et 5, avec un pas de 1/10, les quantités fondamentales suivantes :

- la fonction diélectrique de Hartree $\varepsilon_H(q)$,
- les fonctions G(q) de Vashishta-Singwi et de Ichimaru,
- la partie locale du facteur de forme $(v(q) + v_d(q))$,
- la partie non locale $f(\tilde{k},q)$,
- les fonctions g(q) et h(q),
- la fonction de modulation M(q) de la lacune de charge.

6- Nous sommes alors en mesure de combiner ces différentes grandeurs en fonction des corrections et des influences que nous désirons étudier. Nous avons calculé $F_N(q)$ de Hartree, $F_N^*(q)$ avec la correction de masse effective seule, $F_N^{XC}(q)$ avec la correction d'échange et corrélation et $F_N^{XC,*}(q)$ avec les corrections de masse effective et d'échange et corrélation, ceci pour diverses fonctions de modulation. A chaque résultat correspond un potentiel effectif différent, dont la discussion fait l'objet du paragraphe suivant.

3.3. RESULTATS ET DISCUSSION DU POTENTIEL EFFECTIF.

Nous avons présenté les résultats tabulés du facteur de forme et de la caractéristique normalisée énergie-vecteur de transfert pour Al et Sn à la température de fusion. Les 30 résultats différents obtenus pour chaque corps vont nous permettre de voir les influences, seules ou simultanées, de la masse effective, de deux fonctions diélectriques et de cinq formes de la distribution correspondant à la lacune de charge. Les 30 potentiels effectifs associés sont également représentés par des courbes.

Avant d'analyser ces résultats spécifiques, faisons quelques remarques générales sur la fonction u(R) en liaison avec $F_N(q)$. Le potentiel effectif, dont la forme est donnée par la relation 3.2.1, peut encore s'écrire :

$$u(R) = \frac{1}{8\pi^3} \int d\tilde{q} \cdot e^{i\tilde{q}\tilde{R}} \cdot \frac{4\pi \tilde{Z}^2 e^2}{q^2} \cdot \left[1 - F_N(q) \right] \qquad (3.3.1)$$

Si on le considère dans l'espace des q, on voit qu'il peut être décomposé en :

a) $$\frac{4\pi \tilde{Z}^2 e^2}{q^2}$$

qui est l'interaction directe correspondant à l'énergie de Coulomb entre deux ions nus de charge $\tilde{Z}e$. Ce terme augmente rapidement quand la distance entre les ions devient si faible que leur coeur risque de se recouvrir.

b) $$-\frac{4\pi \tilde{Z}^2 e^2}{q^2} F_N(q)$$

qui est l'interaction indirecte entre les ions, à laquelle correspond l'énergie induite par les électrons de conduction.

3.3.1. CONSIDERATIONS GENERALES SUR $F_N(q)$ ET u(R).

Si $F_N(q)$ était égal à l'unité pour toute valeur de q, l'interaction indirecte compenserait l'interaction directe, de sorte que le potentiel effectif serait nul. En fait $F_N(q)$ est égal à l'unité seulement quand q est nul, ensuite

Facteurs de forme et caractéristiques énergie-vecteur de transfert normalisées de l'aluminium, avec dis. uni. et f.d. de IU.

H sans m_E + sans éch. et corrél.

1 avec m_E + — idem —

2 sans m_E + avec éch. et corrél.

3 avec m_E + — idem —

Facteurs de forme et caractéristiques énergie-vecteur de transfert normalisées de l'aluminium, avec dis. uni. et f.d. de VS.

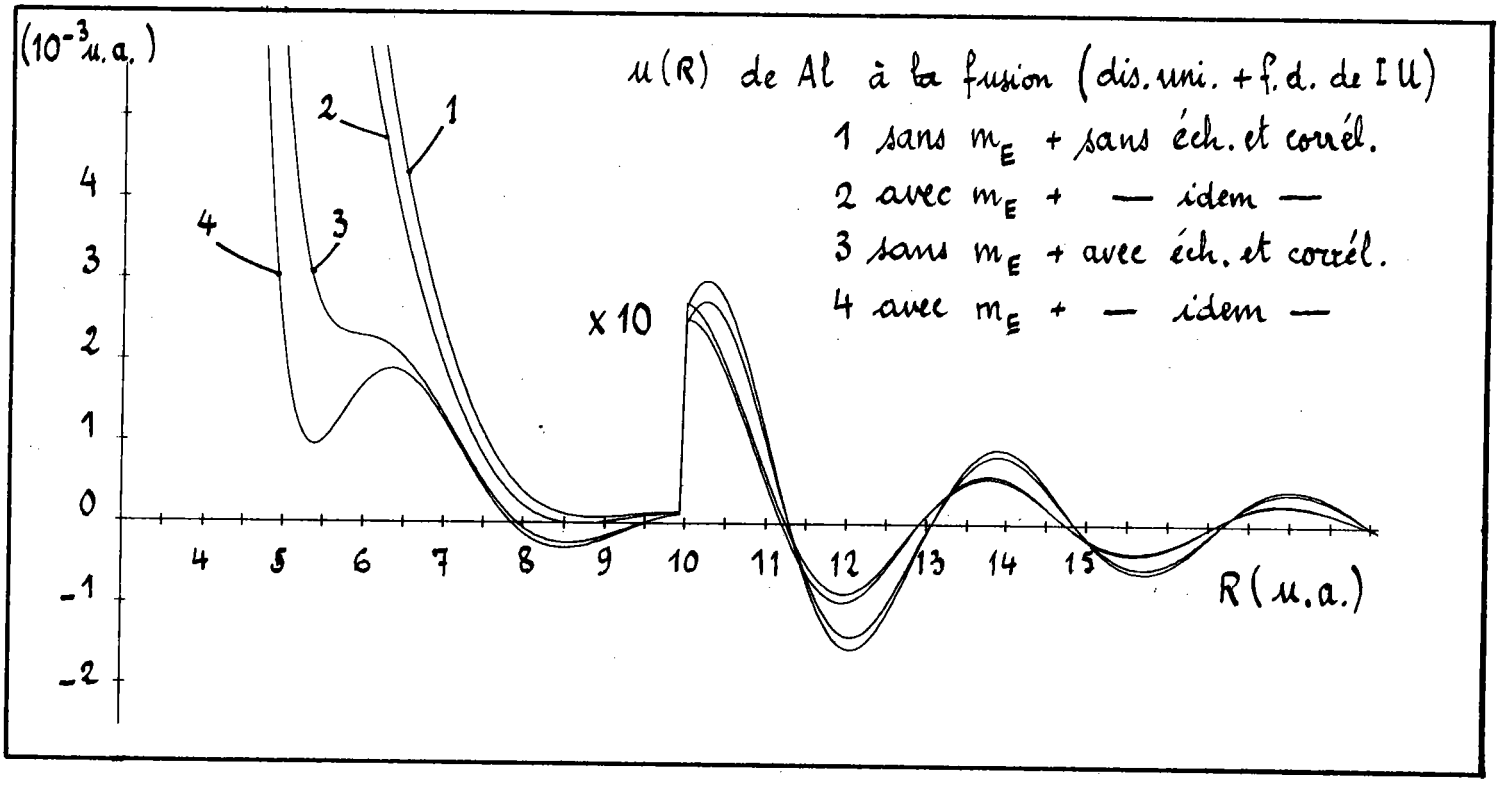
H sans m_E + sans éch. et corrél.

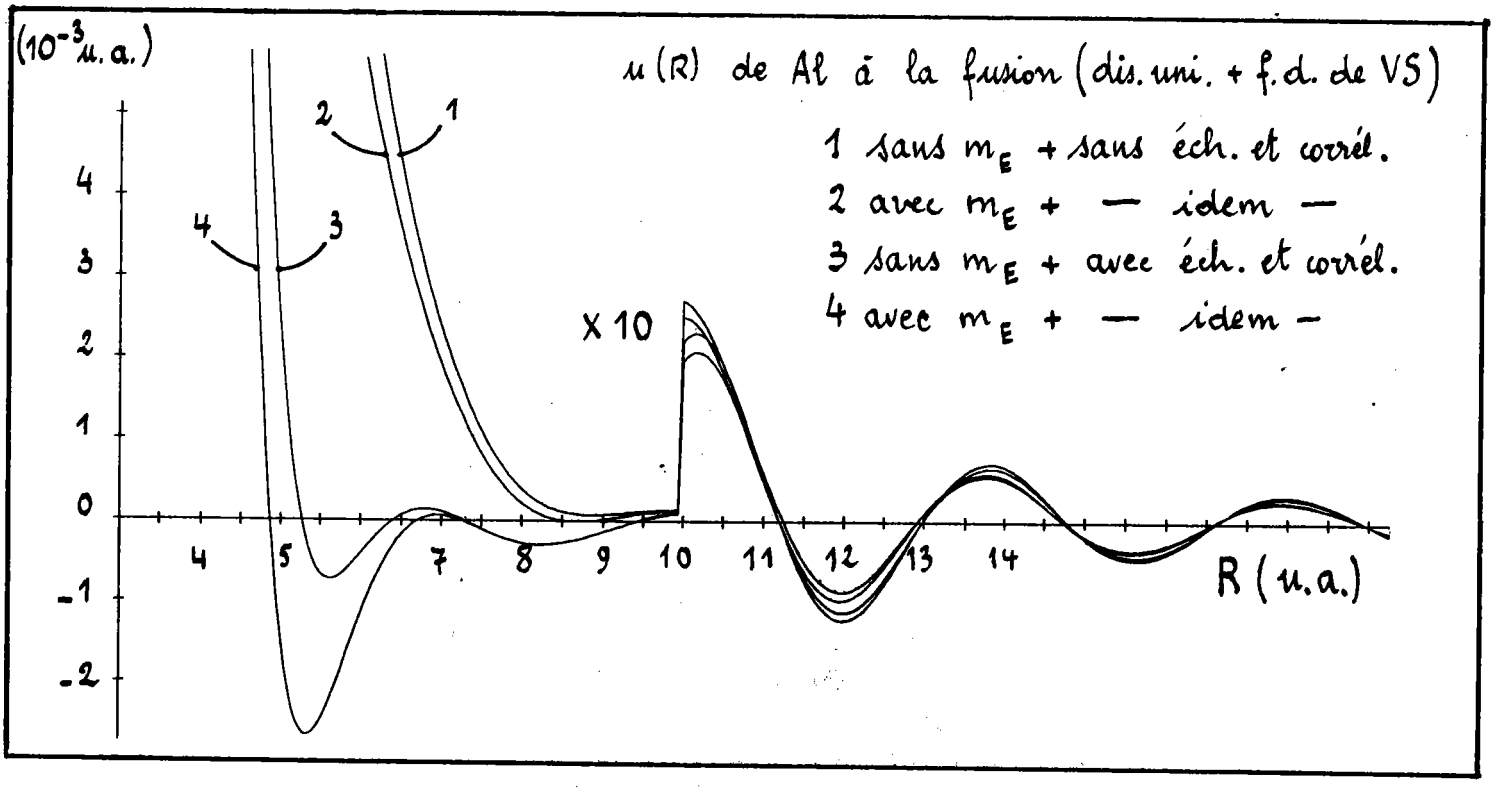
1 avec m_E + — idem —

2 sans m_E + avec éch. et corrél.

3 avec m_E + — idem —

* FTA	m0	FN4	m1	FN1	m2	FN6	m3	FN3 *
.00	-.263068	1.000000	-.238678	1.000000	-.263068	1.000000	-.238678	1.000000
.10	-.260150	.984109	-.238134	.984741	-.260690	.986762	-.238013	.987207
.20	-.251626	.938234	-.230710	.940353	-.254439	.947708	-.233301	.949837
.30	-.238129	.868580	-.216907	.870930	-.243952	.885018	-.224301	.890034
.40	-.220601	.775623	-.203438	.782384	-.229817	.804527	-.212079	.811602
.50	-.200144	.672764	-.185362	.681433	-.212061	.709627	-.197033	.719130
.60	-.177863	.565374	-.165473	.575345	-.192818	.606743	-.179676	.618497
.70	-.154053	.459938	-.144713	.470375	-.171393	.501793	-.160530	.514113
.80	-.131928	.361562	-.123861	.371593	-.148767	.400282	-.140633	.412359
.90	-.109724	.273462	-.103343	.283945	-.125750	.300749	-.119433	.313122
1.00	-.088948	.199119	-.084234	.206790	-.103540	.224836	-.098734	.234404
1.10	-.069722	.137409	-.066231	.143370	-.082131	.159023	-.078704	.183701
1.20	-.052318	.089965	-.049887	.094342	-.062202	.101588	-.059948	.107226
1.30	-.038802	.054399	-.035177	.057363	-.044104	.060900	-.042584	.059830
1.40	-.028211	.029645	-.026194	.031408	-.028082	.036048	-.027239	.034828
1.50	-.011497	.013833	-.010930	.014591	-.013140	.014306	-.013771	.015941
1.60	-.001586	.003171	-.001341	.005564	-.002504	.005293	-.002343	.003717
1.70	.000061	.001362	.000040	.001765	.001020	.001816	.001039	.001733
1.80	.013232	.001291	.013121	.001391	.014580	.001599	.014316	.001728
1.90	.013377	.002013	.016194	.002731	.020230	.003240	.020133	.003501
2.00	.022362	.003770	.022193	.004032	.024205	.004497	.024116	.004834
2.10	.024502	.004165	.024333	.004470	.023163	.004803	.023114	.005193
2.20	.025396	.004413	.025247	.004744	.020857	.004935	.020804	.005342
2.30	.025276	.004430	.025173	.004711	.020521	.004842	.020482	.005245
2.40	.024396	.004267	.024294	.004533	.025380	.004512	.025357	.004891
2.50	.022657	.003934	.022776	.004104	.023033	.004015	.023012	.004334
2.60	.020629	.003290	.020757	.003538	.021415	.003426	.021400	.003717
2.70	.018444	.002730	.018371	.002939	.018901	.002810	.018857	.003049
2.80	.015814	.002174	.015759	.002352	.016103	.002216	.016095	.002486
2.90	.013036	.001601	.013015	.001691	.013216	.001600	.013214	.001824
3.00	.010204	.001215	.010187	.001317	.010297	.001220	.010294	.001323
3.10	.007379	.000845	.007370	.000918	.007408	.000849	.007406	.000919
3.20	.004630	.000557	.004620	.000602	.004610	.000557	.004610	.000605
3.30	.002095	.000343	.002085	.000374	.001753	.000347	.001752	.000377
3.40	-.000451	.000200	-.000447	.000217	-.000567	.000205	-.000568	.000223
3.50	-.002707	.000111	-.002704	.000120	-.002795	.000117	-.002790	.000130
3.60	-.004739	.000065	-.004735	.000071	-.004833	.000076	-.004832	.000083
3.70	-.006526	.000051	-.006523	.000056	-.006621	.000064	-.006621	.000069
3.80	-.008062	.000058	-.008057	.000063	-.008151	.000070	-.008151	.000077
3.90	-.009337	.000076	-.009332	.000082	-.009419	.000088	-.009419	.000095
4.00	-.010353	.000098	-.010349	.000106	-.010426	.000108	-.010425	.000117
4.10	-.011115	.000118	-.011111	.000123	-.011177	.000120	-.011177	.000137
4.20	-.011632	.000134	-.011629	.000145	-.011664	.000140	-.011663	.000152
4.30	-.011917	.000142	-.011915	.000154	-.011958	.000147	-.011958	.000159
4.40	-.011987	.000144	-.011985	.000156	-.012017	.000146	-.012017	.000159
4.50	-.011859	.000138	-.011857	.000150	-.011880	.000140	-.011880	.000152
4.60	-.011556	.000127	-.011553	.000138	-.011567	.000128	-.011566	.000139
4.70	-.011094	.000112	-.011094	.000122	-.011094	.000112	-.011094	.000122
4.80	-.010502	.000095	-.010502	.000103	-.010500	.000095	-.010500	.000103
4.90	-.009801	.000077	-.009801	.000083	-.009794	.000077	-.009794	.000084
5.00	-.009016	.000059	-.009015	.000065	-.009002	.000059	-.009002	.000065


(10⁻³ u.a.)
u(R) de Al à la fusion (dis. uni. + f.d. de IU)
1 sans m_E + sans éch. et corrél.
2 avec m_E + — idem —
3 sans m_E + avec éch. et corrél.
4 avec m_E + — idem —
x 10
R (u.a.)


(10⁻³ u.a.)
u(R) de Al à la fusion (dis. uni. + f.d. de VS)
1 sans m_E + sans éch. et corrél.
2 avec m_E + — idem —
3 sans m_E + avec éch. et corrél.
4 avec m_E + — idem —
x 10
R (u.a.)

Facteurs de forme et caractéristiques énergie-vecteur de transfert normalisés de l'étain, avec dis. uni. et f. a. de Ill.

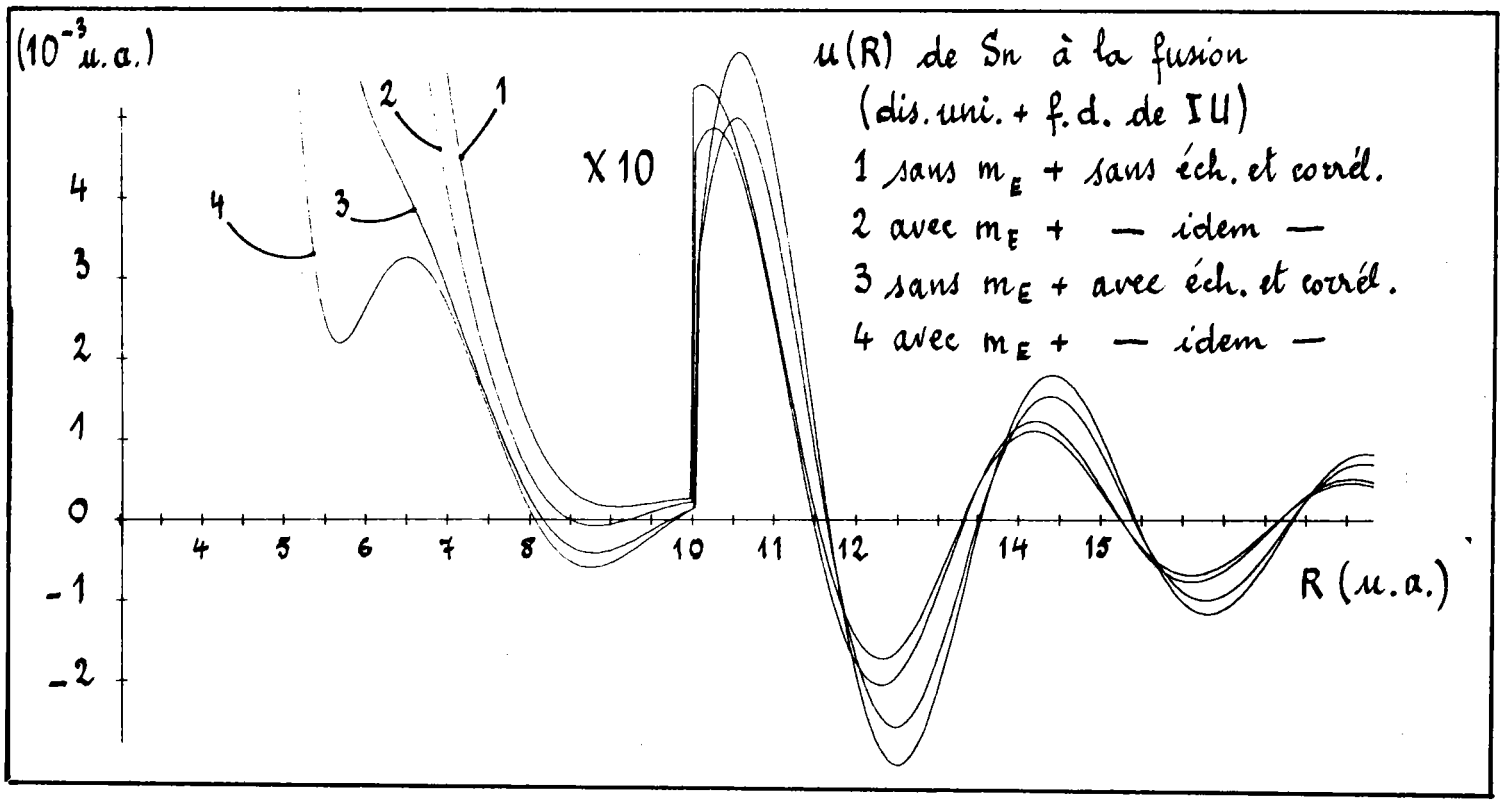
H sans m_E + sans éch. et corél.

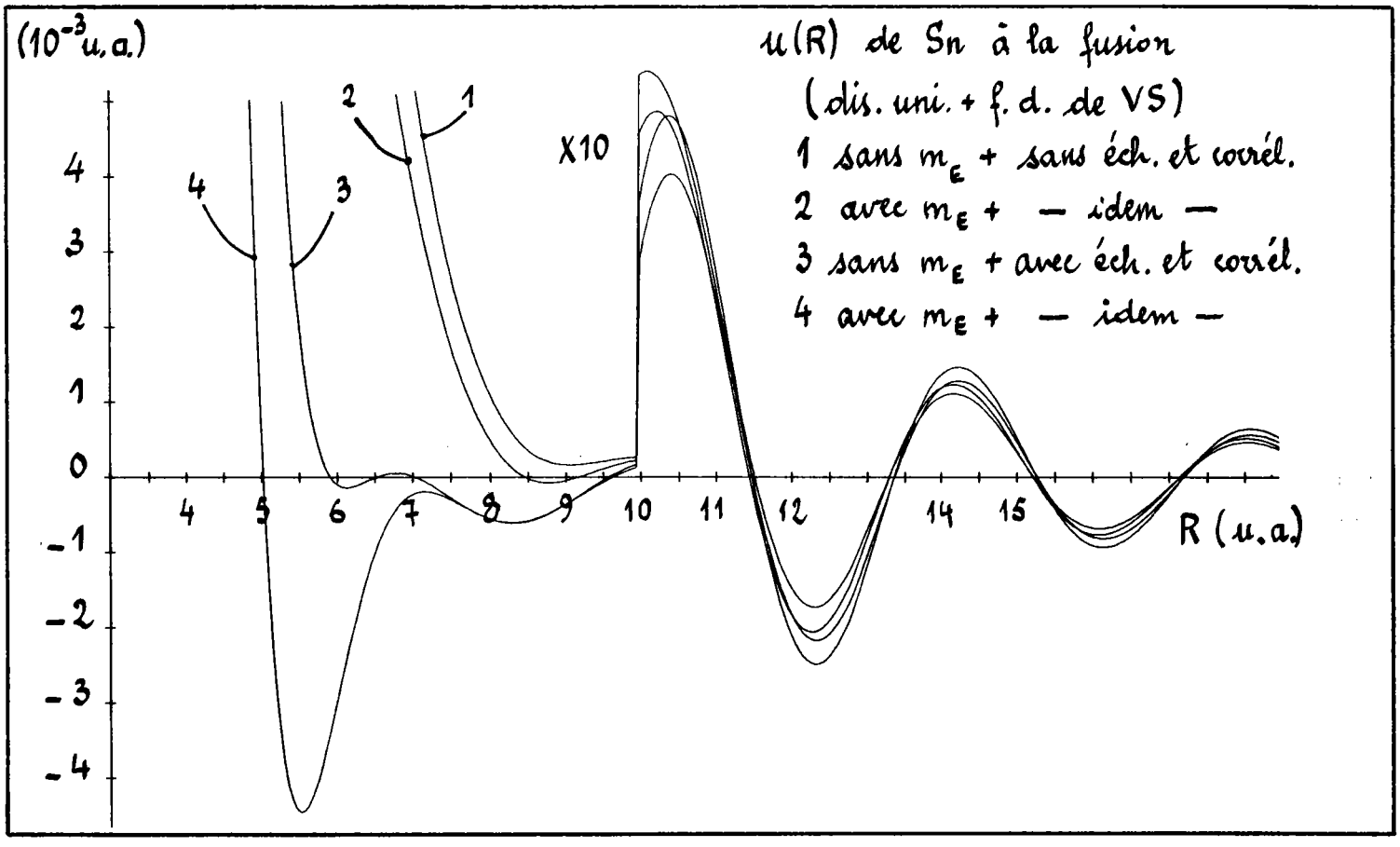
1 avec m_E + — idem —

2 sans m_E + avec éch. et corél.

3 avec m_E + — idem —

ETA	WM	FNH	W1	FN1	W2	FN2	W3	FN3
.00	-.242527	1.000000	-.208061	1.000000	-.242527	1.000000	-.208061	1.000000
.10	-.239898	.984348	-.206694	.985241	-.240543	.986646	-.207254	.987522
.20	-.232215	.938926	-.200601	.942284	-.234693	.947596	-.202762	.950930
.30	-.220050	.868044	-.190892	.874867	-.225259	.885727	-.195475	.892660
.40	-.204247	.778027	-.178166	.788559	-.212676	.805436	-.185668	.816469
.50	-.185806	.676185	-.163147	.689938	-.197490	.712099	-.173695	.727041
.60	-.165746	.569795	-.146599	.585740	-.180304	.611485	-.159956	.629532
.70	-.145012	.465283	-.129255	.482126	-.161733	.509205	-.144871	.529115
.80	-.124400	.367725	-.111761	.384160	-.142366	.410259	-.128660	.430585
.90	-.104531	.280649	-.094650	.295648	-.122738	.318726	-.112322	.338053
1.00	-.085846	.206083	-.078325	.218891	-.103316	.237600	-.095623	.254745
1.10	-.068630	.144760	-.063067	.155009	-.084492	.168744	-.079097	.182897
1.20	-.053020	.096394	-.049043	.104047	-.066587	.112954	-.063037	.123745
1.30	-.039053	.059972	-.036328	.065253	-.049853	.070080	-.047703	.077570
1.40	-.026679	.034025	-.024920	.037328	-.034479	.039201	-.033319	.043812
1.50	-.015789	.016845	-.014756	.018653	-.020598	.018813	-.020071	.021212
1.60	-.006230	.006662	-.005725	.007468	-.008283	.007028	-.008110	.007986
1.70	.002183	.001755	.002318	.002013	.002445	.001762	.002466	.002015
1.80	.009658	.000515	.009551	.000593	.011621	.000888	.011609	.001015
1.90	.016437	.001409	.016192	.001559	.019332	.002309	.019333	.002640
2.00	.022904	.002573	.022623	.002859	.025646	.003546	.025636	.004051
2.10	.026086	.003013	.025835	.003369	.028175	.003720	.028147	.004245
2.20	.028076	.003354	.027855	.003767	.029740	.003893	.029712	.004442
2.30	.029158	.003520	.028973	.003969	.030446	.003902	.030421	.004454
2.40	.029486	.003458	.029337	.003911	.030451	.003710	.030430	.004236
2.50	.029198	.003211	.029082	.003642	.029893	.003363	.029876	.003841
2.60	.028417	.002840	.028330	.003228	.028891	.002923	.028879	.003339
2.70	.027249	.002404	.027186	.002737	.027549	.002442	.027540	.002790
2.80	.025786	.001952	.025742	.002226	.025951	.001965	.025945	.002246
2.90	.024107	.001520	.024079	.001736	.024171	.001523	.024167	.001741
3.00	.022280	.001135	.022264	.001297	.022271	.001135	.022268	.001297
3.10	.020363	.000808	.020356	.000925	.020303	.000811	.020302	.000927
3.20	.018405	.000546	.018403	.000626	.018313	.000553	.018313	.000633
3.30	.016446	.000348	.016449	.000399	.016336	.000359	.016336	.000411
3.40	.014520	.000206	.014526	.000237	.014404	.000221	.014405	.000252
3.50	.012656	.000114	.012664	.000131	.012542	.000129	.012543	.000148
3.60	.010877	.000060	.010885	.000069	.010769	.000075	.010771	.000086
3.70	.009199	.000035	.009207	.000040	.009103	.000049	.009104	.000055
3.80	.007638	.000030	.007645	.000034	.007555	.000041	.007556	.000047
3.90	.006201	.000037	.006208	.000042	.006134	.000045	.006135	.000051
4.00	.004897	.000049	.004903	.000056	.004845	.000055	.004846	.000062
4.10	.003729	.000062	.003733	.000071	.003691	.000065	.003692	.000075
4.20	.002696	.000073	.002700	.000084	.002673	.000075	.002673	.000085
4.30	.001800	.000080	.001802	.000092	.001788	.000080	.001788	.000092
4.40	.001035	.000082	.001036	.000094	.001034	.000082	.001034	.000094
4.50	.000397	.000080	.000397	.000091	.000405	.000080	.000405	.000091
4.60	-.000121	.000073	-.000121	.000084	-.000105	.000074	-.000105	.000085
4.70	-.000525	.000064	-.000526	.000073	-.000504	.000066	-.000504	.000075
4.80	-.000824	.000053	-.000826	.000061	-.000799	.000056	-.000800	.000064
4.90	-.001028	.000042	-.001030	.000048	-.001001	.000045	-.001001	.000052
5.00	-.001147	.000031	-.001149	.000036	-.001118	.000035	-.001119	.000040


(10⁻³ u.a.)
u(R) de Sn à la fusion
(dis. uni. + f.d. de IU)
1 sans m_E + sans éch. et corrél.
2 avec m_E + — idem —
3 sans m_E + avec éch. et corrél.
4 avec m_E + — idem —
X 10
R (u.a.)


(10⁻³ u.a.)
u(R) de Sn à la fusion
(dis. uni. + f.d. de VS)
1 sans m_E + sans éch. et corrél.
2 avec m_E + — idem —
3 sans m_E + avec éch. et corrél.
4 avec m_E + — idem —
X10
R (u.a.)

FTA	WH	FNH	W1	FN1	W2	FN2	W3	FN3
.00	-.242527	1.000000	-.208061	1.000000	-.242527	1.000000	-.208061	1.000000
.10	-.239898	.984348	-.206694	.985241	-.240583	.986790	-.207288	.987663
.20	-.232215	.938926	-.200601	.942284	-.234826	.948059	-.202878	.951392
.30	-.220050	.868044	-.190892	.874867	-.225463	.886420	-.195054	.893356
.40	-.204247	.778027	-.176166	.788559	-.212636	.805958	-.185811	.817000
.50	-.185806	.676185	-.163147	.689938	-.197411	.711838	-.173624	.726792
.60	-.165746	.569795	-.146599	.585740	-.179753	.609908	-.159449	.627872
.70	-.145012	.465283	-.129255	.482126	-.160499	.505964	-.143715	.525635
.80	-.124400	.367725	-.111761	.384180	-.140323	.405421	-.126904	.425277
.90	-.104531	.280649	-.094650	.295648	-.119885	.312760	-.109531	.331357
1.00	-.085848	.206083	-.078325	.218891	-.099799	.231254	-.092105	.247452
1.10	-.068630	.144760	-.063067	.155009	-.080584	.162834	-.075099	.175941
1.20	-.053020	.096394	-.049043	.104047	-.062648	.108145	-.058915	.117943
1.30	-.039053	.059972	-.036328	.065253	-.046268	.066725	-.043867	.073416
1.40	-.026679	.034025	-.024920	.037328	-.031595	.037287	-.030159	.041373
1.50	-.015789	.018345	-.014756	.018653	-.018662	.018021	-.017893	.020163
1.60	-.006230	.006662	-.005723	.007468	-.007402	.006871	-.007068	.007760
1.70	.002183	.001755	.002318	.002013	.002328	.001759	.002398	.002014
1.80	.009658	.000515	.009551	.000593	.010730	.000719	.010659	.000820
1.90	.016437	.001409	.016192	.001559	.018051	.001911	.017919	.002154
2.00	.022904	.002573	.022623	.002859	.024607	.003177	.024478	.003593
2.10	.026086	.003013	.025835	.003369	.027574	.003517	.027474	.003990
2.20	.028076	.003354	.027855	.003767	.029353	.003768	.029275	.004283
2.30	.029158	.003520	.028973	.003969	.030202	.003830	.030144	.004361
2.40	.029466	.003458	.029337	.003911	.030302	.003671	.030260	.004185
2.50	.029196	.003211	.029082	.003642	.029806	.003344	.029777	.003816
2.60	.028417	.002840	.028330	.003228	.028844	.002914	.028824	.003328
2.70	.027249	.002404	.027186	.002737	.027525	.002439	.027512	.002786
2.80	.025786	.001952	.025742	.002226	.025941	.001964	.025932	.002245
2.90	.024107	.001520	.024079	.001736	.024168	.001523	.024163	.001740
3.00	.022280	.001135	.022264	.001297	.022271	.001135	.022268	.001297
3.10	.020363	.000808	.020356	.000925	.020304	.000811	.020303	.000927
3.20	.018405	.000546	.018403	.000626	.018314	.000553	.018314	.000633
3.30	.016446	.000348	.016449	.000399	.016336	.000359	.016337	.000410
3.40	.014520	.000206	.014525	.000237	.014403	.000221	.014404	.000252
3.50	.012656	.000114	.012664	.000131	.012541	.000129	.012542	.000148
3.60	.010877	.000060	.010885	.000069	.010768	.000075	.010769	.000086
3.70	.009199	.000035	.009207	.000040	.009102	.000049	.009103	.000056
3.80	.007638	.000030	.007645	.000034	.007554	.000041	.007555	.000047
3.90	.006201	.000037	.006208	.000042	.006133	.000045	.006133	.000051
4.00	.004897	.000049	.004903	.000056	.004844	.000055	.004844	.000062
4.10	.003729	.000062	.003733	.000071	.003690	.000065	.003691	.000075
4.20	.002696	.000073	.002700	.000084	.002672	.000075	.002672	.000085
4.30	.001800	.000080	.001802	.000092	.001788	.000080	.001788	.000092
4.40	.001035	.000082	.001036	.000094	.001034	.000082	.001034	.000094
4.50	.000397	.000080	.000397	.000091	.000405	.000080	.000405	.000091
4.60	-.000121	.000073	-.000121	.000084	-.000105	.000074	-.000105	.000085
4.70	-.000525	.000064	-.000526	.000073	-.000503	.000066	-.000503	.000075
4.80	-.000824	.000053	-.000826	.000061	-.000799	.000056	-.000799	.000064
4.90	-.001028	.000042	-.001030	.000048	-.001000	.000045	-.001001	.000052
5.00	-.001147	.000031	-.001149	.000036	-.001118	.000035	-.001118	.000040

Facteurs de forme et caractéristiques énergie-vecteur de transfert normalisés de l'étain, avec dis. uni. et f. d. de VS.

H sans m_E + sans éch. et corél.

1 avec m_E + — idem —

2 sans m_E + avec éch. et corél.

3 avec m_E + — idem —

il décroît rapidement pour tendre vers zéro aux grandes valeurs de q, ce qui permet d'ailleurs de réaliser l'intégration sur q sans difficulté. Il est clair que la forme de $F_N(q)$, au voisinage de q = 0, est critique dans la détermination de u(R). Aux faibles valeurs de q, l'interaction indirecte joue un rôle essentiel dans l'élimination de la divergence qui apparaîtrait si l'interaction de Coulomb était seule.

Lorsque q augmente, $F_N(q)$ passe généralement par un minimum qui correspond à peu près à la position q_m du premier noeud du facteur de forme. Ensuite $F_N(q)$ croît légèrement pour de nouveau tendre rapidement vers zéro. Nous avons constaté que les oscillations de u(R), aux distances intermédiaires de l'ordre du diamètre atomique, peuvent être attribuées en partie à ce minimum situé en deçà de 2 k_F. Si on fait l'hypothèse du modèle de potentiel local, c'est-à-dire :

$$f(\tilde{k},q) = f(q) \quad ; \quad v_d(q) = 0$$

$$g(q) = \frac{1-\varepsilon_H}{\varepsilon_H} \cdot f(q) \quad ; \quad h(q) = (1-\varepsilon_H) \cdot f^2(q)$$

l'expression B.7.8 de la caractéristique énergie-vecteur de transfert prend la forme suivante :

$$F_N(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi \tilde{Z} e^2} \cdot \frac{V}{N}\right)^2 \cdot \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_H(q)}\right] \cdot \left(v(q) + f(q)\right)^2 \qquad (3.3.2)$$

On constate ainsi qu'avec un modèle de potentiel local, la fonction $F_N(q)$ est toujours positive et le minimum devient nécessairement nul lorsque le facteur de forme passe par zéro. Lors de la mise au point des calculs avec un modèle non local, nous avions obtenu un minimum de $F_N(q)$ légèrement négatif et nous nous sommes interrogés sur la validité d'un tel résultat, d'autant que pour les métaux nobles on rencontre dans la littérature (Moriarty 1977, Dagens 1977) des $F_N(q)$ qui peuvent changer de signe. En fait nos premiers résultats étaient faux et tous les métaux normaux que nous avons étudiés par la suite possèdent une caractéristique énergie-vecteur de transfert toujours positive. Quoiqu'il en soit, nous avons été amenés à cette occasion, à prendre contact avec le Professeur Harrison dont voici l'opinion : "Si $F_N(q)$ devait changer de signe dans un intervalle de q, il y aurait une instabilité qui, de toute façon, est empêchée par

l'énergie électrostatique $\left| 4\pi \tilde{Z}^2 e^2 F_N(q) / q^2 \right| < 4\pi \tilde{Z}^2 e^2 / q^2$". Il n'est cependant pas exclu que l'on puisse rencontrer des $F_N(q)$ légèrement négatifs au voisinage du premier noeud du facteur de forme ; ce caractère inhabituel est une conséquence du recouvrement des coeurs, liée à une interaction fortement répulsive, qui serait incluse dans $F_N(q)$ (Moriarty 1977, Dagens 1977).

Les oscillations de u(R) aux distances intermédiaires sont subordonnées au minimum de $F_N(q)$. Mais il est admis (Harrison 1966) que les oscillations à longues distances proviennent de la singularité dans la fonction diélectrique à $q = 2\ k_F$. Les oscillations de Friedel, sont une conséquence directe de la discontinuité des états d'énergie à la surface de Fermi et sont donc caractéristiques de l'état métallique. Néanmoins, une remarque importante doit être faite ici. Si la source principale de ces oscillations est l'écrantage des ions par les électrons de conduction, on ne peut pas cependant garantir qu'il n'y ait pas de singularité, dans le facteur de forme non local et non écranté $\langle k + q \mid w^0 \mid k \rangle$ qui pourrait aussi produire d'autres oscillations à longues distances. De plus, en raison de l'excitation thermique des électrons et surtout parce que les états électroniques ont une durée de vie finie, la surface de Fermi ne présente pas le caractère discontinu qu'on lui attribue généralement. En outre les libres parcours moyens, déduits des mesures de conductivité, suggèrent que la singularité en $q = 2\ k_F$ puisse disparaître, bien que des oscillations subsistent dans l'état liquide (Fabert 1972, p 29). Ces oscillations doivent subir une atténuation dont le facteur d'amortissement, couramment introduit, possède la forme :
$\exp(-\ k_B T.R.k_F\ /\ E_F)$ (Johnston et al 1964, Ferraz et March 1979).

Pour illustrer la sensibilité de u(R) aux variations de $F_N(q)$, nous avons augmenté arbitrairement de 50 % le maximum de $F_N(q)$ de Al ($\sim$ 0,01) en $q = 2\ k_F$. Aux distances inférieures à 6 u.a. incluant le premier puits, u(R) ne varie pratiquement pas alors que les oscillations à longues distances sont atténuées et altérées. Au contraire, des écarts mineurs de $F_N(q)$ dans la région de $q < 0{,}5\ k_F$ peuvent modifier de façon importante la courbe de u(R).

3.3.2. INFLUENCE DES DIVERSES CORRECTIONS.

Une analyse plus fine des résultats de calcul doit être entreprise si l'on veut tirer d'autres informations sur les interactions à courte et moyenne portée. En effet dans certains cas, le premier minimum de u(R) qui correspond sensiblement à la distance des premiers voisins, peut être complètement escamoté.

D'autre part, si l'énergie de structure de bande (B.7.6) peut elle-même varier très peu, il n'en reste pas moins que u(R) est très sensible aux différentes corrections et aux paramètres utilisés pour construire le modèle. Ceci montre d'ailleurs que la considération de a(q) comme test de la théorie est préférable à l'énergie.

On peut se rendre compte de l'influence des divers effets sur u(R) en faisant la différence entre les potentiels effectifs. Mais la convergence étant meilleure dans l'espace réciproque, il est préférable de faire d'abord la différence dans l'espace des q, et de retourner ensuite dans l'espace réel. Pour connaître l'effet de l'échange et corrélation seul, il faut analyser la quantité:

$$\Delta u_2(R) = u_2(R) - u_H(R) = -\frac{2\tilde{Z}^2}{\pi R}\int_0^\infty \left[F_{N2}(q) - F_{NH}(q)\right]\cdot\frac{\sin qR}{q}\,dq \qquad (3.3.3)$$

L'influence de la masse effective est étudiée avec :

$$\Delta u_1(R) = u_1(R) - u_H(R) = \frac{(Z^{*2} - \tilde{Z}^2)}{R} - \frac{2}{\pi R}\int_0^\infty \left[Z^{*2}\cdot F_{N1}(q) - \tilde{Z}^2\cdot F_{NH}(q)\right]\cdot\frac{\sin qR}{q}\,dq \qquad (3.3.4)$$

et celle des deux corrections simultanées avec :

$$\Delta u_3(R) = u_3(R) - u_H(R) = \frac{(Z^{*2} - \tilde{Z}^2)}{R} - \frac{2}{\pi R}\int_0^\infty \left[Z^{*2}\cdot F_{N3}(q) - \tilde{Z}^2\cdot F_{NH}(q)\right]\cdot\frac{\sin qR}{q}\,dq \qquad (3.3.5)$$

Observons tout d'abord les écarts des $F_N(q)$ entre eux. Nous avons représenté sur la figure 3.1, pour la fonction diélectrique de Ichimaru et avec une distribution uniforme de la lacune de charge, $\Delta F_1 = F_{N1} - F_{NH}$, $\Delta F_2 = F_{N2} - F_{NH}$ et $\Delta F_3 = F_{N3} - F_{NH}$, de l'aluminium. On peut vérifier que ΔF_3 est légèrement différent de ($\Delta F_1 + \Delta F_2$) comme cela a été signalé à la

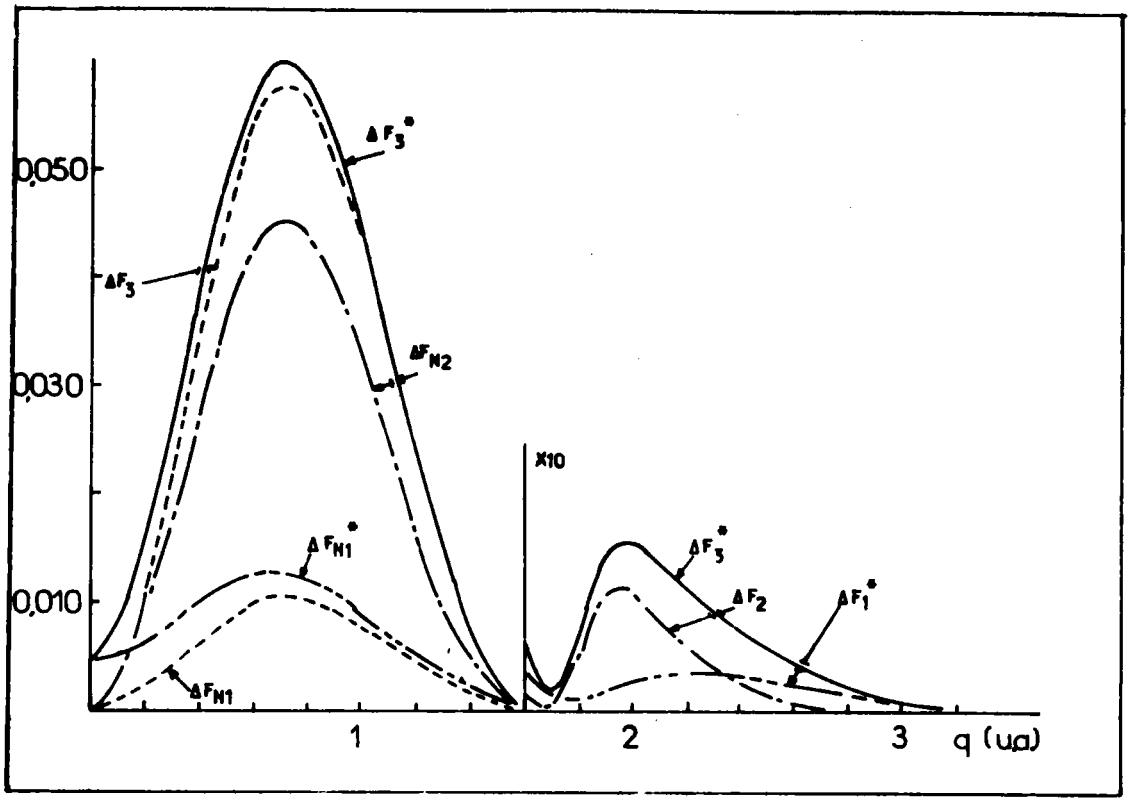


Fig. 3.1 : Différences entre plusieurs caractéristiques énergie-vecteur de transfert normalisées.

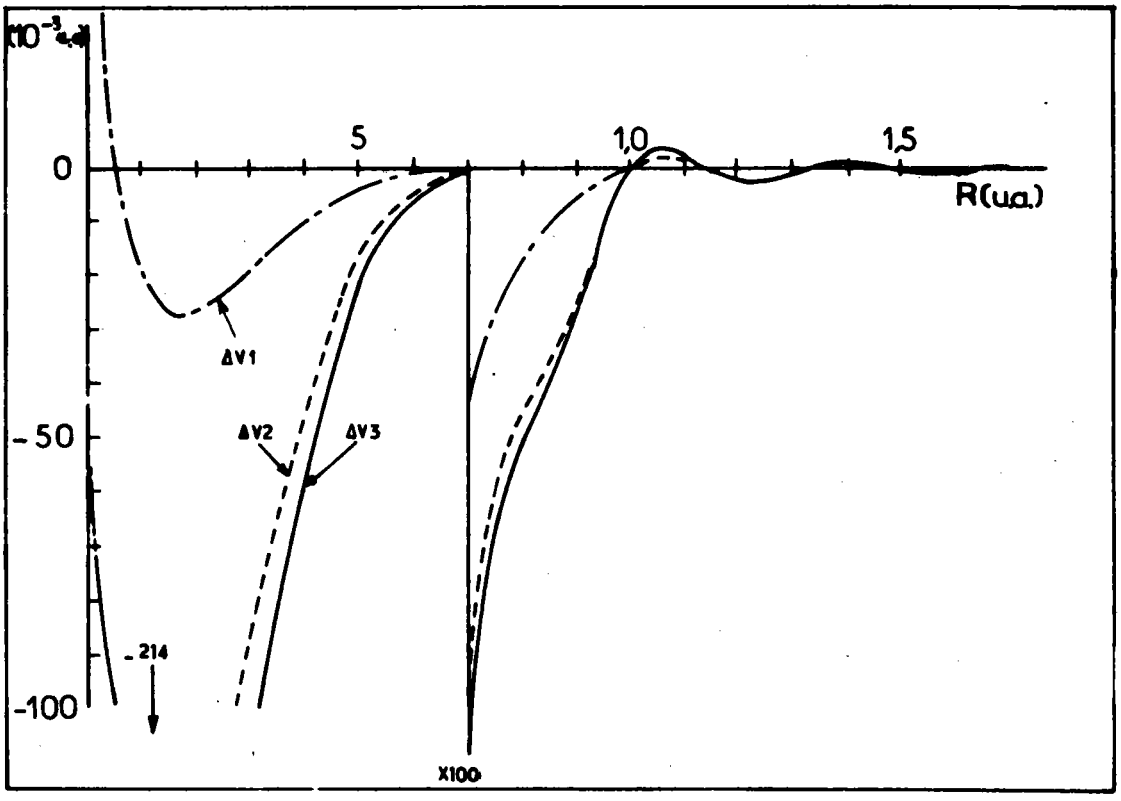


Fig. 3.2 : Différences entre plusieurs potentiels interioniques.

relation B.9.14. Mais il est évidemment préférable de comparer les quantités $\Delta F_1^* = \left[Z^{*2} F_{N1} - \tilde{Z}^2 F_{NH} \right] / \tilde{Z}^2$ et $\Delta F^*_3 = \left[Z^{*2} F_{N3} - \tilde{Z}^2 F_{NH} \right] / \tilde{Z}^2$ puisque ce sont elles qui apparaissent dans le calcul du potentiel effectif. On constate que la correction d'échange et corrélation passe successivement par deux maxima pour les valeurs $q = 0{,}7\ k_F$ et $q \simeq 2\ k_F$. Elle s'annule pour $q \simeq 1{,}7\ k_F$. Ces résultats sont identiques à ceux de Shyu et al (1971) et ceux de Shaw et Heine (1972), bien que les formes de la fonction diélectrique soient différentes.

La courbe ΔF_{N1} de la correction de masse effective, telle qu'elle a été discutée par Shaw (1969 b), suit à peu près la même allure que celle d'échange et corrélation, avec toutefois un facteur réducteur de 4. Par contre la correction ΔF^*_{N1} de masse effective, telle qu'elle est susceptible d'intervenir dans le calcul du potentiel effectif, a sensiblement la même allure que ΔF_{N1} avec la particularité de ne pas s'annuler pour $q = 0$, la valeur étant d'ailleurs à l'origine $(\tilde{Z}^2 - Z^{*2})$. On a pu avoir l'impression, en considérant ΔF_{N1} et non ΔF^*_{N1}, que la correction de masse effective devait très peu modifier u(R). La même remarque est valable pour les corrections ΔF_{N3} et ΔF^*_{N3}. Mais la discussion n'est pas aisée et si l'on veut trancher, il faut considérer les courbes $\Delta u_1(R)$, $\Delta u_2(R)$ et $\Delta u_3(R)$. Signalons dès à présent l'intérêt qu'aura l'examen des courbes du facteur de structure, calculées avec ou sans masse effective, pour savoir quel est l'impact d'une telle correction sur cette grandeur observable.

La première chose qui apparaît sur ces courbes, figure 3.2, c'est leur allure dissemblable en-dessous de 5 u.a., ce qui malgré tout n'est pas surprenant car les corrections de masse effective et d'échange et corrélation diffèrent par leur nature. La première est liée au modèle de potentiel, ou plus précisément à la pseudo-fonction d'onde, tandis que la seconde est subordonnée aux propriétés de volume. Dans ce sens, l'effet de la lacune de charge devrait être intimement lié à celui de la masse effective. Les résultats essentiels que l'on peut tirer de ces courbes sont les suivants :

a) Comme on pouvait le penser en considérant ΔF_{N1} et ΔF_{N2}, l'influence de l'échange et corrélation sur u(R) est plus importante que celle de la masse effective.

b) Ni la correction de masse effective, ni celle d'échange et corrélation n'introduisent d'oscillations supplémentaires dans u(R) aux distances intermédiaires. Les oscillations sont déjà présentes dans l'approximation de Hartree,

bien que masquée par la forte répulsion coulombienne à courte distance.

c) La correction d'échange et corrélation a pour effet de repousser la partie répulsive vers les faibles valeurs de R, en faisant apparaître les oscillations qui existaient déjà, mais qui n'étaient pas encore visibles. Ceci contribue à réduire la distance minimale d'approche entre les pseudo-ions, à une valeur voisine du diamètre atomique.

Pour discuter maintenant l'influence de la distribution de la lacune de charge sur le potentiel effectif, il faut considérer l'extension jusqu'à un rayon R_M et la forme de la distribution spatiale. On ne doit pas oublier que, pour certaines distributions, il faut imposer que la sphère de rayon R_M contienne une proportion plus ou moins grande de la lacune de charge totale ρ. En ce qui concerne le rayon R_M, nous avons pu constater sur un cas particulier (Al, avec masse effective, échange et corrélation de Ichimaru et distribution uniforme) que le potentiel effectif n'était pas modifié quand nous utilisons $R_M = R_0 = 2{,}056$ u.a. ou $R_M = (R_0 + 3\,R_1) / 4 = 1{,}872$ u.a. Par contre en réduisant R_M de moitié, la partie répulsive du potentiel se déplace vers les faibles valeurs de R et le premier minimum s'accentue.

Pour ce qui est du choix de la distribution spatiale de ρ dans la sphère de rayon R_M, nous avons montré qu'il n'était pas très critique. Les 5 formes étudiées, dont certaines représentent des situations extrêmes comme une discontinuité en R_M ou une allure monotone, conduisent à des résultats de u(R) très peu différents, si l'on prend soin de placer 99 % de la lacune de charge totale à l'intérieur de la sphère. Mais au contraire, lorsque ce rapport est modifié, u(R) peut varier de manière importante. Nous avons comparé, pour la distribution de Shaw (1970), deux résultats dont l'un est calculé avec 99 % de ρ dans la sphère de rayon R_M ($\alpha R_M = 6{,}64$) et l'autre avec 52 % de ρ ($\alpha = k_F$). Dans le premier cas, le premier minimum de u(R) est environ deux fois plus profond qu'avec le second. Ceci signifie que plus la lacune de charge est localisée, plus la partie répulsive de u(R) est repoussée vers les faibles distances, comme pour les contributions d'échange et corrélation ou de masse effective. Dans ces conditions on peut se demander si le choix d'une fonction delta, qui offrirait le double avantage de placer 100 % de ρ au centre de la sphère et de faire disparaître le paramètre R_M, ne serait pas plus judicieux. La fonction de modulation est alors égale à un. Mais ceci conduit à une incohérence : ΔF_{N2} qui doit tendre vers zéro aux grandes valeurs de q ne peut le faire que si M(q) s'amortit quand q tend vers l'infini.

Enfin, parmi les fonctions diélectriques de Vashishta-Singwi ou de Ichimaru, il est difficile à ce stade de savoir laquelle est la meilleure. Celle de Ichimaru ne produit pas un premier minimum négatif sur u(R), mais ceci n'est pas essentiel car la cohésion du métal doit être attribuée principalement à l'énergie qui ne dépend que du volume,et pas nécessairement à l'énergie de structure de bande. Cette situation est très différente dans les liquides non métalliques comme l'argon,où la position du premier puits de potentiel est primordiale dans la détermination de l'énergie de cohésion.

Néanmoins, il ne faut pas négliger l'influence des paramètres du modèle, c'est-à-dire les valeurs de A_1 et $\partial A_1/\partial E$. Sur l'aluminium à la fusion, nous avons calculé u(R) avec deux jeux de paramètres, toutes choses étant égales par ailleurs (constante diélectrique de Ichimaru et distribution uniforme). Nous pouvons constater sur la figure 3.3 qu'une petite différence dans les paramètres peut entrainer des modifications importantes du premier puits de u(R).

3.4. CALCUL DU FACTEUR DE STRUCTURE.

Une théorie complète de l'état liquide devrait évidemment expliquer le facteur de structure sur la base des interactions interioniques. Disposant de u(R), nous allons montrer que la forme générale, ainsi que les singularités de a(q), comme l'épaulement sur le premier pic, sont une conséquence directe du caractère des potentiels effectifs. Rappelons tout d'abord les principales approximations qui sont susceptibles de fournir a(q).

La représentation du facteur de structure des liquides métalliques par le modèle des sphères dures (Ashcroft et Leckner 1966) se révèle insuffisante, dès que l'on considère le profil du premier pic de a(q) ou l'amortissement des oscillations aux grandes valeurs de q. De plus, la limite de a(q) aux petits vecteurs de transfert est également trop importante pour les métaux polyvalents.

Si dans un potentiel effectif interionique on ne retient que l'effet des forces répulsives à courte distance, on est dans l'approximation des sphères molles (W C A). Nous avons déjà rencontré les expressions du facteur de structure dans cette approximation (A.8.13).

$$a^{WCA}(q) = a_{HS}(q) + B_{\sigma}(q) \qquad (3.4.1)$$

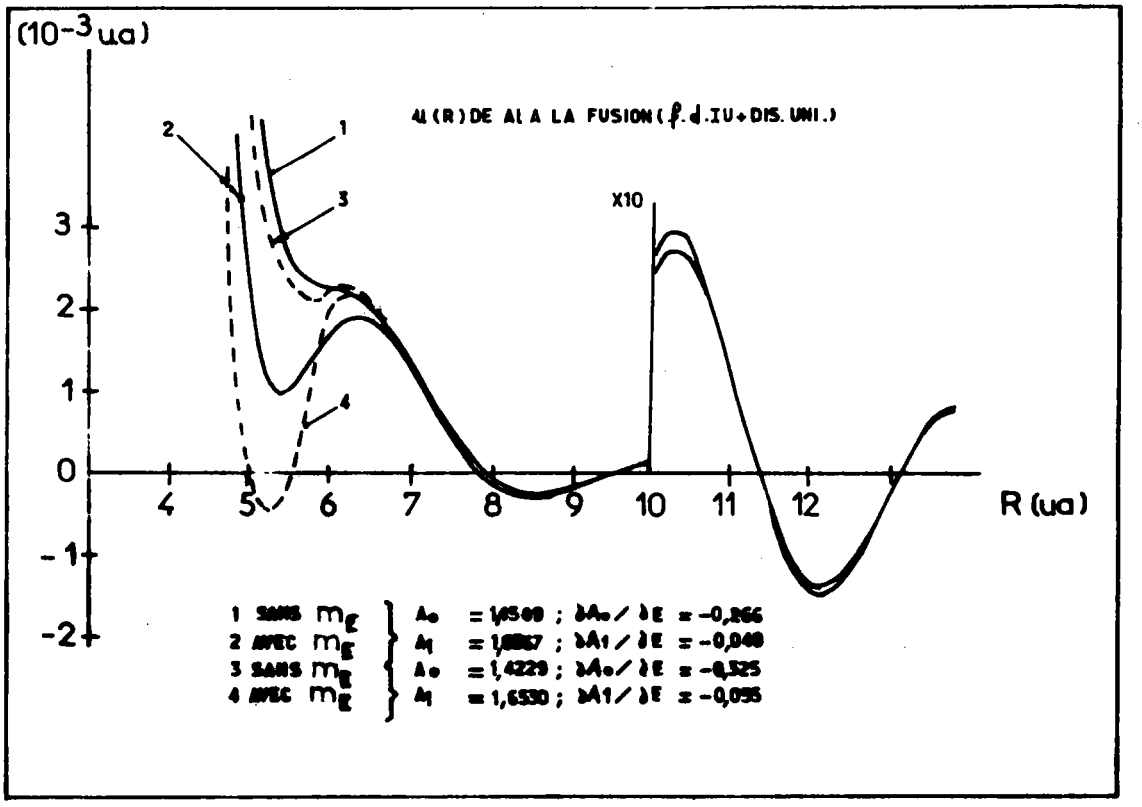


Fig. 3.3 : Potentiels interioniques calculés avec deux jeux de paramètres.

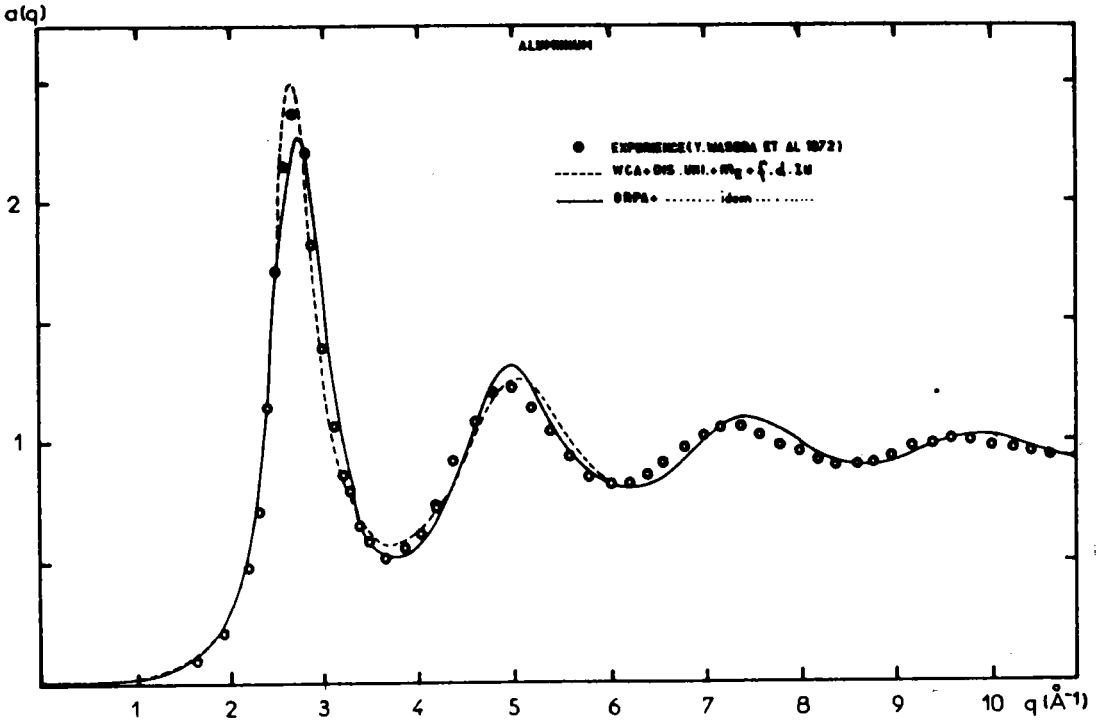


Fig. 3.4 : Facteur de structure de Al avec W C A et O R P A.

où $B_\sigma(q)$ est la fonction blip définie par :

$$B_\sigma(q) = \rho \int y_{HS} \cdot \left[\exp(-\beta u^{(0)}) - \exp(-\beta u_\sigma)\right] . \exp(-i\tilde{q}\tilde{R}) . d\tilde{R} \tag{3.4.2}$$

où $a_{HS}(q)$ est le facteur de structure du système de sphères dures de diamètre σ défini selon la procédure décrite par W C A c'est-à-dire en écrivant $B_\sigma(q = 0) = 0$.

L'approximation W C A donne en général un extremum de a(q) à la valeur de $q \sim \pi/\sigma$ qui est vraisemblablement dû à un défaut de convergence. Par une extension de la théorie de la fonction blip, Jacobs et Andersen (J A, 1975) ont obtenu une expression un peu différente du facteur de structure, qui a le mérite de faire disparaître ce maximum.

$$a^{JA}(q) = a_{HS}(q) \cdot \left[1 - B_\sigma(q) . a_{HS}(q) \right]^{-1} \tag{3.4.3}$$

Pour connaître l'influence des effets associés aux forces à longues distances, on doit utiliser l'approximation de la phase aléatoire (R P A). Celle-ci a été étudiée dans le chapitre 2 et l'expression du facteur de structure dans cette approximation est donnée par la relation 2.2.5 :

$$a^{RPA}(q) = a_{HS}(q) . \left[1 + \beta\rho . u(q) . a_{HS}(q) \right]^{-1} \tag{3.4.4}$$

où $a_{HS}(q)$ est le facteur de structure du système de sphères dures, et u(q) est la T F de la partie à longue distance du potentiel effectif qui est traité comme une perturbation au potentiel de sphères dures. Dans cette approximation, la fonction de corrélation de paire g(R) n'est en général pas nulle dans la région du coeur dur. Pour contourner cet obstacle, Andersen et al (1972) ont proposé de prolonger u(R) à l'intérieur du coeur. Dans cette région u(R) est une quantité dépourvue de sens physique mais qui peut, si son expression est bien choisie, conduire à g(R) = 0 pour $R < \sigma$. Cette correction à la R P A fournit l'approximation de la phase aléatoire optimisée (O R P A), développée à l'origine par Andersen et al (1972) avec la méthode des diagrammes.

Nous allons voir maintenant quelles sont les différentes étapes à franchir pour calculer le facteur de structure le plus complet.

3.4.1. LE FACTEUR DE STRUCTURE DES SPHERES DURES.

Tout d'abord on divise le potentiel effectif u(R) en une partie répulsive à courte distance $u^{(0)}(R)$ et une partie à longue distance $u^{(1)}(R)$ conformément à la relation A.8.8, d étant l'abscisse du premier minimum de u(R). Ensuite on remplace le potentiel répulsif $u^{(0)}(R)$ par un potentiel de sphères dures $u_\sigma(R)$. Le calcul étant itératif, nous devons choisir une valeur initiale de σ qui ne nécessite pas une grande précision. Pour cela, une des relations A.8.5 ou A.8.11, ou même l'expression suivante donnée par Ashcroft et Langreth (1967c) convient :

$$u(\sigma) - u(d) \sim \frac{3}{2} k_B T$$

Dans les calculs nous avons utilisé la formule A.8.5.

Avant de calculer le facteur de structure de ce système de référence, nous effectuons la correction de Verlet et Weis (1972), dans le but de réduire les différences entre la fonction de distribution radiale résultant de l'approximation de P Y et celle qui est déterminée par la méthode de Monte-Carlo. En effet, aux densités métalliques, les fonctions de distributions radiales sont déphasées et aux grandes distances $g^{PY}(R)$ présente des oscillations qui augmentent le premier pic de a(q). De plus en $R = \sigma$, $g^{PY}(\sigma)$ est inférieur à la vraie fonction de distribution. Si l'on note par η_1 le paramètre de remplissage associé à la valeur initiale σ_1 du diamètre de sphères dures, on effectue la correction de Verlet et Weis de la manière suivante :

1- On remplace η_1 par $\eta = \eta_1 (1 - \eta_1/16)$. Disposant d'une meilleure valeur de ce paramètre, on peut calculer le facteur de structure des sphères dures $a^{PY}(q, \sigma)$ avec l'approximation de P Y, en utilisant la relation 2.3.3.

2- On calcule le nouveau facteur de structure $a^{VW}(q, \sigma_1)$ de Verlet et Weis par la relation :

$$a^{VW}(q,\sigma_1) = a^{PY}(q,\sigma) + \delta a_1(q,\sigma_1) + \delta a_2(q,\sigma_1) - \delta a_3(q,\sigma) \tag{3.4.5}$$

avec $$\delta a_1(q,\sigma_1) = 24\,\eta_1 . p . \left[Q_1^2 \left(m \frac{\sin Q_1}{Q_1} + \cos Q_1 \right) + 2\, m^3 . \frac{\sin Q_1}{Q_1} \right] \times$$

$$\times \left[Q_1^4 + 4\, m^4 \right]^{-1}$$

$$\delta a_2(q,\sigma_1) = -\frac{24}{Q_1^2}\,\eta_1 \left[\alpha(\eta) . J_1(Q_1) + \lambda . \beta(\eta) . J_2(Q_1) + \lambda^3 . \gamma(\eta) . J_4(Q_1) \right]$$

$$\delta a_3(q,\sigma) = -\frac{24}{Q_1^2}\,\eta \left[\alpha(\eta) . J_1(Q) + \beta(\eta) . J_2(Q) + \gamma(\eta) . J_4(Q) \right]$$

et. $$Q_1 = q\sigma_1 \quad ; \quad Q = q\sigma \quad ; \quad \lambda = \left(1 - \eta_1/16\right)^{1/3}$$

$$p = \frac{(1 - 0{,}5 . \eta_1)}{(1-\eta_1)^3} - \left[\alpha(\eta) + \lambda^2 . \beta(\eta) + \lambda^3 . \gamma(\eta) \right]$$

$$m = 12\,\eta_1 . p . \left[1 - \alpha(\eta) + 24\,\eta_1 . \left(\frac{\alpha(\eta)}{3} + \lambda . \frac{\beta(\eta)}{4} + \lambda^3 . \frac{\gamma(\eta)}{6} \right) \right]^{-1}$$

α, β, γ et $J_n(Q)$ sont fournis par la relation 2.3.4. On prendra garde de calculer toutes ces quantités avec le paramètre de remplissage adéquat η_1 ou η. La fonction de corrélation directe de Verlet et Weis est : $\rho . C^{VW}(q) = 1 - 1/a^{VW}(q)$.

3.4.2. LE FACTEUR DE STRUCTURE DANS L'O R P A.

Dans une seconde étape, on traite la partie du potentiel à longue

distance par l'O R P A, en utilisant la relation 2.2.8 sous la forme :

$$a^{ORPA}(q) = \frac{1}{1-\rho\left[c^{VW}(q) + c^{PER}(q)\right]} = \frac{a^{VW}(q)}{1-\rho . a^{VW}(q) . c^{PER}(q)} \qquad (3.4.6)$$

avec $c^{PER}(q) = -TF\left[\beta . u^{PER}(R)\right]$

$$c^{PER}(q) = -TF\left[\beta . u(R) . \Theta(R-d) + \beta . u(d) . \Theta(d-R) + \beta . u^{*}(R) . \Theta(\sigma_1 - R)\right] \qquad (3.4.7)$$

Θ (x) est la fonction échelon qui est égale à un quand x est positif et nulle dans le cas contraire. La partie du second terme entre crochets, qui correspond à l'intervalle (σ_1, d), est combinée avec le premier terme pour donner la perturbation extérieure aux sphères dures de diamètre σ_1. Le reste du deuxième terme, combiné avec le troisième, constitue la perturbation interne qui est le prolongement de la perturbation externe. Notons que si on néglige ce troisième terme on retrouve la R P A. $u^{*}(R)$ est la perturbation à l'intérieur du coeur, à laquelle W C A donnent une forme polynominale :

$$\beta . u^{*}(R) = k_1 + k_2\left(\frac{R}{\sigma_1} - 1\right) + \left(1 - \frac{R}{\sigma_1}\right)^2 \sum_{n=0}^{2} k_{n+3} . P_n\left(2\frac{R}{\sigma_1} - 1\right) \quad \text{si } R < \sigma_1 \qquad (3.4.8)$$

$P_n(x)$ est le polynôme de Legendre d'ordre n. Comme Regnaut (1981), nous avons tronqué la série à l'ordre 3 et, conformément aux suggestions de Andersen et al (1972) nous avons recherché les 5 paramètres k_1, k_2, k_3, k_4 et k_5 de manière à minimiser l'énergie libre.

Disposant des 5 paramètres k_i, pour calculer le facteur de structure on a intérêt à utiliser la fonction de corrélation directe associée à la perturbation dans le coeur, sous la forme analytique suivante :

$$\rho c^{*}(q, \sigma_1) = -TF\left[\beta . u^{*}(R) . \Theta(\sigma_1 - R)\right] = -\frac{24}{Q^2} \eta_1 \sum_{i=1}^{6} k_i . A_i(Q_1) \qquad (3.4.9)$$

Les $A_i(Q_1)$ sont liés aux $J_i(Q_1)$ (2.3.3) par la relation matricielle :

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \\ A_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ -1 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ -1 & 4 & -5 & 2 & \\ 1 & -8 & 19 & -18 & 6 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \\ J_4 \\ J_5 \end{bmatrix} \qquad (3.4.10)$$

Dans l'O R P A, la condition d'optimalisation qui doit assurer à la fonction de distribution radiale d'être nulle à l'intérieur du coeur dur par un choix adéquat du potentiel $u^*(R)$, est fournie par la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre par rapport au potentiel perturbateur (relations 27 et 28 de Andersen et al 1972).

$$\left[\frac{\delta a_{ORPA}}{\delta u^{PER}(R)} \right] = 0 \qquad \text{pour } R < \sigma_1$$

$$\left[a_{ORPA} \right] = \frac{1}{16\pi^3} \int d\tilde{q} \left\{ -\rho . a^{VW}(q) . c^{PER}(q) - \ln \left[1 - \rho . a^{VW}(q) . c^{PER}(q) \right] \right\} \qquad (3.4.11)$$

La variation de la fonction $u^{PER}(R)$ ne peut provenir que de l'indétermination du potentiel dans le coeur, c'est-à-dire de la variation des paramètres k_i. De cette manière, la dérivée fonctionnelle par rapport à $u^{PER}(R)$ se réduit à autant de dérivées normales qu'il y a de paramètres k_i susceptibles de varier.

$$\left[\frac{\delta a_{ORPA}}{\delta u^{PER}(R)} \right] = \frac{1}{16\pi^3} \sum_{i=1}^{5} \int d\tilde{q} . \frac{\partial}{\partial k_i} \left\{ -\rho . a^{VW}(q) . c^{PER}(q) - \ln \left[1 - \rho . a^{VW}(q) . c^{PER}(q) \right] \right\}$$

$$= \frac{\rho}{16\pi^3} \sum_{i=1}^{5} \int d\tilde{q} . \frac{\partial c^{PER}(q)}{\partial k_i} . \left[-a^{VW}(q) + \frac{a^{VW}(q)}{1 - \rho . a^{VW}(q) . c^{PER}(q)} \right] \qquad (3.4.12)$$

La condition d'optimalisation se réduit donc à la résolution du système de 5 équations non linéaires de la forme :

$$\int d\tilde{q} . \frac{\partial c^{PER}(q)}{\partial k_i} . \left[a^{ORPA}(q) - a^{VW}(q) \right] = 0$$

En utilisant la relation 3.4.9 on aboutit finalement à :

$$\int_0^\infty dq \, . \, A_i(Q_1) \, . \left[a^{ORPA}(q) - a^{VW}(q) \right] = 0 \qquad (3.4.13)$$

3.4.3. LE FACTEUR DE STRUCTURE COMPLET.

Lorsque le facteur de structure dans l'O R P A est déterminé, on peut entreprendre la dernière phase du calcul qui consiste à passer du potentiel de sphères dures à celui de sphères molles par la théorie des perturbations de W C A. Les expressions finales du facteur de structure sont, selon que l'on applique la relation 3.4.1 ou la relation 3.4.3 :

$$a_I(q) = a^{ORPA}(q) + B_\sigma(q) \qquad (3.4.14)$$

$$a_{II}(q) = a^{ORPA}(q) . \left[1 - B_\sigma(q) . a^{ORPA}(q) \right]^{-1} = \frac{1}{1 - \rho \left[c^{VW}(q) + c^{PER}(q) + B_\sigma(q) \right]} \qquad (3.4.15)$$

B_σ (q) est la fonction blip calculée à une nouvelle valeur σ du diamètre de sphères dures. Avec cette nouvelle valeur σ on peut recommencer le calcul à partir de l'étape initiale pour affiner, jusqu'à la précision voulue, le diamètre σ.

3.5. CALCUL D'AUTRES GRANDEURS PHYSIQUES.

Une autre grandeur observable, que l'on peut facilement calculer, est la compressibilité isotherme qui est reliée à la limite du facteur de structure aux petits vecteurs de transfert par la relation A.5.12. La méthode utilisée est celle des grandes ondes (L W),et a(0) est obtenu directement à partir de la relation 3.4.15, si l'on est dans l'O R P A :

$$a^{ORPA}(0) = \frac{1}{1 - \rho \left[c^{VW}(0) + c^{PER}(0) \right]} \qquad (3.5.1)$$

Pour calculer a(0) dans l'approximation des sphères molles, on néglige la perturbation et on utilise la relation :

$$a^{WCA}(0) = \frac{1}{1 - \rho c^{VW}(0)} \qquad (3.5.2)$$

En observant ces relations on peut voir quels sont les effets du potentiel effectif sur a(0). Considérons tout d'abord l'approximation des sphères molles. Si le potentiel est repoussé vers les faibles distances, c'est-à-dire si le paramètre de remplissage η diminue, on sait que a(0) augmente car $c^{VW}(0)$, qui est toujours négatif, diminue en valeur absolue quand η diminue. Le terme $B_\sigma(0)$ étant nul par définition, on ne peut pas espérer faire varier fortement a(0). Par contre dans l'O R P A, grâce au terme de $c^{PER}(0)$ qui provient du potentiel optimisé à l'intérieur du coeur, on peut modifier la valeur de a(0),et plus généralement d'ailleurs, rechercher l'origine des anomalies du facteur de structure (Regnaut 1981). A une forme particulière du potentiel à longue distance, correspond une valeur de $c^{PER}(0)$ qui influence, dans un sens ou dans l'autre, $a^{ORPA}(0)$. Ceci a déjà été noté au chapitre précédent, dans le commentaire du tableau 2.7.

Le rôle des électrons de conduction, tant dans l'établissement des propriétés structurales que des propriétés de transport électrique des métaux liquides, est loin d'être bien compris. C'est pourquoi le calcul de la résistivité, liée étroitement au processus de conduction des électrons libres, est primordial. Avec le facteur de forme d'une part, obtenu à partir du modèle de potentiel optimisé de Shaw et le facteur de structure, fourni soit par l'O R P A soit par W C A, nous avons calculé la résistivité de l'aluminium et de l'étain, dans le cadre de la théorie de Ziman (1961). Cette théorie est bien connue ; rappelons-en brièvement les grandes lignes.

Suivant la formule élémentaire de la théorie des électrons libres, la résistivité est donnée par :

$$R = \frac{m}{n e^2 \tau_{NFE}} \qquad (3.5.3)$$

m est la masse de l'électron, e sa charge et $n = k_F^3/3\pi^2$ le nombre d'électrons par unité de volume. τ_{NFE} est le temps de relaxation d'un électron presque libre

(nearly free electron, N F E) dans un état $\tilde{k}$. Il dépend de la probabilité de transition, qui peut elle-même, compte tenu de la "règle d'or de Fermi", être fournie en fonction du facteur de forme responsable de la diffusion sur la surface de Fermi.

Si on factorise les éléments de matrice, conformément à B.5.2, la résolution de l'équation de transport de Boltzmann permet d'écrire le temps de relaxation sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_{NFE}} = \frac{m\,k_F}{2\pi\hbar^3} \cdot \frac{V}{N} \int_0^{\pi} \left| w(k_F, q) \right|^2 . \, a(q) . \left(1 - \cos\theta\right) . \sin\theta . d\theta \tag{3.5.4}$$

Après un changement de variables classique impliquant l'angle θ entre $\tilde{k}_F$ et $(\tilde{k}_F + \tilde{q})$, nous aboutissons à la formule de résistivité de Ziman :

$$R = \frac{m^2}{e^2\hbar^3} \cdot \frac{3\pi}{k_F^2} \cdot \frac{V}{N} \cdot 4 \int_0^1 \left| w(k_F, q) \right|^2 . \, a(q) . \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 . \, d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \tag{3.5.5}$$

Mais si les électrons ne sont pas complètement libres, différentes modifications doivent être apportées à la formule de Ziman. Tout d'abord la quantité de mouvement d'un électron au niveau de Fermi étant mieux décrite par $m\hbar k_F/m^*$, où m^* est la masse effective déterminée par la densité d'états au niveau de Fermi (3.2.25), on doit remplacer m^2, dans la formule de la résistivité, par m^{*2}. Cet argument est rigoureux lorsqu'il s'agit d'électrons libres situés dans un réseau périodique, mais Edwards (1962) suggère de ne pas l'appliquer aux électrons d'un système désordonné. Actuellement la question reste toujours posée. On devrait également considérer la contribution de m^* aux interactions électron-électron. En fait Faber (1972) a montré, en utilisant la théorie des quasi-particules de Landau, que ces interactions s'annulent et qu'il n'y a pas lieu d'introduire m^* dans les effets d'échange et corrélation.

Cependant un autre facteur correctif apparaît, lorsque les états électroniques dans un métal réel sont décrits en termes de pseudofonction d'onde, non normée à l'unité. Austin et al (1962) ont montré que, si une onde plane normalisée est utilisée comme pseudofonction d'onde, les éléments de matrice résultants $\langle k + q \mid w \mid k \rangle$ doivent être multipliés par un facteur de normalisation, pour obtenir l'amplitude correcte de la diffusion de l'état $\tilde{k}$ dans l'état $(\tilde{k} + \tilde{q})$. Avec le modèle de potentiel optimisé de Shaw, le facteur de normalisa-

tion est donné par la relation B.8.10 :

$$\left[1 + a_0(k_F) \right]^2 = \frac{1}{m_E(k_F)} \tag{3.5.6}$$

Tenant compte du fait que les éléments de matrice sont au carré dans l'expression de la résistivité, si l'on applique les deux corrections précédemment discutées, la formule de Ziman devient :

$$R = \frac{3\pi}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \cdot \frac{V}{N} \cdot \left(\frac{m^*(k_F)}{m_E(k_F)} \right)^2 \cdot 4 \int_0^1 \left| w(k_F, q) \right|^2 \cdot a(q) \cdot \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F} \right) \tag{3.5.7}$$

Dans nos calculs de résistivité, nous avons négligé les effets du "blurring" de la surface de Fermi, déjà signalés au paragraphe 3.3.1 . Une attention particulière devrait, dans l'avenir, être portée sur ce sujet (Ferraz et March 1979, Brown 1981).

Pour tester le potentiel effectif, nous avons envisagé de calculer la tension superficielle de métaux liquides en utilisant la théorie de Mon et Stroud (1980). L'expression de la tension superficielle est :

$$\gamma = \frac{1}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{(\rho_v - \rho_l)^2}{\rho_l} \cdot \left[\frac{\pi k_B T}{3 \chi_T} \int_0^\infty dR \cdot R^4 \cdot c(\rho, R) \right]^{1/2} \tag{3.5.8}$$

χ_T est la compressibilité isotherme, ρ_l et ρ_v sont les densités particulaires ioniques respectivement dans le liquide et dans la phase vapeur, et $\rho = (\rho_l + \rho_v) / 2$. La fonction de corrélation directe $c(R, \rho)$ est égale à celle du fluide de sphères dures (2.2.7) lorsque $R < \sigma$ et elle est estimée par $-\beta\, u(R)$ quand $R > \sigma$.

Ces auteurs obtiennent de très bons résultats avec un potentiel effectif calculé à partir du modèle de potentiel local de Ashcroft. Néanmoins,on voit que le calcul de l'intégrale présente une difficulté puisque la forme asymptotique en $1/R^3$ du potentiel effectif introduit une divergence de l'intégrale. On mesure ici à quel point le "blurring" de la surface de Fermi peut être d'un grand secours, puisqu'il atténue les oscillations avec le facteur d'amortissement exp $(-k_B T k_F \cdot R/E_F)$ qui rétablit la convergence. Notons cependant que l'introduction de ce

facteur d'amortissement n'est pas indispensable au calcul de l'intégrale dont la divergence a un caractère particulier. Pour simplifier l'explication, supposons que u(R) soit connu jusqu'à R = a et que sa forme asymptotique à partir de cette borne soit rigoureusement $u_{FA}(R) = (\sin 2k_F R) / 2k_F R^3$. On peut alors calculer l'intégrale $\int_\sigma^\infty R^4\, u(R).\, dR$ de la manière suivante :

$$I = \int_\sigma^\infty R^4 . u(R) . dR = \int_\sigma^a R^4 . u(R) . dR + \int_a^\infty R^4 . u_{FA}(R) . dR$$

$$= \int_\sigma^a R^4 . u(R) . dR + \int_0^\infty R^4 . u_{FA}(R) . dR - \int_0^a R^4 . u_{FA}(R) . dR$$

avec $\int_0^\infty R^4 . u_{FA}(R)\, dR = 0$ parce que $\int_0^\infty R . \frac{\sin 2k_F R}{2k_F}\, dR = 2\pi^2 . \delta(2k_F)$

Jusqu'à présent nous n'avons pu obtenir une expression suffisamment précise de la forme asymptotique de u(R) pour effectuer des calculs exacts de la tension superficielle. La difficulté provient de la recherche des paramètres à placer dans $u_{FA}(R)$, en lissant chaque potentiel effectif dans une région limitée de R.

Notons enfin que la théorie de Mon et Stroud est basée sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (Lang et Kohn 1970). Elle ne fait intervenir que la densité ionique en phase liquide et vapeur, mais non la densité électronique. Comme on ne dispose pas de profil bien défini de densité particulaire, tant ionique qu'électronique, cette théorie est simplifiée et ne doit probablement pas être utilisée comme test efficace du potentiel effectif u(R). Par ailleurs, on peut émettre quelques doutes sur l'existence d'interactions de paires isotropes dans l'interface (Badiali, communication personnelle).

3.6. RESULTATS ET DISCUSSION DES DIVERSES GRANDEURS PHYSIQUES

Le facteur de structure de Al et Sn a été calculé avec l'approximation W C A pour connaître l'influence des forces répulsives à courte distance et selon l'O R P A pour avoir l'effet, sur le profil de a(q), des forces à longue distance. Les facteurs susceptibles d'intervenir sur le potentiel interionique, sont ceux qui ont été discutés dans le paragraphe 3.3, c'est-à-dire,le choix :

- dans la détermination des paramètres du modèle, à partir des niveaux spectroscopiques,
- de la distribution spatiale de la lacune de charge,
- des termes supérieurs, dans le développement à l'ordre 2 de l'énergie, au moyen des masses effectives,
- de la composante d'échange et corrélation de la densité électronique.

Les grandeurs macroscopiques telles que la compressibilité (ou a(0)) et la résistivité électrique, ont également été calculées car elles permettent une comparaison fructueuse entre la théorie et l'expérience.

Pour l'étude du facteur de structure, nous discutons essentiellement l'influence de la masse effective et de la fonction diélectrique. L'effet de la lacune de charge sur le potentiel effectif est assez faible ; il en est de même de son effet sur a(q), aussi ne présentons-nous que les résultats obtenus avec la distribution uniforme. Le choix des paramètres du modèle est critique, comme nous le verrons sur la figure 3.10.

Par contre, tous les résultats dont nous disposons pour a(0) et la résistivité de Al et Sn sont reportés sur les tableaux 3.1 et 3.2. Il n'existe généralement pas de résultats,correspondant au potentiel effectif calculé sans masse effective, avec la fonction diélectrique de Ichimaru-Utsumi (I U), car la courbe u(R) ne possède pas de premier puits nécessaire à sa décomposition.

<u>L'aluminium</u>

Le facteur de structure de Al à la fusion est présenté sur les figures 3.4, 3.5 et 3.6. Sur la première on montre les résultats des deux approximations W C A et O R P A, avec masse effective, fonction diélectrique de I U et

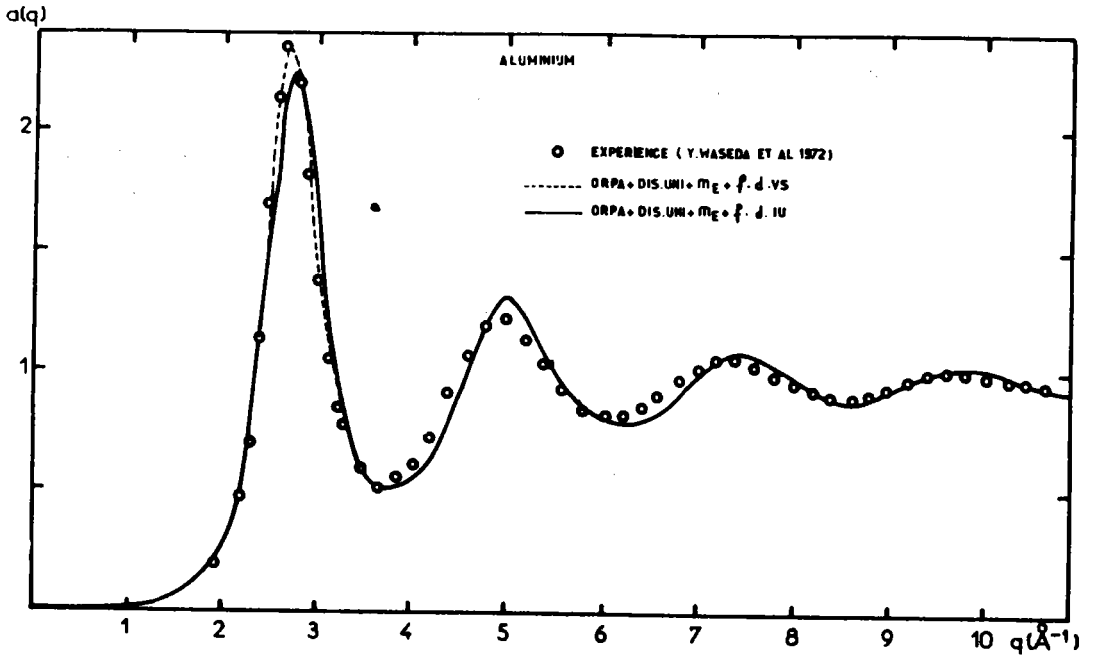


Fig. 3.5 : Facteur de structure de Al avec deux fonctions diélectriques.

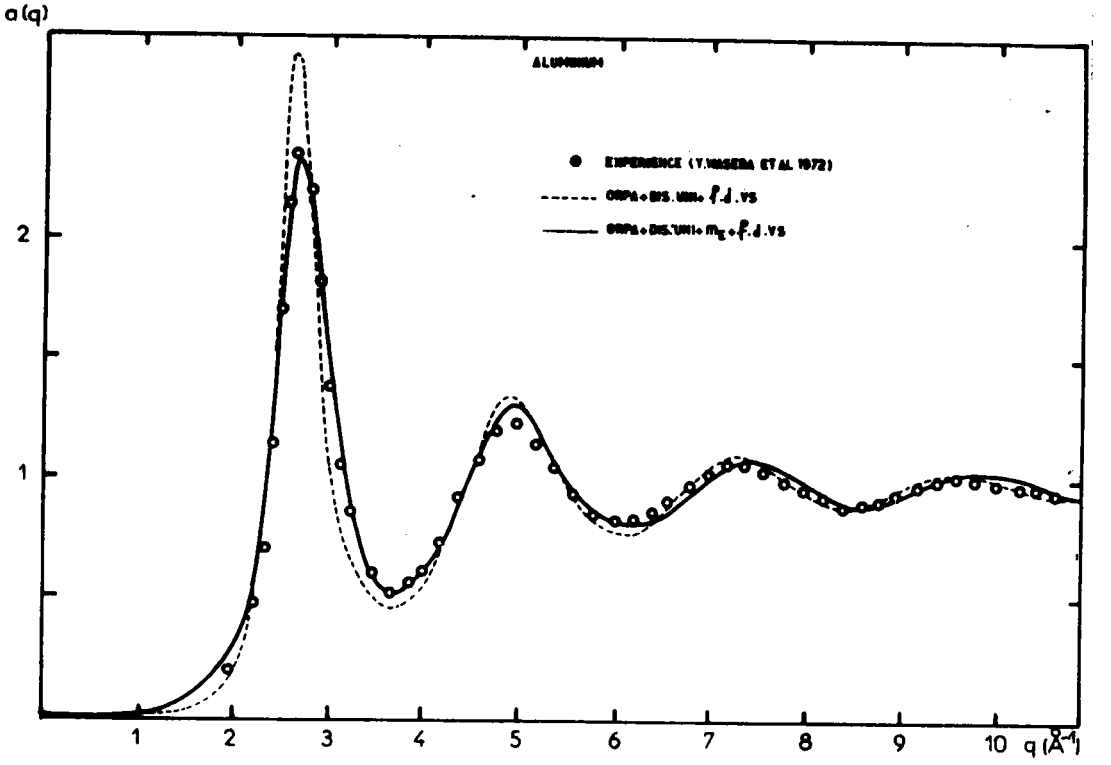


Fig. 3.6 : Influence de la masse effective sur le facteur de structure de Al.

distribution uniforme (m_E + f.d. I U + dis. uni.). La faible différence est surtout visible sur les deux premiers pics de a(q) ; au-delà, ainsi qu'aux faibles valeurs de q les courbes coïncident. La figure 3.5 compare les résultats obtenus dans l'O R P A avec m_E, dis. uni. et avec deux fonctions diélectriques différentes, celle de Ichimaru-Utsumi (I U) et celle de Vashista-Singwi (V S). L'écart se situe uniquement dans la région du pic principal ; avec f.d. V S, le premier pic du facteur de structure expérimental est correctement reproduit. La figure 3.6 représente les facteurs de structure calculés avec ou sans m_E, dans l'O R P A, avec f.d. V S et dis. uni.; on constate que l'introduction de m_E est nécessaire si l'on veut reproduire le pic principal de a(q). De plus, la masse effective, contrairement à la fonction diélectrique qui n'affectait que le premier pic de a(q), modifie toute la courbe : la présence de m_E atténue l'amplitude des oscillations de a(q) et dilate la courbe dans la direction de q.

Une analyse globale du tableau 3.1 indique que pour Al le paramètre de remplissage est compris entre 0,53 et 0,46, ce qui donne toujours l'allure générale de a(q), même si on se limite à l'approximation des sphères dures. On notera également le rôle mineur de la distribution de la lacune de charge, pour une extension et une proportion données. Quelle que soit la distribution spatiale, les paramètres de remplissage restent pratiquement identiques, lorsque les potentiels effectifs sont calculés avec la masse effective et les deux fonctions diélectriques de I U et de V S. D'ailleurs les a(0) obtenus dans les mêmes conditions, avec l'approximation de W C A ne traitant que les forces répulsives à courte distance, sont aussi sensiblement identiques. Cela signifie que les fonctions diélectriques de V S et de I U fournissent la même "mollesse" du potentiel effectif et probablement la même interaction répulsive à courte distance, ce qui n'apparaît pas clairement sur les courbes de u(R).

$a^{WCA}(0)$ est compris entre 0,013 et 0,027 et $a^{ORPA}(0)$ entre 0,013 et 0,039. Ces résultats encadrent bien la valeur expérimentale de 0,017 obtenue par mesure de vitesse du son (Webber et Stephens 1968) ou celle de 0,20, valeur extrapolée des mesures de diffraction par Waseda (1980).

La résistivité qui a été calculée avec la relation 3.5.7 est portée également sur le tableau 3.1. Les valeurs des masses effectives nécessaires à son calcul sont respectivement $m^*(k_F)$ = 1,0236 et $m_E(k_F)$ = 0,9576. Tous les résultats sont assez proches de la valeur expérimentale (R $\simeq$ 22,5 $\mu\Omega$.cm, Keita et al 1977).

Lacune de charge	f.d. VS ou IU et masse effective	η	R^{WCA} ($\mu\Omega$.cm)	R^{ORPA} ($\mu\Omega$.cm)	$a^{WCA}(0)$	$a^{ORPA}(0)$
Uniforme	VS	0,530	13,30	13,87	0,016	0,017
	VS + m_E	0,483	15,76	16,68	0,021	0,029
	IU + m_E	0,485	17,98	20,29	0,021	0,020
Coquille	VS	0,540	12,56	13,14	0,013	0,013
	VS + m_E	0,492	15,06	16,00	0,015	0,018
	IU + m_E	0,498	16,62	18,50	0,020	0,018
Shaw	VS	0,520	14,15	14,70	0,019	0,020
	VS + m_E	0,472	16,50	17,48	0,025	0,035
	IU + m_E	0,467	19,81	22,97	0,027	0,026
Harrison	VS	0,520	14,03	14,60	0,021	0,023
	VS + m_E	0,472	16,49	17,46	0,026	0,039
	IU + m_E	0,467	19,78	22,82	0,022	0,021
Pynn	VS	0,521	13,87	14,47	0,015	0,016
	VS + m_E	0,472	16,43	17,41	0,021	0,029
	IU + m_E	0,471	19,34	22,19	0,022	0,021

Tableau 3.1. (A1)

Les points essentiels qui se dégagent de cette étude sont les suivants :

- la masse effective s'impose, tant dans les calculs de a(q) que dans ceux de a(0) ou de la résistivité,
- il n'y a pas de différence entre les interactions répulsives obtenues avec les fonctions diélectriques de V S et de I U,
- le facteur de structure est mieux représenté avec la fonction diélectrique de V S,
- la fonction diélectrique de I U améliore le comportement de a(q) aux petites valeurs de q ainsi que la résistivité.

L'étain

Comme précédemment, nous avons choisi de présenter les courbes de a(q) avec la distribution uniforme. La figure 3.7 montre le facteur de structure de Sn à la fusion dans l'approximation W C A, avec ou sans masse effective,et avec les deux fonctions diélectriques. Si m_E est utilisée, il n'y a pas de différence entre les courbes de a(q), donc entre les parties répulsives de u(R), calculées avec f.d. I U et f.d. V S ; ceci confirme le résultat trouvé avec Al. Par contre si m_E est négligé, l'amplitude des oscillations de a(q) augmente et la courbe se contracte. De prime abord, aucune des courbes ne présente un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Pour mettre en évidence l'influence des forces à longue distance, nous avons tracé sur la figure 3.8 a(q) calculé dans l'approximation W C A et dans l'O R P A. Outre le fait que l'O R P A améliore sensiblement le premier pic de a(q) par rapport à l'expérience, nous pouvons constater que la prise en compte des forces à longue distance modifie légèrement toute la courbe a(q) et non seulement la région des petits q, comme on le croit trop souvent.

La figure 3.9 montre l'effet de la masse effective sur le facteur de structure de Sn calculé avec l'O R P A. Les résultats sont analogues à ceux de la figure 3.7, mais de plus, on peut constater que l'introduction de m_E accentue les anomalies de la courbe, comme l'épaulement sur le pic principal ou les valeurs déjà trop fortes de a(q) aux petits q. Il apparaît clairement que l'absence de masse effective améliore a(q) par rapport à l'expérience. Ceci va à l'encontre des conclusions,sur le rôle de m_E,auxquelles nous aboutissons avec

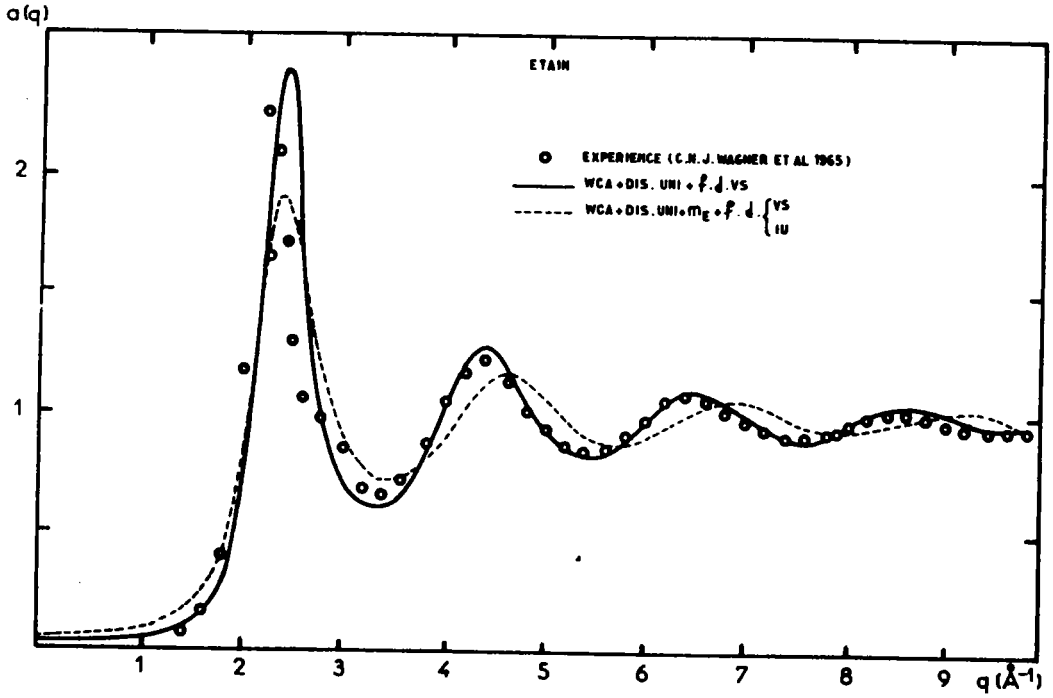


Fig. 3.7 : Influence de la masse effective sur le facteur de structure de Sn.

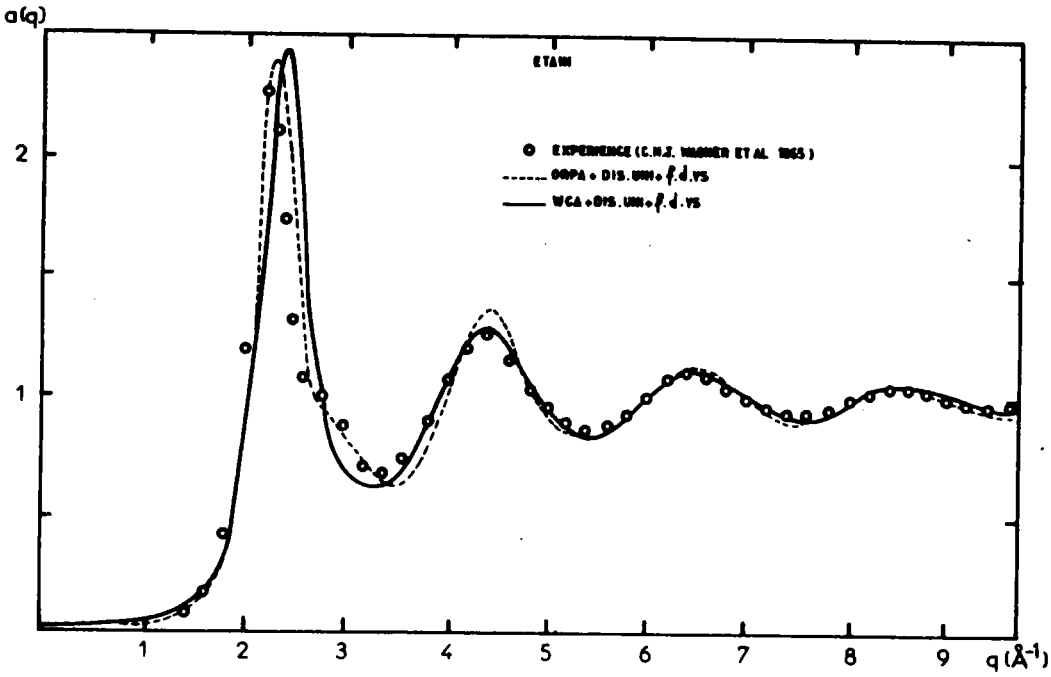


Fig. 3.8 : Facteur de structure de Sn avec W C A et O R P A.

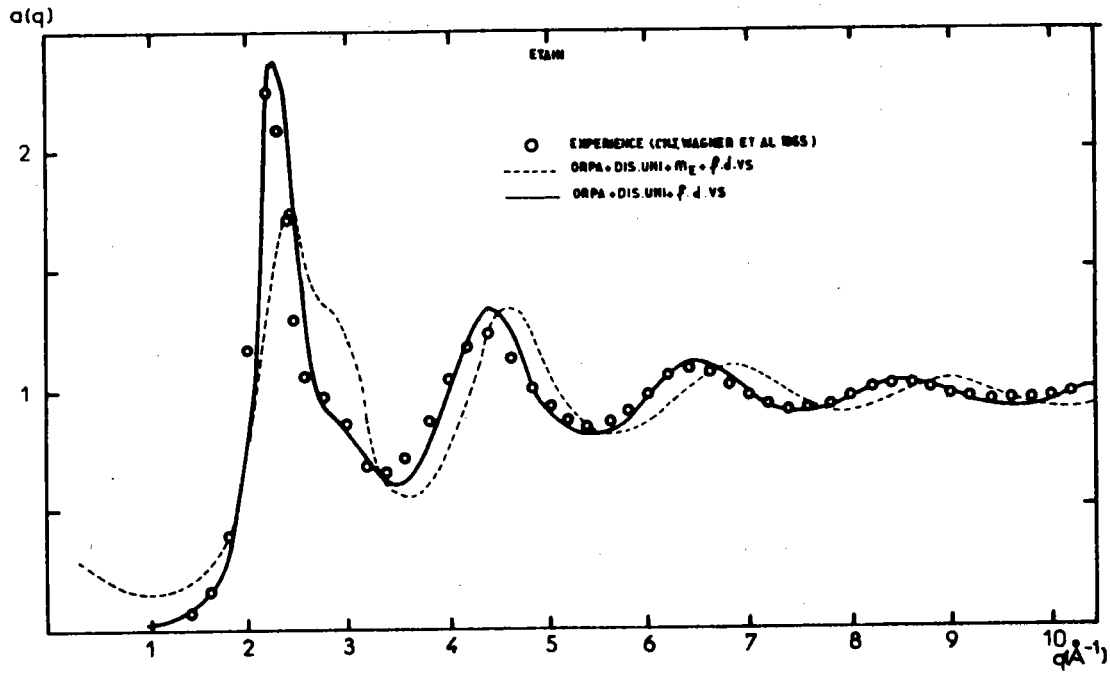


Fig. 3.9 : Influence de la masse effective sur le facteur de structure de Sn.

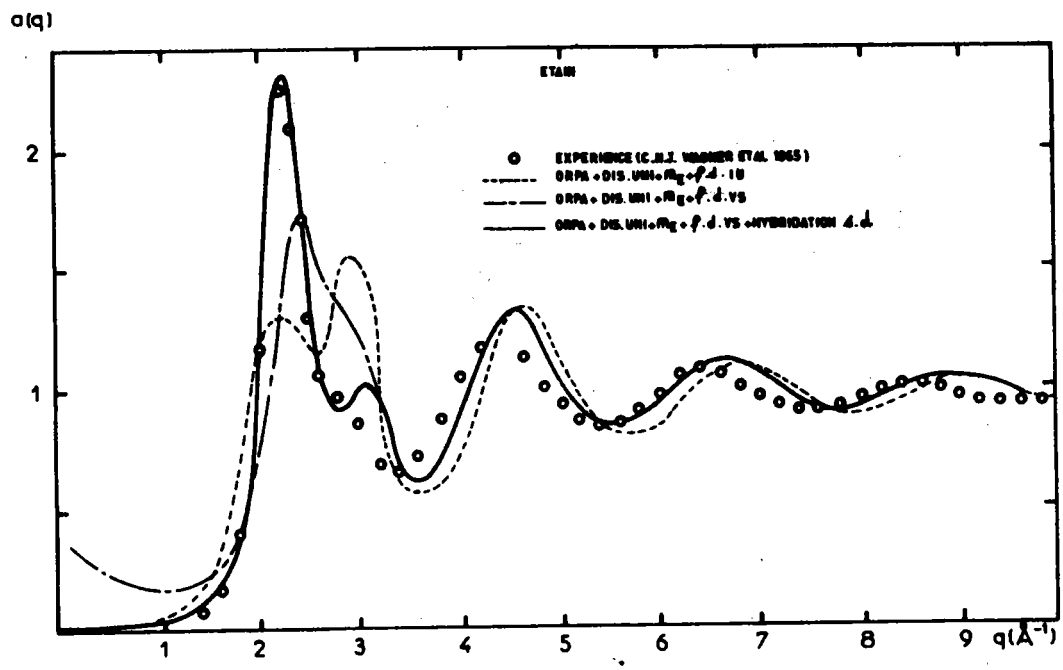


Fig. 3.10 : Facteur de structure de Sn avec deux jeux de paramètres.

l'aluminium : c'est pourquoi nous avons représenté sur la figure 3.10 les courbes de a(q) calculées avec deux jeux de paramètres du modèle. La première série est obtenue par la méthode décrite dans l'annexe B ; on trouve : A_0 = 1,939 u.a., $\partial A_0/\partial E$ = - 0,489, A_1 = 2,068 u.a., $\partial A_1/\partial E$ = - 0,249, A_2 = 1,769 u.a., $\partial A_2/\partial E$ = - 0,117. La seconde série diffère de la première, uniquement par la profondeur du puits A_2 qui est modifiée en tenant compte de l'hybridation s-d, suivant la procédure de Hasegawa et al (1979, 1981) : A_2 = 1,58 u.a. et $\partial A_2/\partial E$ = + 0,02. Nous pouvons ainsi voir à quel point le facteur de structure est sensible au choix des paramètres, puisque le second jeu permet de rétablir assez correctement l'accord avec l'expérience. Nous devons donc nous garder d'incriminer la masse effective quand son introduction détruit l'accord de a(q) avec l'expérience. Celui-ci peut résulter d'une combinaison favorable entre les paramètres du modèle, l'échange et corrélation, la lacune de charge et de ce fait être largement fortuit.

L'examen du tableau 3.2 nous amène sensiblement aux mêmes conclusions que celles du tableau 3.1, en ce qui concerne le paramètre de remplissage et la résistivité. Nous devons noter pourtant que la distribution de la lacune de charge joue un rôle plus important pour Sn que pour Al.

La résistivité a été calculée avec la relation 3.5.7 au moyen des masses effectives suivantes : $m^*(k_F)$ = 0,9563 et $m_E(k_F)$ = 0,9305. C'est incontestablement la fonction diélectrique de I U qui fournit les résultats les plus proches de la valeur expérimentale (R $\sim$ 48 $\mu\Omega$.cm, Gasser et al 1977). a(0) est toujours meilleur lorsque l'O R P A est associée à la fonction diélectrique de I U. Par contre, avec la fonction diélectrique de V S, quand la masse effective est introduite, a(0) est meilleur avec l'approximation W C A ; mais les valeurs de $a^{ORPA}(0)$ peuvent atteindre quelques dizièmes, c'est pourquoi elles ne sont pas écrites dans le tableau. Cependant aucun calcul n'est capable de reproduire la valeur expérimentale de 0,0082 (Webber et Stephens 1968). Même le jeu de paramètres modifié pour tenir compte de l'hybridation s-d n'améliore pas a(0) quand la masse effective, la fonction diélectrique de V S et une distribution uniforme sont utilisées.

Il ressort de cette étude sur l'influence des divers facteurs et approximations, que la majeure partie des informations qu'ils contiennent sont concentrés dans la région du potentiel interionique entourant le premier puits. Les forces répulsives à courte portée et les oscillations à longue distance ne

Lacune de charge	f.d. VS ou IU et masse effective	η	R^{WCA} ($\mu\Omega$.cm)	R^{ORPA} ($\mu\Omega$.cm)	$a^{WCA}(0)$	$a^{ORPA}(0)$
Uniforme	VS	0,484	38,00	39,32	0,021	0,020
	VS + m_E	0,393	40,69	-	0,046	-
	IU + m_E	0,400	46,23	53,95	0,044	0,024
Coquille	VS	0,460	43,03	44,24	0,028	0,029
	VS + m_E	0,413	37,61	-	0,039	-
	IU + m_E	0,432	42,42	47,17	0,035	0,018
Shaw	VS	0,460	43,03	44,25	0,027	0,028
	VS + m_E	0,375	44,35	-	0,054	-
	IU + m_E	0,369	51,20	63,88	0,057	0,030
Harrison	VS	0,464	42,56	43,77	0,027	0,027
	VS + m_E	0,376	44,13	-	0,055	-
	IU + m_E	0,372	50,69	62,85	0,056	0,029
Pynn	VS	0,468	41,57	42,83	0,025	0,026
	VS + m_E	0,380	43,30	-	0,052	-
	IU + m_E	0,377	49,71	60,48	0,054	0,028

Tableau 3.2. (Sn)

sont que très peu affectés. Cependant le comportement de a(q), aux faibles valeurs de q incluant le pic principal, ne dépend ni des interactions à longue distance, ni des répulsions à courte portée, mais de la partie du potentiel effectif situé aux distances intermédiaires. Seule l'O R P A permet de conclure à ce résultat.

INTERMEDE

L'OBJET DES THEORIES PHYSIQUES

En regardant une théorie physique comme une explication hypothétique de la réalité matérielle, on la place sous la dépendance de la Métaphysique. Par là, bien loin de lui donner une forme à laquelle le plus grand nombre des esprits puissent consentir, on en limite l'acceptation à ceux qui reconnaissent la philosophie dont elle se réclame. Mais ceux-là même ne sauraient être pleinement satisfaits de cette théorie, car elle ne tire pas tous ses principes de la doctrine métaphysique dont elle prétend dériver.

Ne pourrait-on assigner à la théorie physique un objet tel qu'elle devînt autonome ? Fondée sur des principes qui ne relèveraient d'aucune doctrine métaphysique, elle pourrait être jugée en elle-même et sans que les opinions des divers physiciens à son endroit dépendissent en rien des Ecoles philosophiques diverses auxquelles ils peuvent appartenir.

Ne pourrait-on, pour construire une théorie physique, concevoir une méthode qui fût suffisante ? Conséquente avec sa propre définition, la théorie n'emploierait aucun principe, ne recourrait à aucun procédé dont elle ne puisse légitimement faire usage.

Cet objet, cette méthode, nous nous proposons de les fixer et de les étudier. Posons, dès maintenant, une définition de la théorie physique ; cette définition, la suite de cet écrit l'élucidera et en développera tout le contenu : Une théorie physique n'est pas une explication. C'est un système de propositions mathématiques, déduites d'un petit nombre de principes, qui ont pour but de représenter aussi simplement, aussi complètement et aussi exactement que possible un ensemble de lois expérimentales.

Pour préciser déjà cette définition, caractérisons les quatre opérations successives par lesquelles se forme une théorie physique :

1° Parmi les propriétés physiques que nous nous proposons de représenter, nous choisissons celles que nous regarderons comme des propriétés simples et dont les autres seront censées être des groupements ou des combinaisons. Nous leur faisons

correspondre, par des méthodes de mesure appropriées, autant de symboles mathématiques, de nombres, de grandeurs ; ces symboles mathématiques n'ont, avec les propriétés qu'ils représentent, aucune relation de nature ; ils ont seulement avec elles une relation de signe à chose signifiée ; par les méthodes de mesure, on peut faire correspondre à chaque état d'une propriété physique une valeur du symbole représentatif et inversement.

2° Nous relions entre elles les diverses sortes de grandeurs ainsi introduites, par un petit nombre de propositions qui serviront de principes à nos déductions ; ces principes peuvent être nommés hypothèses au sens éthymologique du mot, car ils sont vraiment les fondements sur lesquels s'édifiera la théorie ; mais ils ne prétendent en aucune façon énoncer les relations véritables entre les propriétés réelles des corps. Ces hypothèses peuvent donc être formulées d'une manière arbitraire. La contradiction logique, soit entre les termes d'une même hypothèse, soit entre diverses hypothèses d'une même théorie, est la seule barrière absolument infranchissable devant laquelle s'arrête cet arbitraire.

3° Les divers principes ou hypothèses d'une théorie sont combinés ensemble suivant les règles de l'analyse mathématique. Les exigences de la logique algébrique sont les seules auxquelles le théoricien soit tenu de satisfaire au cours de ce développement. Les grandeurs sur lesquelles portent ses calculs ne prétendent point être des réalités physiques, les principes qu'il invoque dans ses déductions ne se donnent point pour l'énoncé de relations véritables entre ces réalités ; il importe donc peu que les opérations qu'il exécute correspondent ou non à des transformations physiques réelles ou même concevables. Que ses syllogismes soient concluants et ses calculs exacts, c'est tout ce qu'on est alors en droit de réclamer de lui.

4° Les diverses conséquences que l'on a ainsi tirées des hypothèses peuvent se traduire en autant de jugements portant sur les propriétés physiques des corps ; les méthodes propres à définir et à mesurer ces propriétés physiques sont comme le vocabulaire, comme la clé qui permet de faire cette traduction ; ces jugements, on les compare aux lois expérimentales que la théorie se propose de représenter ; s'ils concordent avec ces lois, au degré d'approximation que comportent les procédés de mesure employés, la théorie a atteint son but, elle est déclarée bonne ; sinon elle est mauvaise, elle doit être modifiée ou rejetée. Ainsi une théorie vraie, ce n'est pas une théorie qui donne, des apparences physiques, une explication conforme à la réalité ; c'est une théorie qui représente

d'une manière satisfaisante un ensemble de lois expérimentales ; une théorie fausse, ce n'est pas une tentative d'explication fondée sur des suppositions contraires à la réalité ; c'est un ensemble de propositions qui ne concordent pas avec les lois expérimentales. L'accord avec l'expérience est, pour une théorie physique, l'unique critérium de vérité.

La définition que nous venons d'esquisser distingue, en une théorie physique, quatre opérations fondamentales :

a) la définition et la mesure des grandeurs physiques ;
b) le choix des hypothèses ;
c) le développement mathématique de la théorie ;
d) la comparaison de la théorie avec l'expérience.

Pierre DUHEM, La théorie physique.
Rivière, éd.

CHAPITRE 4

ETUDE EXPERIMENTALE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'ALLIAGES BINAIRES

4.1. PRINCIPE DE LA MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

Lorsqu'on fait circuler un courant dans deux conducteurs soudés, on constate une absorption ou un dégagement de chaleur au niveau de la soudure : c'est l'effet Peltier.Le coefficient de proportionnalité π qui relie le courant et la puissance calorifique mise en jeu est appelé coefficient de Peltier. Mais un gradient thermique, le long d'un corps métallique isolé, induit un champ électrique dans ce conducteur : c'est l'effet Thomson. Le coefficient de proportionnalité h entre la différence de potentiel et la différence de température est appelé coefficient de Thomson.

Si l'on constitue un couple thermoélectrique avec deux conducteurs de nature différente, une force électromotrice qui a pour origine la superposition des effets Peltier et Thomson apparaît dans le circuit : c'est l'effet Seebek.

$$E_{AB} = \pi_{AB}(T_2) - \pi_{AB}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (h_A - h_B) . dT \qquad (4.1.1)$$

On appelle pouvoir thermoélectrique Q_{AB} du couple AB, la dérivée par rapport à la température de la fém E_{AB}.

$$Q_{AB} = Q_A - Q_B = \frac{dE_{AB}}{dT} \qquad (4.1.2)$$

Q_A et Q_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus (P T A) des corps A et B. Pour déterminer le P T A du corps A, il faut connaître celui du corps B et la fém E_{AB} en fonction de la température. Il est donc primordial de disposer d'un corps de référence. Pour cela on a recours aux relations de Kelvin qui relient le P T A aux coefficients de Peltier et de Thomson (Barnard 1972). La détermina-

tion du P T A d'un corps pur se réduit, grâce à ces relations, à une mesure du coefficient de Thomson et à l'intégration suivante :

$$Q(T) = \int_0^T \frac{h(T)}{T}\, dT \qquad (4.1.3)$$

Disposant de la variation du coefficient de Thomson d'un élément, entre 0 et T Kelvin, on peut déduire son P T A en fonction de la température. En général les mesures du pouvoir thermoélectrique sont plus faciles que celles du coefficient de Thomson, ce qui justifie les expériences que nous effectuons sur les métaux liquides. Cependant, à des températures avoisinant 0 K les mesures du coefficient de Thomson sont très délicates et le P T A du corps de référence est déterminé de la manière suivante. Un corps supraconducteur maintenu en-dessous de sa température de transition ne présente pas d'effet thermoélectrique. Par conséquent si on crée un couple thermoélectrique dont un élément est supraconducteur, on peut accéder directement au P T A du second élément par mesure de la fém en fonction de la température. Pour des raisons pratiques et parce qu'il possède un coefficient de Thomson faible, le corps de référence, à basse température, est le plomb et c'est le thermocouple Nb_3Sn - Pb qui est utilisé pour déterminer son P T A. L'alliage Nb_3Sn étant supraconducteur jusqu'à 18 K et le plomb jusqu'à 7 K, on peut mesurer le P T A du plomb directement entre 7 K et 18 K. En combinant ce résultat avec celui du coefficient de Thomson du plomb, mesuré par Roberts (1977, 1981) entre 17 K et 350 K, avec une précision de 3 %, on dispose d'un métal de référence jusqu'à 350 K, pour le P T A :

$$Q_{Pb}(T) = Q_{Pb}(18) + \int_{18}^T \frac{h_{Pb}(T)}{T}\, dT \qquad (4.1.4)$$

Au-delà de 350 K le métal de référence est le platine, pour lequel Lander (1948) a mesuré le coefficient de Thomson jusqu'à 2000 K, et Laubitz (1969) a déduit une relation valable entre 300 K et 1200 K avec une précision supérieure à 2 %.

$$Q_{Pt}(T) = -18{,}63 \cdot 10^{-3}\, T \cdot \left(1 - 0{,}057 \cdot 10^{-6}\, T^2\right) \quad \mu V.K^{-1} \qquad (4.1.5)$$

Pour des raisons pratiques, c'est le cuivre qui est le plus fréquemment utilisé comme métal de référence avec la relation linéaire de Cusak (1963):

$$Q_{Cu}(T) = \left(5,45 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,05\right) \pm 0,15 \quad \mu V K^{-1} \tag{4.1.6}$$

Il est évident que les mesures récentes de Roberts remettent en cause les résultats précédents, mais l'écart maximum ne devrait pas dépasser 0,3 $\mu V K^{-1}$.

Compte tenu de ceci, la relation 4.1.2 nous indique comment procéder pour déterminer expérimentalement le P T A d'un élément. On peut créer le gradient thermique entre les deux points de prise du potentiel, en gardant un point à température fixe et en augmentant progressivement l'autre : c'est la méthode des "grands Δ T". Nous l'avons utilisée pour mesurer le pouvoir thermoélectrique des couples Cu-NiAl et WRe 5 % - WRe 26 %. Comme nous allons le voir par la suite, cette grandeur est également nécessaire dans la détermination du P T A d'un corps.

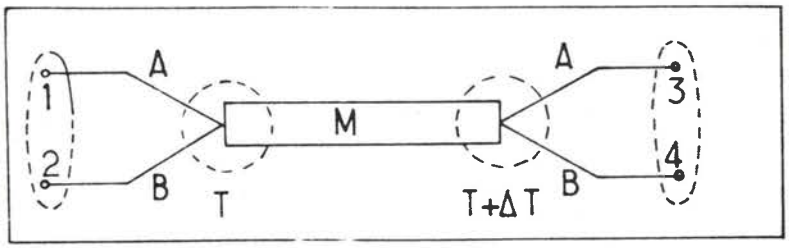
Pour mesurer le P T A des métaux liquides, la méthode des "petits ΔT" est mieux adaptée. Elle consiste à établir une faible différence de température (Δ T $\sim$ 5°C) entre les deux jonctions. De cette manière la température dans l'échantillon reste relativement homogène. Dans les alliages métalliques liquides, un gradient de température trop important peut provoquer une diffusion sélective des atomes de nature différente et modifier localement la composition du mélange. Le dispositif est représenté sur la figure 4.1. Les conducteurs métalliques A et B constituent deux thermocouples qui mesurent la température et le gradient thermique dans l'échantillon. En outre les circuits A-M-A et B-M-B donnent simultanément deux fém que nous désignons par $V_{13}(T, \Delta T)$ et $V_{24}(T, \Delta T)$.

L'exploitation de ces résultats de mesure se fait de la manière suivante. Ecrivons d'abord la fém thermoélectrique mesurée aux bornes du circuit A-M-A :

$$V_{13} = \int_{T_0}^{T} Q_A \, dT + \int_{T}^{T+\Delta T} Q_M \, dT + \int_{T+\Delta T}^{T_0} Q_A \, dT + \mathcal{E}_{13} \tag{4.1.7}$$

$$V_{13} \simeq Q_{AM} \cdot \Delta T + \mathcal{E}_{13}$$

Fig. 4.1 :
Schéma de principe
de la mesure du P T A.



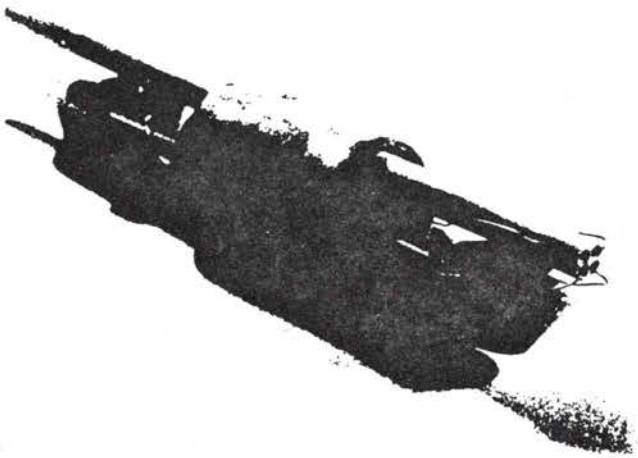


Fig. 4.2 :
Photographie de la cellule en
alumine pour mesurer le P T A.

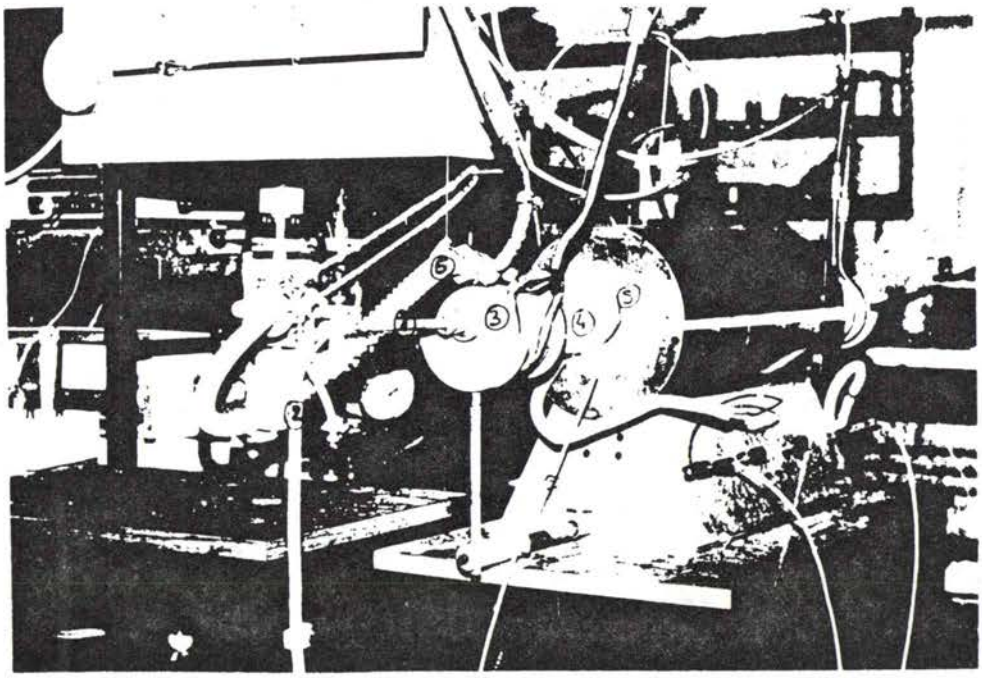


Fig. 4.3 : Photographie du four de mesure du P T A.

Pour écrire la seconde ligne nous avons tenu compte du fait que le gradient thermique dans l'échantillon est petit. $\mathcal{E}_{13}$ est une somme de mini-tensions parasites dues principalement aux contacts et à l'hétérogénéité des fils. Aux bornes du circuit B-M-B, de manière analogue, on mesure la fém :

$$V_{24} \simeq Q_{BM} \cdot \Delta T + \mathcal{E}_{24}$$

En créant dans l'échantillon un gradient thermique ΔT variable, il est possible de tracer V_{13} en fonction de V_{24}. Compte tenu d'un certain nombre de précautions qui seront discutées plus loin, les fém parasites $\mathcal{E}_{13}$ et $\mathcal{E}_{14}$ peuvent être éliminées. La fém V_{13} s'écrit alors approximativement comme une fonction linéaire de V_{24}, dont la pente $p = V_{24}/V_{13}$ permet de déterminer le P T A Q_M du métal liquide :

$$Q_M = \frac{1}{p-1} Q_{BA} + Q_A \qquad (4.1.8)$$

Le principe de cette méthode exige que soit connu au préalable le P T A du métal de référence A et le pouvoir thermoélectrique (P T) du couple AB, en fonction de la température. Les mesures proprement dites sont celles de la température et de la pente p par l'intermédiaire des fém V_{13} et V_{24}.

4.2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Pour des alliages à base d'aluminium, le métal est déposé à température ambiante sous forme granulaire dans une nacelle en alumine (figure 4.2). Ce type de cellule qualifiée "d'isolante et non étanche" est bien adapté à l'étude de métaux à tension de vapeur faible. Dans le cas contraire, une cellule étanche doit être utilisée, ou bien il est conseillé d'employer des flux destinés à ralentir la vaporisation. Cependant le choix d'un sel fondu est assez difficile et les essais que nous avons entrepris jusqu'alors sont peu concluants. Pour un métal réagissant avec l'alumine mais ne possédant pas une tension de vapeur importante, une nacelle dite "conductrice et non étanche" a été testée sur le lanthane. C'est une nacelle en alumine tapissée par une mince feuille de tantale. La méthode expérimentale est identique à celle qui a été présentée dans le paragraphe précédent, mais des corrections doivent être apportées à l'expression 4.1.8.

La nacelle en alumine d'une dizaine de centimètres de long supporte bien les refroidissements successifs. Pour cette raison les changements de composition de l'alliage et éventuellement le remplacement des thermocouples peuvent s'opérer facilement.

Les jonctions des thermocouples, selon leur nature, peuvent être plongées directement dans le bain métallique ou protégées par des coupelles en graphite ou tungstène. Ces jonctions, qui sont confectionnées par soudage autogène, sont distantes de 8 à 10 cm afin que le gradient thermique dans le métal soit suffisant. Les coupelles doivent être immobilisées dans le bain métallique, sinon elles ont tendance à flotter à la surface et une erreur importante vient altérer le résultat.

De par la conception du dispositif expérimental, plusieurs phases sont en présence dans l'espace laboratoire - échantillon métallique, oxydes réfractaires, thermocouples protégés par des coupelles, atmosphère gazeuse - et le choix des matériaux doit faire l'objet d'une attention particulière si l'on veut éviter des incompatibilités.

La stabilité des matériaux réfractaires est un facteur primordial dans les expériences à hautes températures. On leur demande à la fois d'être non poreux, de posséder une faible vaporisation, de ne pas réagir excessivement avec les métaux qui sont à leur contact et d'être stables vis-à-vis de l'atmosphère. La première caractéristique à connaître est évidemment leur énergie libre de formation, bien que la cinétique des réactions joue également un rôle majeur. Avec les systèmes dans lesquels l'équilibre n'est pas rapidement atteint, la diffusion plus que la réactivité chimique est le facteur qui domine le processus. De ce point de vue l'alumine est un bon réfractaire situé entre la thorine, qui est excellente, et la silice. En ce qui concerne les alliages d'aluminium (Al-Sn, Al-Cu, Al-Sb, Al-Mg) des nacelles en graphite peuvent aussi bien être utilisées mais puisqu'elles sont conductrices, l'expression 4.8 doit être modifiée.

L'enceinte laboratoire est un tube en Pythagoras (Cera Labo) de 900 mm de long et 50 mm de diamètre. Le Pythagoras est une céramique étanche au gaz et utilisable jusqu'à 1600°C . Il possède une bonne résistance mécanique mais nous avons constaté que des chocs thermiques répétés provoquent des microfissures ; il ne doit donc pas être déplacé dans le four. Ce tube est fermé à

ses deux extrêmités par des têtes en duralumin. L'une est munie d'un disque en quartz qui permet d'observer la nacelle en cours de manipulation ; les passages des fils de thermocouple et les amenées de gaz sont réalisés dans la seconde. Après dégazage durant la chauffe, on effectue un lent balayage avec un mélange d'argon-hydrogène à 1 ou 5 % de H_2. Dans cette atmosphère légèrement réductrice, il est exclu d'utiliser des thermocouples en métaux précieux. Lorsque la température ne dépasse pas 1000°C , nous utilisons des thermocouples Cu-NiAl, le cuivre étant le métal de référence. Le fil de NiAl possède une grande stabilité structurale et une résistance élevée à la corrosion. De plus le pouvoir thermoélectrique du couple Cu-NiAl, d'environ 30 μVK^{-1} lui confère une grande sensibilité. La résistance à la corrosion des alliages de nickel pour thermocouple résulte de la formation d'une couche protectrice d'oxyde. Ces alliages sont donc altérés par toute cause de destruction de cette couche. Cependant nous n'avons jamais observé d'attaque, qui soit due à l'atmosphère, sur ces fils. Par contre nous avons constaté que le fil de cuivre était attaqué, vraisemblablement par des vapeurs d'aluminium. En outre des mesures de P T A de l'alliage Al-Sb se sont fréquemment soldées par un échec car les vapeurs d'antimoine altèrent rapidement les thermocouples Cu-NiA et conduisent à leur rupture. Avec sa forte tension de vapeur, ce métal est également connu pour être un redoutable agent de contamination des thermocouples Pt-PtRh.

Pour effectuer nos mesures du P T A de l'alliage Al-Cu, nous avons opté pour des thermocouples WRe 5 %-WRe 26 % (Cime Bocuze). Le fil de tungstène pur étant difficile à utiliser du fait de sa fragilité mécanique aux températures élevées, nous l'avons écarté à priori. Le thermocouple à base de WRe est rarement utilisé industriellement car il ne supporte pas une atmosphère oxydante, mais pour nos expériences de laboratoire, il jouit des propriétés requises : bonne stabilité, bonne reproductibilité, bonne sensibilité ($\sim$ 20 μVK^{-1}), et en outre il peut être plongé directement dans l'alliage Al-Cu liquide.

Le four horizontal (figure 4.3) est constitué par un tube en Sillimantin 60 (Cera Labo) de 500 mm de long et 60 mm de diamètre, sur lequel est bobinée une résistance de kanthal.Le Sillimantin 60, dont la température d'utilisation est 1650 °C n'est pas étanche aux gaz, mais il résiste bien aux chocs thermiques. La température d'utilisation du four est limitée essentiellement par la manière dont il est isolé et par le choix de l'élément chauffant. Une bonne isolation thermique, à puissance égale, permet d'augmenter la température au milieu du four, mais le profil thermique devient plus pointu et le temps de ré-

ponse plus long. Dans la construction d'un four, il y a toujours un compromis à faire entre ces impératifs. On peut cependant améliorer le profil en bobinant des résistances auxiliaires aux deux extrêmités du tube. Notons aussi que l'on peut réduire le temps de réponse du four en remplaçant les briques isolantes par des tôles de rayonnement, mais de toute façon le refroidissement de la carcasse métallique s'impose lorsque l'on travaille au-dessus de 1200°C . La méthode expérimentale que nous avons choisie, requiert la présence d'un gradient thermique entre les deux jonctions des thermocouples ; nous n'avons donc pas intérêt à avoir un profil trop plat si nous voulons profiter de celui qui existe. En effet, lorsque la distribution des températures est stabilisée dans le four, nous inversons le gradient thermique dans l'échantillon, en lui faisant franchir la position du maximum du profil thermique.

L'isolation calorifique du four est réalisée avec une épaisseur de 60 mm de Kerlane 60 et l'ensemble est maintenu par un châssis métallique en acier inoxydable.

La température de fonctionnement du four est surtout limitée par la nature de l'élément chauffant. Nous utilisons du ruban de Kanthal Al de 5 mm de large et 0,3 mm d'épaisseur. Il permet d'atteindre 1375°C dans une atmosphère oxydante, mais on doit éviter les contacts avec la silice. L'émittance énergétique (0,75 $W.cm^{-2}$ à 1300°C) diminue rapidement quand la température augmente, aussi a-t-on intérêt à utiliser une section importante pour accroître la surface rayonnante. Le ruban chauffant, d'une longueur de vingt mètres environ, possède une résistance totale de 18 Ω . En limitant la puissance à 1,5 kW sous 9 ampères, nous pouvons atteindre 1200°C , température que nous nous sommes imposée, sans usure prématurée. L'alimentation de l'élément chauffant est effectuée au moyen d'un thyristor dont l'angle de phase est commandé par une régulation à action PID. Le thermocouple de régulation placé à proximité de l'élément chauffant est en NiCr-NiAl, et le circuit de puissance est blindé afin de limiter les parasites d'origine radioélectrique.

4.3. LA CHAINE DE MESURE

Le rôle de la chaîne de mesure est de prélever une information, en l'occurrence le signal électrique analogique délivré par un thermocouple, et de la véhiculer jusqu'à l'enregistreur en évitant de la perturber. Les problèmes du choix et du raccordement des divers maillons, conditionnent l'architecture de

la chaîne et sont responsables le plus souvent de la dégradation de ces performances. Les principales caractéristiques de la chaîne sont : l'impédance, la dynamique, la bande passante, la tension de mode commun et la précision. Les techniques de mesure de températures par thermocouple, bien que relativement simples, nécessitent une étude systématique des facteurs qui risquent de dégrader les qualités de la chaîne. La difficulté ici est accrue par le fait que le signal est extrêmement faible (quelques μV) et que les mesures sont effectuées à haute température.

Un des facteurs pouvant modifier les qualités de la chaîne de mesure est le diamètre des fils de thermocouple. Une mauvaise adaptation d'impédance étant à l'origine d'une perte de niveau du signal ou d'apparition de bruit, on doit donner aux fils des sections suffisantes pour que leur résistance soit négligeable devant celle des instruments de mesure. Avec les appareils numériques, cette condition est moins restrictive.

Le diamètre des fils conditionne aussi la vitesse de réponse de la chaîne. La capacité calorifique de la sonde, donc son diamètre, doit être aussi faible que possible pour que sa vitesse de réponse soit maximale. Une étude insuffisante de ce point peut être à l'origine d'une anomalie de l'enregistrement de V_{13} en fonction de V_{24}. Longtemps intrigués par cette anomalie que l'on peut appeler "effet d'hystérésis" et qui se traduit par une relation non linéaire entre V_{13} et V_{24}, nous avons pu vérifier qu'elle provient d'une différence entre les constantes de temps des circuits A-M-A et B-M-B. La constante de temps d'un thermocouple est proportionnelle à sa capacité calorifique, et inversement proportionnelle à son coefficient d'échange de chaleur. De plus elle est fonction de la température, ce qui explique que l'hystérésis peut varier d'une mesure à l'autre. Si l'on étudie le transfert de chaleur à partir d'une jonction, la température en tout point des fils évolue en fonction du temps, suivant une loi exponentielle, caractéristique de tous les systèmes du premier ordre. En écrivant les expressions des tensions V_{13} et V_{24} engendrées dans les circuits A-M-A et B-M-B, on constate qu'elles sont proportionnelles si les constantes de temps sont identiques. En définitive, les points de la courbe V_{13} en fonction de V_{24}, à conserver pour déterminer la pente $p = V_{13}/V_{24}$, sont ceux qui s'alignent sur une droite.

Nous devons être également attentifs aux couplages inductifs avec les signaux alternatifs et aux couplages capacitifs. Lorsque la ligne, qui

transporte le signal de mesure, est à proximité d'un câble de transport de puissance alternative, ce dernier induit dans la ligne une tension proportionnelle à la surface de la boucle fermée. De plus, si deux câbles sont juxtaposés, il apparaît entre eux un champ électrique de couplage qui parasite le signal de mesure. Pour neutraliser ce champ, on isole électrostatiquement les câbles de mesures par un blindage relié à la masse. Il est impératif de disposer d'un point de référence de potentiel fixe auquel sont connectés les blindages, et à partir duquel seront définies toutes les différences de potentiels. On peut concevoir un tel point de référence en réalisant une bonne connexion avec le sol, la terre constituant un condensateur de capacité infinie donc à potentiel constant.

Un autre point délicat à résoudre est celui de la tension de mode commun dont l'origine provient d'une mauvaise isolation électrique des thermocouples. En effet les jonctions des thermocouples ne sont jamais parfaitement isolées de l'élément chauffant, car la résistance de passage des oxydes réfractaires chute rapidement lorsque la température d'utilisation dépasse une certaine limite. Par exemple la résistance spécifique du tube laboratoire en Pythagoras passe de 10^{13} à 10^{4} Ω.cm quand la température augmente de 20 à 1000°C. Si aucune précaution n'est prise on peut vérifier qu'il existe une tension alternative, d'une centaine de volts, entre un fil du thermocouple et la masse du four, lorsque celui-ci est porté à 1000°C. Pour pallier cet inconvénient, nous avons placé un écran en Kanthal relié à la masse, entre le tube laboratoire et l'élément chauffant. La résistance d'isolement de l'élément chauffant étant très supérieure à la résistance de l'écran, la tension de mode commun chute considérablement. Mais on ne peut pas l'annuler complètement, ce qui nous amène à considérer un nouveau problème, celui d'une mauvaise réjection de la tension de mode commun. En effet, un déséquilibre des deux lignes de la chaîne de mesure transforme la tension de mode commun en mini-tension différentielle (la tension de mode série), qui vient perturber le signal comme indiqué figure 4.4. Cette tension parasite apparaissant ainsi aux bornes de l'amplificateur est de la forme :

$$v \simeq V_{mc} \cdot \left(\frac{R_3}{R_3 + R_1} - \frac{R_4}{R_4 + R_2} \right)$$

On constate que pour l'annuler R_1 doit être égal à R_2.

La chaîne de mesure a été conçue en tenant compte des impératifs qui viennent d'être évoqués. Les jonctions froides des thermocouples sont maintenues

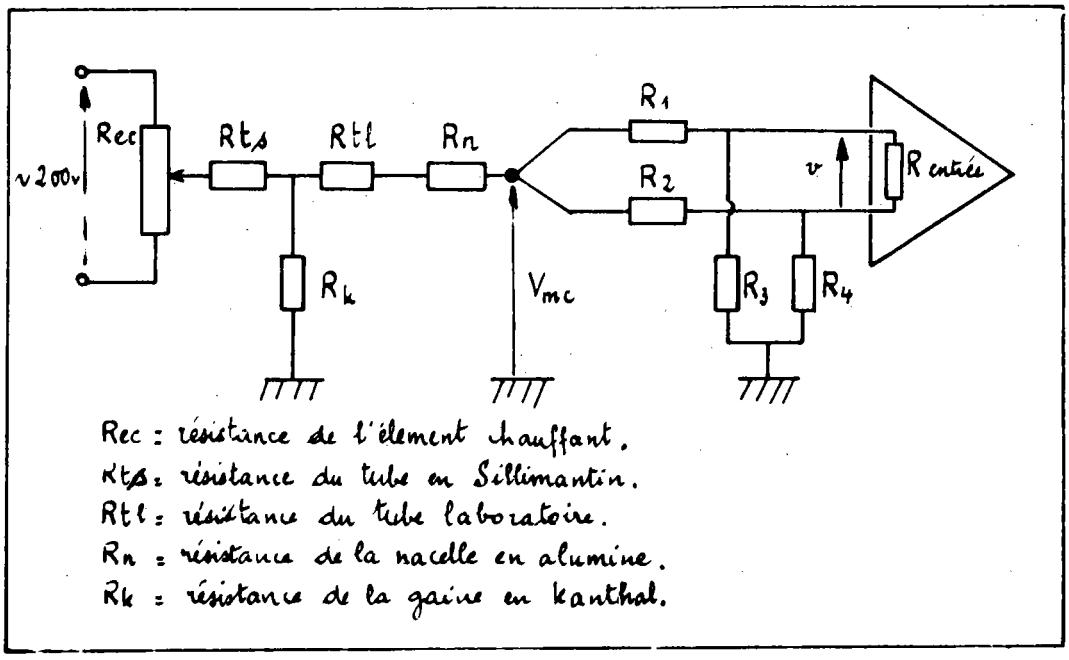


Fig. 4.4 : Schéma électrique de la chaîne de mesure.

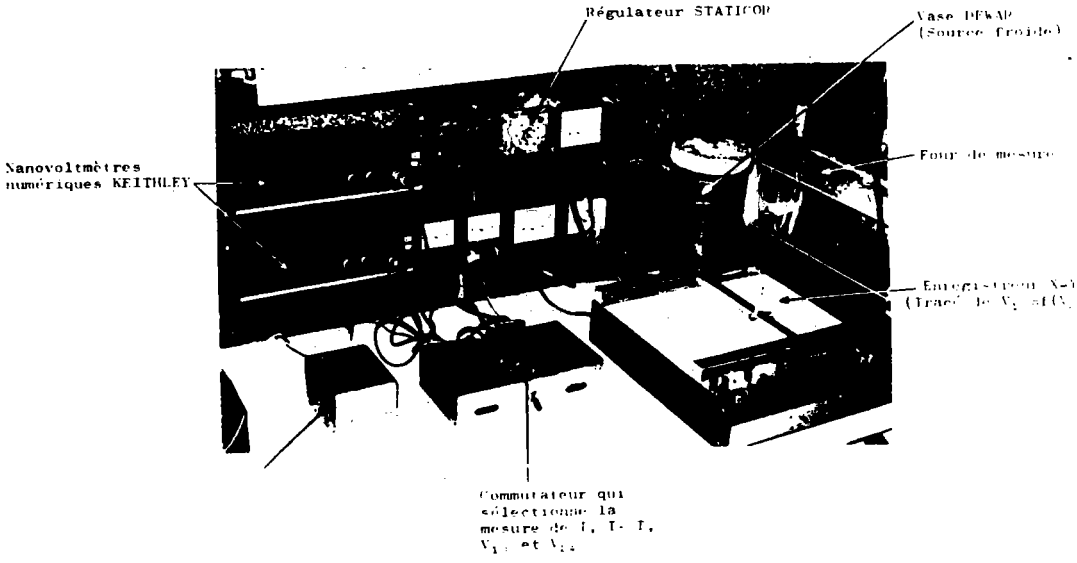


Fig. 4.5 : Photographie d'ensemble des éléments constituant la chaîne de mesure.

à 0°C dans un vase Dewar contenant un mélange de glace et d'eau déminéralisée. Elles sont ensuite reliées par des conducteurs en cuivre à un commutateur qui permet de sélectionner alternativement V_{12} et V_{34} d'une part, V_{13} et V_{24} d'autre part. Il va de soi que deux chaînes de mesure fonctionnent en parallèle (figure 4.5).Les tensions sont mesurées, à la fois avec deux manovoltmètres "Keitley, Modèle 180" et avec un enregistreur XY "Servogor, Type RE 551".

4.4. ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES ET PRECISION

Rappelons brièvement le procédé employé pour étalonner les thermocouples Cu-NiAl dont le pouvoir thermoélectrique est nécessaire pour appliquer la relation 4.1.8. On relève la fém du couple Cu-NiAl en fonction de la température mesurée par un thermocouple étalon Pt-PtRh 10. Puis on lisse cette courbe par une méthode de moindre carré en faisant passer une parabole par cinq points successifs, avec l'incrémentation d'un point tous les 20°C. La dérivée de cette courbe donne le pouvoir thermoélectrique du couple Cu-NiAl, qui croît à peu près linéairement avec la température, entre 25 μVK^{-1} et 40 μVK^{-1}, dans le domaine des températures exploré. Son erreur est estimée à $\pm$ 0,2 μVK^{-1} tandis que celle du P T A du cuivre, donnée par Cusak (1963) est $\pm$ 0,15 μVK^{-1}. On dispose d'un tableau pour Q_{BA} en fonction de la température.

L'incertitude sur le P T A est donnée à partir de la relation 4.8 :

$$\Delta Q_M = \left| \frac{Q_{BA}}{(p-1)^2} \right| . \Delta p + \left| \frac{1}{p-1} \right| . \Delta Q_{BA} + \Delta Q_A$$

La précision sur la pente est évaluée à 1 %. Un calcul grossier effectué avec le pouvoir thermoélectrique du couple Cu-NiAl, Q_{BA} = 30 $\pm$ 0,2 μVK^{-1}, le P T A du cuivre, Q_A = 5 $\pm$ 0,15 μVK^{-1} et une pente p = 5 $\pm$ 0,05, permet d'estimer l'incertitude, sur le P T A du métal étudié, à ΔQ_M = 0,30 μVK^{-1}.

Pour l'étalonnage des thermocouples WRe5-WRe26, nous avons choisi la méthode des polynômes orthogonaux de Fisher (CETAMA 1978) permettant de déterminer une fonction analytique de Q_{BA} sous forme d'un polynôme de degré variable. Pour mettre en oeuvre cette méthode, on doit disposer de n couples de valeurs (température - pouvoir thermoélectrique) tels que les températures soient en progression arithmétique. Le dispositif expérimental est identique au précédent, mais pour des raisons pratiques nous avons étalonné le P T du couple WRe5 - WRe26

et le P T A du fil de WRe5 sur celui du Cu, jusqu'à sa température de fusion. Le cuivre est obtenu avec un grand degré de pureté et d'homogénéité, et il présente un maximum de garantie quant à la reproductivité de son P T A. La température est donnée par le couple Cu-NiAl. Notons que nous avons préféré exploiter les couples (T-Q) aux couples (T-fém) car conformément à la méthode de régulation des différences, il est recommandé de lisser la courbe dérivée plutôt que la courbe elle-même. D'autre part, nous avons relevé indépendamment Q(Cu-WRe5) et Q(Cu-WRe26) ce qui a permis de déterminer les P T A du WRe5 et du WRe26. Par conséquent le P T du couple WRe5-WRe26 a pu être calculé et comparé à la mesure directe. Les expressions analytiques, sous forme polynominale, des différents pouvoirs thermoélectriques sont :

$$Q(WRe5) = 10{,}442 + 37{,}392 . x - 71{,}676 . x^2 + 64{,}562 . x^3 - 23{,}685 . x^4 + 0{,}156 . x^5 \quad (\pm 0{,}195\ \mu VK^{-1})$$

$$Q(WRe5\text{-}WRe26) = 12{,}054 + 38{,}506 . x - 67{,}450 . x^2 + 51{,}029 . x^3 - 15{,}611 . x^4 + 0{,}156 . x^5 \quad (\pm 0{,}014\ \mu VK^{-1})$$

x = t/1000 et t est exprimé en degrés Celsius.

Ces expressions sont valables jusqu'à 1083°C, bien qu'elles puissent être extrapolées jusqu'à 1250°C et probablement au-delà, car un bon accord est obtenu entre Q(WRe5-WRe26) calculé et celui qui est fourni par le fabricant (Bocuze) jusqu'à 2000°C. En-dessous de 1100°C, les incertitudes sur le P T du couple WRe5-WRe26 et sur le P T A de WRe5 sont évaluées respectivement à 0,05 μVK^{-1}, et 0,2 μVK^{-1} et entre 1100°C et 1250°C nous estimons qu'elles ont doublé. En supposant que $Q_{BA} = 19 \pm 0{,}05\ \mu VK^{-1}$, $Q_A = 17 \pm 0{,}2\ \mu VK^{-1}$ et $p = 5 \pm 0{,}05$, un calcul grossier indique que pour $T < 1100°C$, l'incertitude sur le P T A du métal étudié est inférieure à 0,28 μVK^{-1} et pour les températures comprises entre 1100°C et 1250°C elle est de l'ordre de 0,45 μVK^{-1}.

4.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX DU P T A

Nous sommes maintenant en mesure de donner les résultats expérimentaux originaux et de comparer ceux qui ne le sont pas avec les travaux antérieurs. Le P T A des corps purs Al, In, Sn et Sb a été mesuré depuis le liquidus jusqu'à 1000°C et celui de Cu jusqu'à 1200°C. L'étain a été étudié en premier lieu, car c'est probablement lui qui pose le moins de difficultés ; les nombreux résultats de la littérature nous ont également permis de tester le dispositif expérimental. Les alliages binaires à base d'aluminium, que nous avons étudiés partiellement ou complètement, seront également présentés dans ce paragraphe. Les produits purs à 99,999 % sont fabriqués par Johnson Mattey.

4.5.1. L'ALLIAGE Al-Sn

L'ensemble des résultats du P T A de l'étain entre 300°C et 1000°C sont portés sur la figure 4.6. On constate le bon accord avec ceux trouvés dans la littérature (Marwaha et Cusak 1966, Doutchak et Stets'kiv 1966, Tougas 1970, Mikhailowskii et Khar'kov 1972, Bath et Kleim 1979). L'expression empirique de Q(Sn) en fonction de la température, obtenue par régression linéaire est :

$$Q(Sn) = -1{,}382 \,.\, 10^{-3} \,.\, t - 0{,}22 \qquad \mu V K^{-1}$$

Ici et dans la suite de ce paragraphe, les températures sont en degrés Celsius.

Un nombre important de mesures a été réalisé sur l'aliminium liquide qui a été assez peu étudié. Nous avons travaillé sous atmosphère de Ar-H_2 à 5 %, avec des thermocouples Cu-NiAl protégés par des coupelles en graphite. Les coupelles en tungstène que nous avions initialement utilisées pour l'étain sont déconseillées, car la solubilité non négligeable du W dans Al remonte le P T A de Al d'environ 1 μVK^{-1}, par rapport au résultat obtenu avec des coupelles en graphite, ceci juste au-dessus du point de fusion. Lorsqu'on monte en température, cet écart se réduit et à 1000°C il disparaît. Le P T A de Al, présenté sur la figure 4.7, est estimé jusqu'à 1000°C par la relation linéaire suivante :

$$Q(Al) = -(1{,}700 \pm 0{,}074).10^{-3} \,.\, t - (1{,}11 \pm 0{,}18) \qquad \mu V K^{-1}$$

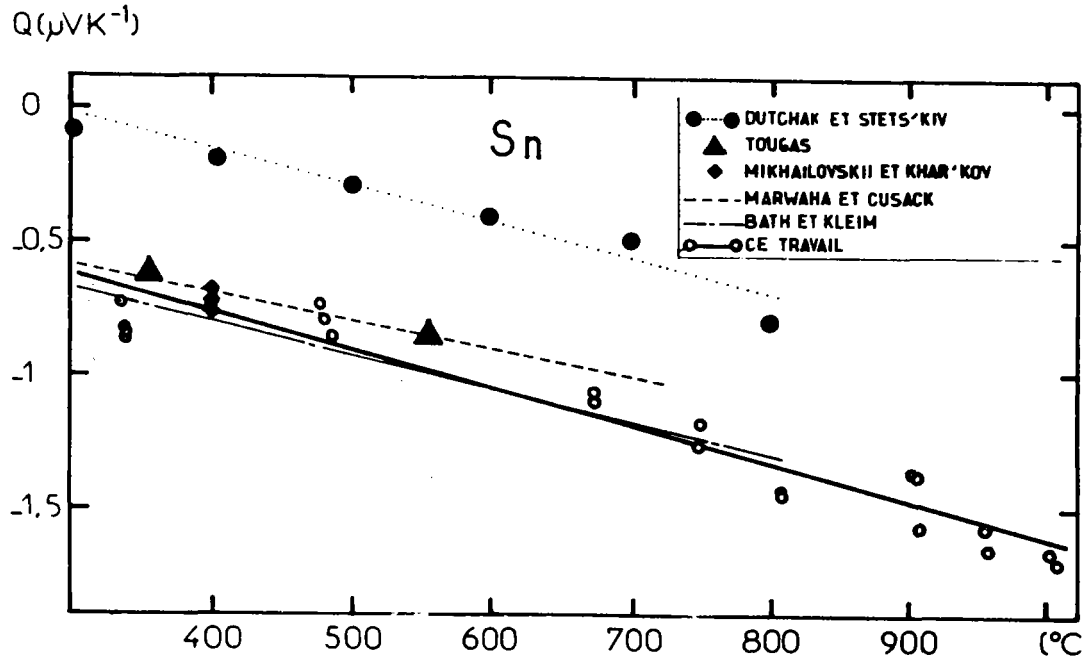


Fig. 4.6 : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'étain.

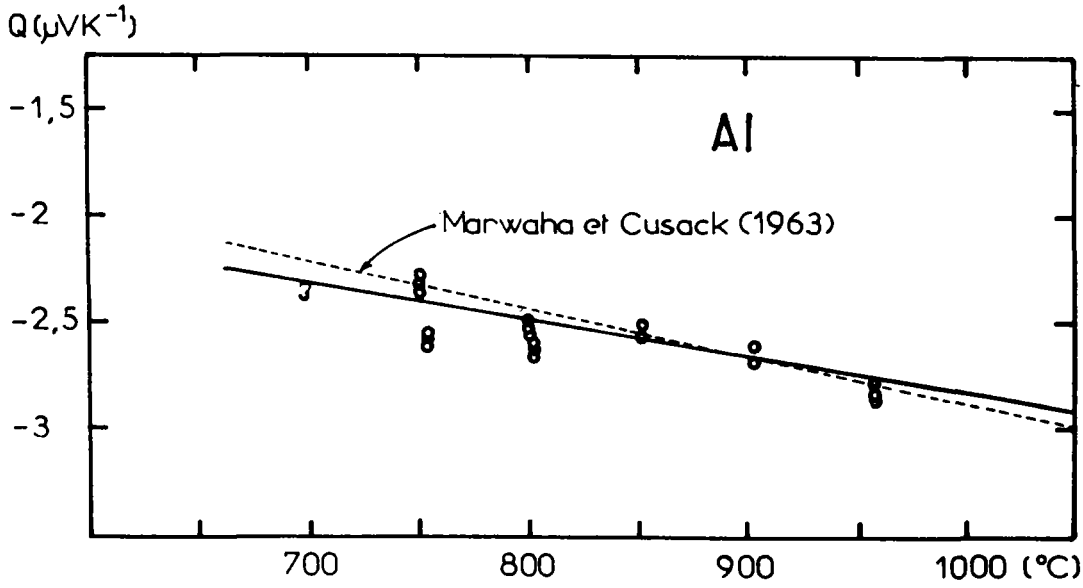


Fig. 4.7 : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'aluminium.

Ce résultat est très proche de celui de Marwaha et Cusak (1966)

$$Q(Al) = -2{,}24.10^{-3}.t - 0{,}6115 \quad \mu V K^{-1}$$

Nous nous sommes intéressés aux compositions de l'alliage Al-Sn variant de 20 en 20 % atomiques. Tous les alliages ont été étudiés, de leur point de fusion à 1000°C, et les expressions de leur P T A, obtenues par régression linéaire, sont :

$$Q(Al20\text{-}Sn80) = -2{,}159.10^{-3}.t + 0{,}602$$
$$Q(Al40\text{-}Sn60) = -2{,}366.10^{-3}.t + 0{,}692$$
$$Q(Al60\text{-}Sn40) = -3{,}155.10^{-3}.t + 1{,}616$$
$$Q(Al80\text{-}Sn20) = -2{,}615.10^{-3}.t + 0{,}426$$

La figure 4.8 représente deux isothermes du P T A à 700°C et à 1000°C. Nous constatons que le P T A de l'alliage est toujours négatif et varie peu avec la concentration. A 1000°C il croît progressivement avec la concentration d'étain, jusqu'à la composition équiatomique, puis ne varie pratiquement plus sur le reste du diagramme de phase. A 700°C, il semble cependant qu'il passe par un léger maximum, pour la composition équiatomique, qui correspond justement au point d'inflexion du liquidus. Nous pouvons comparer sur la figure 4.8 les résultats expérimentaux avec le P T A de Al-Sn calculé à 1000°C, au moyen de la théorie de Ziman. Ce calcul sera discuté dans le chapitre suivant, en relation avec les propriétés thermodynamiques.

4.5.2. L'ALLIAGE Al-In

Nous avons étudié l'indium entre 178°C et 613°C, en protègeant les thermocouples Cu-NiAl par des coupelles en graphite. Bien que la tension de vapeur de In soit plus importante que celle de Sn ou de Al à la même température (Olette et Ancey-Moret 1967), en ne dépassant pas 613°C elle est toujours restée très faible ($< 10^{-9}$ atm.). Les résultats sont portés figure 4.9 et fournis par la relation linéaire suivante :

$$Q(In) = -(1{,}692 \pm 0{,}145).10^{-3}.t - (1{,}14 \pm 0{,}20) \quad \mu V K^{-1}$$

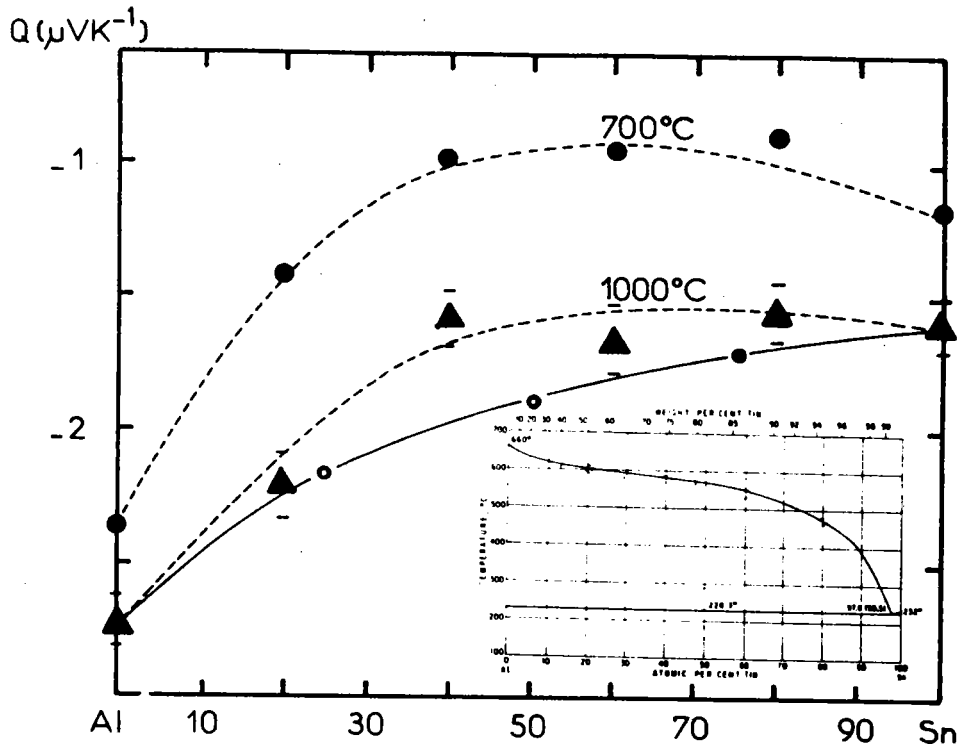


Fig. 4.8 : Pouvoir thermoélectrique absolu du système Al-Sn à 700°C et à 1000°C.

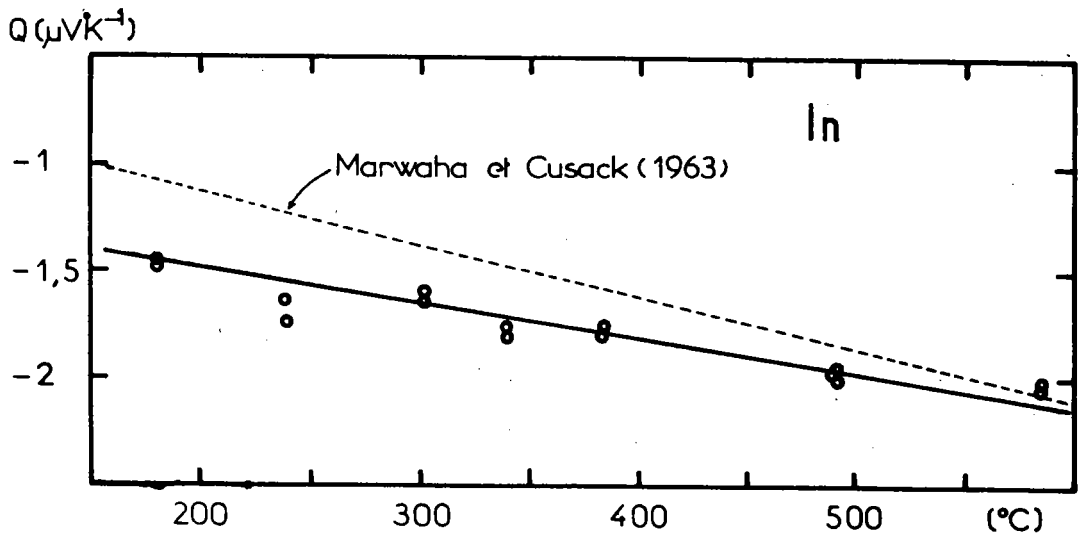


Fig. 4.9 : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'indium.

Dans le domaine des températures étudiées, l'accord avec les résultats de Marwaha et Cusak (1966) est très bon, bien que, comme pour Al nous obtenons une pente légèrement moins accusée :

$$Q(In) = -2,38.10^{-3}.t - 0,65 \quad \mu V.K^{-1}$$

Nous avons également essayé de mesurer le P T A de l'alliage Al-In, tout au moins à chaque extrêmité du diagramme de phase puisqu'entre 12 et 66 % atomiques d'indium, il se produit une démixtion qui s'accentue au cours du refroidissement. Pour la composition Al30-In70, une violente réaction s'est produite à 1000°C avec les coupelles en graphite. Les coupelles en W utilisées par la suite ont été très rapidement mouillées par cet alliage qui s'est infiltré à l'intérieur, polluant les thermocouples et rendant impossible la poursuite de l'expérience. Les seuls résultats concernant les compositions Al90-In10, Al80-In20 et Al10-In90 indiquent que le P T A augmente légèrement par rapport aux valeurs des corps purs.

4.5.3. L'ALLIAGE Al-Sb

Avec l'antimoine,des difficultés expérimentales sont apparues également du fait de sa forte tension de vapeur et parce que celle-ci contamine rapidement les thermocouples. La pression de vapeur de Sb à l'état solide (540°C) est déjà de 10^{-5}atm. et à l'état liquide elle est encore controversée, comme le montrent ces deux résultats :

lg p(mm Hg) = - 10300/T + 10,571 Rosenblatt et Birchenall (1961),
lg p(mm Hg) = - 11170/T - 3,02 lgT + 18,54 Kubaschewski et al (1967).

La première relation donne une pression de 0,4 atm. à 1000°C tandis que la seconde donne $0,3.10^{-2}$ atm. à la même température. Quoiqu'il en soit, les quelques essais que nous avons tentés,avec les thermocouples Cu-NiAl et des flux de couverture sur le bain métallique, n'ont pas été concluants. Des résultats ont été obtenus avec les thermocouples en WRe5-WRe26, et bien qu'ils aient subi aussi une attaque après quelques heures d'utilisation, nous avons obtenu une expression du P T A en fonction de la température jusqu'à 1000°C :

$$Q(Sb) = (0,271.10^{-3}.t - 0,23) \pm 0,2 \quad \mu VK^{-1}$$

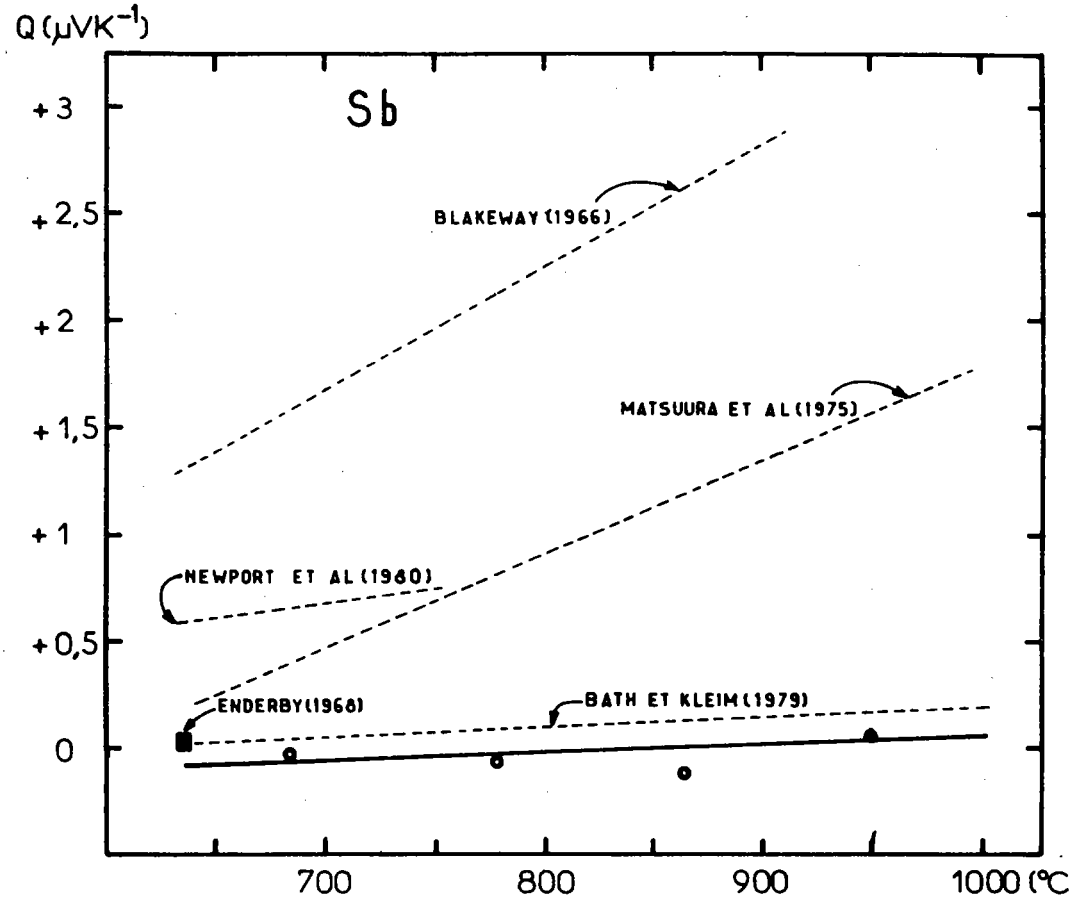


Fig. 4.10 : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'antimoine.

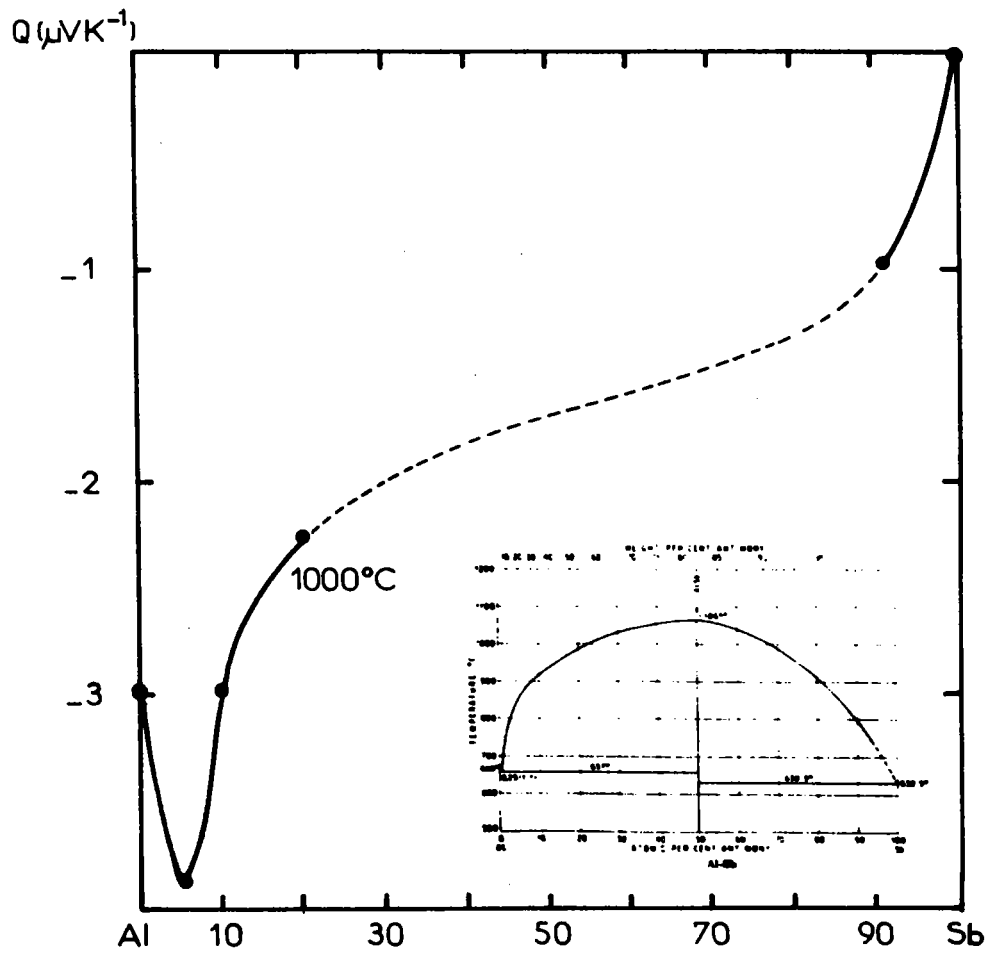


Fig. 4.11 : Pouvoir thermoélectrique absolu du système Al-Sb.

Nos résultats sont comparés avec ceux d'autres auteurs sur la figure 4.10. Ils sont en excellent accord avec ceux de Bath et Kleim (1979) qui ont utilisé des cellules étanches en quartz et des thermocouples en Cu-NiAl, ainsi qu'avec Enderby et al (1968). Ces premiers résultats sont groupés autour de $Q(Sb) \sim 0\ \mu VK^{-1}$. D'autres sont légèrement supérieurs, ce sont ceux de Newport et al (1980) et Matsuura et al (1975), dont la variation avec la température est beaucoup plus grande. Avec les résultats de Blakeway (1969) des différences importantes apparaissent et les écarts se creusent encore davantage avec ceux de Dutchak et Stets'kiv (1966), et Asanovich et al (1969) qui indiquent un P T A variant de 4 à 5 μVK^{-1} entre 700 et 800°C.

Dans le domaine du diagramme de phase de Al-Sb situé entre 20 et 80 % atomiques de Sb, l'état liquide est atteint pour des températures supérieures à 1000°C et les vapeurs de Sb, quelle que soit la concentration, provoquent des corrosions sur les fils de WRe, conduisant à leur rupture. C'est pour cette raison que nous avons limité notre exploration du diagramme de phase. Les résultats sont présentés sur la figure 4.11. Nous voyons que le P T A passe pas un minimum à 5 % atomiques de Sb.

L'alliage Al-Sb est un système $A^{III}\ B^{V}$ formant un composé intermétallique AlSb correspondant au maximum du liquidus. A notre connaissance il n'y a pas eu d'étude directe de la structure sur la phase liquide, au moyen d'expériences de diffraction. Par contre nous disposons pour le composé AlSb de valeurs de résistivité, de susceptibilité magnétique, de P T A, de viscosité et de densité, qui sont dues à Glazov et al (1969) et qui, à notre avis, méritent d'être discutées.

La résistivité dans l'état solide reste sensiblement constante (6250 $\mu\Omega$.cm) et chute brutalement à 100 $\mu\Omega$. cm au voisinage de la température de fusion (1065°C). Ensuite elle décroît très légèrement. Si l'on considère sa dépendance en concentration dans l'état liquide, on constate qu'elle présente un maximum pointu à la composition équiatomique, s'atténuant doucement lorsque la température augmente.

La susceptibilité magnétique n'est pas affectée par la température dans l'état solide, le composé AlSb étant diamagnétique. Mais à la fusion elle passe de $-1,3.10^{-7}$ à $-1,16.10^{-7}$, ce qui semble indiquer un accroissement d'électrons libres, lesquels sont paramagnétiques.

Le P T A du composé AlSb mesuré aussi par Glazov, ne présente pas de discontinuité à la fusion, de sorte que dans l'état liquide à 1150°C, il est encore de - 40 μVK^{-1}. Si cette valeur est exacte, nous devons nous garder d'interpoler la courbe sur la figure 4.11 par la ligne en pointillé comme nous l'avons fait, et nous nous proposons de poursuivre les expériences à ce sujet.

La viscosité cinématique du composé AlSb, mesurée par la méthode du creuset oscillant, est aussi beaucoup plus forte qu'aux autres concentrations. Elle présente un maximum aigu de $0,25.10^{-6}$ m^2s^{-1}, à 1100°C, pour la composition équiatomique, alors que de part et d'autre (40 et 60 % atomiques) elle est de $0,08.10^{-6}$ m^2s^{-1}. A plus haute température la différence s'amenuise, pour disparaître complètement à 1300°C.

Ces extrêma pointus, dans la dépendance en concentration des isothermes de la résistivité et de la viscosité, indiquent une rétention des liaisons chimiques entre les composants lors de la transition de l'état solide à l'état liquide. La modification de la nature des liaisons, qui étaient surtout covalentes dans l'état solide et métalliques dans l'état liquide, est généralement accompagnée d'une modification de l'ordre à courte distance. La destruction des liaisons non métalliques à la fusion est confirmée par le signe de l'enthalpie de mélange (Hultgren et al 1973). Des expériences de diffraction sont évidemment plus riches d'informations sur la structure, mais celles de masse volumique le sont également. Cette dernière est une grandeur intégrale, sensible à la structure, qui dépend du nombre de coordination et de l'espace interionique, et qui de ce fait est directement liée à l'ordre à courte distance.

La masse volumique du composé AlSb diminue très légèrement ($4,180$ $g.cm^{-3}$) jusqu'à la température de fusion à laquelle elle fait un brusque saut à $4,700$ $g.cm^{-3}$, pour ensuite continuer à décroître lentement. On peut alors évaluer la viscosité dynamique juste au-dessus de la température de fusion : $\eta = \nu.d = 0,25.10^{-6} \times 4700 = 1,175\ 10^{-3}$ Pa.s = 1,175 cP. Cette valeur n'est pas excessive compte tenu de celles des corps purs qui sont de 1,13 cP pour Al et 1,30 cP pour Sb, 50°C au-dessus de leur point de fusion (Wilson 1965).

La forte dépendance en température de ces grandeurs lors de la transition solide-liquide du composé AlSb, suggère que des électrons sont délocalisés au moment de la fusion. Mais on ne peut que spéculer sur le processus exact de cette délocalisation, car le mécanisme des liaisons n'est pas aussi claire-

ment défini que dans des modèles précis comme celui des liaisons covale

Après cette courte étude bibliographique, nous pensons que tème Al-Sb mérite une attention particulière, si l'on veut comprendre l nisme des liaisons et en ce qui nous concerne, nous envisageons de pour les expériences sur les propriétés de transport électronique.

4.5.4. L'ALLIAGE Al-Cu

Nous avons mesuré le P T A du cuivre à l'aide de thermocoup WRe5-WRe26, plongeant directement dans le métal, puisqu'aucune pollutic à craindre. Le P T A du cuivre liquide a été mesuré de 1083°C à 1230°C, série de onze mesures, reportées figure 4.12, donne la formule empiriqu vante :

$$Q(Cu_{liq}) = (-6{,}5.10^{-3}.\ t + 23{,}45) \pm 0{,}45 \quad \mu VK^{-1}$$

Pour comparer avec nos résultats, nous disposons d'une seule valeur à l obtenue par extrapolation à partir des mesures du P T A du système Cu-S (Matsuura et Suzuki 1975). Afin de vérifier qu'aucune anomalie ne s'éta duite au cours de l'étalonnage des fils de WRe, nous avons mesuré aussi du cuivre solide, avec l'échantillon refroidi entre 980°C et 500°C. La linéaire empirique obtenue est :

$$Q(Cu_{sol}) = 5{,}424.10^{-3}.\ t + 1{,}567 \quad \mu VK^{-1}$$

On constate que les résultats coïncident exactement avec ceux de Marwat Cusak (1966), qui nous ont servi à étalonner le WRe. Ceci crédite la mé employée. Il faut noter la forte discontinuité du P T A du cuivre, à la sition solide-liquide, qui passe de 7 μVK^{-1} à 16,5 μVK^{-1}, ainsi que version de la pente.

Le P T A de l'alliage Al-Cu a été mesuré sur toute la gamme centration. Pour la moitié du diagramme de phase riche en cuivre, la te re de liquidus dépasse 1000°C, c'est pourquoi nous avons utilisé des th ples WRe5-WRe26 plongés directement dans le métal. Pour l'autre moitié gramme de phase ne dépassant pas 700°C, ce sont les thermocouples Cu-Ni tégés par des coupelles en graphite qui ont été utilisés . Le recoupeme

opéré parfaitement à la composition équiatomique. Nous avons représenté sur la figure 4.13 une isotherme du P T A en fonction de la concentration. A 1100°C il varie de -3 μVK^{-1} pour Al pur à + 16,5 μVK^{-1} pour Cu pur, en passant par un minimum de - 5 μVK^{-1} à la composition Al75-Cu25. Les résultats du P T A de l'alliage en fonction de la température sont estimés par une régression linéaire qui donne les formules empiriques suivantes (x = t/1000) :

Q(Al90-Cu10) = - 2,13 x - 0,76	± 0,20	VK^{-1}
Q(Al80-Cu20) = - 3,42 x - 0,93	± 0,20	VK^{-1}
Q(Al70-Cu30) = - 1,57 x - 3,04	± 0,30	VK^{-1}
Q(Al60-Cu40) = + 0,18 x - 3,53	± 0,25	VK^{-1}
Q(Al50-Cu50) = - 0,19 x - 2,30	± 0,20	VK^{-1}
Q(Al50-Cu50) = - 0,00 x - 2,46	± 0,25	VK^{-1}
Q(Al40-Cu60) = - 3,27 x + 4,40	± 0,30	VK^{-1}
Q(Al30-Cu70) = - 5,92 x + 13,07	± 0,35	VK^{-1}
Q(Al25-Cu75) = - 8,99 x + 19,84	± 0,35	VK^{-1}
Q(Al20-Cu80) = - 9,10 x + 23,98	± 0,38	VK^{-1}
Q(Al10-Cu90) = - 13,35 x + 30,45	± 0,40	VK^{-1}

4.6. LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU LANTHANE

Dans le passé, une activité expérimentale importante a eu lieu sur les alliages amorphes de métaux des terres rares et de métaux de transition (ou nobles), ou bien sur des alliages de métaux des terres rares lourds et de métaux normaux. Récemment, une attention a été réservée à l'étude des alliages amorphes de métaux des terres rares légers (lanthanides) et de métaux normaux comme Ce89-Al11 et La80-Al20 (Felsch et al 1980).

On peut se demander si l'eutectique profond que présente ces alliages est relié à l'existence d'interactions chimiques et à la formation des phases amorphes. Nous avons pensé qu'une étude des propriétés de transport électronique dans les alliages liquides correspondants pouvait être intéressante. L'étude est en cours. Actuellement nous avons mesuré le P T A du lanthane en utilisant une cellule "non étanche et conductrice", c'est-à-dire un creuset en alumine tapissée d'une feuille conductrice, en tantale, de dimensions connues. Cette technique ne s'impose pas, mais souhaitant étudier plus tard des alliages agressifs vis-à-vis des oxydes réfractaires, nous avons voulu mettre au point une technique de cellule conductrice, en tantale, en acier inoxydable ou en graphite.

La cellule remplie de métal liquide et soumise à un gradient de température se comporte comme deux générateurs montés en parallèle dont la fém aux bornes est :

$$E = \left(R_T . E_M + R_M . E_T \right) / \left(R_T + R_M \right) \qquad (4.6.1)$$

où R_M et R_T sont respectivement les résistances du métal liquide et du tantale. Une cellule conductrice, de conception différente (tube conducteur vertical) a déjà été réalisée par Ioannides et al (1974).

Compte tenu de la relation 4.6.1, dans laquelle on a remplacé E_M et E_T par les fém thermoélectriques (relation 4.1.2), l'expression de la différence de potentiel V_{13} aux bornes du circuit A - $\binom{M}{T}$ - A est :

$$V_{13} = \int_0^T Q_A . dT + \frac{1}{(R_T + R_M)} \left[R_T \int_T^{T+\Delta T} Q_T dT + R_M \int_T^{T+\Delta T} Q_M dT \right] + \int_{T+\Delta T}^{T_0} Q_A dT \qquad (4.6.2)$$

En effectuant un calcul analogue à celui qui nous a permis d'écrire la relation 4.1.8, nous aboutissons à l'expression du P T A du métal liquide :

$$Q_M = \frac{R_T + R_M}{R_T} . \left(\frac{1}{p-1} Q_{BA} + Q_A \right) - \frac{R_M}{R_T} Q_T \qquad (4.6.3)$$

Nous voyons qu'en plus de Q_A, Q_{BA} et p, nous devons disposer du P T A du tantale, de sa résistance R_T ainsi que de la résistance R_M du métal liquide. Si le P T A et la résistance du tantale peuvent être déterminés dans des manipulations préalables, il n'est pas question de mesurer celle du métal liquide. Par contre il est possible de mesurer la résistance équivalente de R_T et R_M en parallèle, par une méthode volt-ampèremétrique. On utilise les couples WRe5-WRe26 pour amener le courant I et prélever la différence de potentiel V. Cette fém V aux bornes du circuit, composé par deux générateurs parcourus par le courant I, a pour expression :

$$V = \frac{R_T E_M + R_M E_T + R_M R_T I}{(R_M + R_T)} \qquad (4.6.4)$$

Mais si le gradient thermique est faible, et il a tout lieu de l'être pour cette mesure, la contribution des fém thermoélectriques est négligeable. Les expressions de V et de R_M sont :

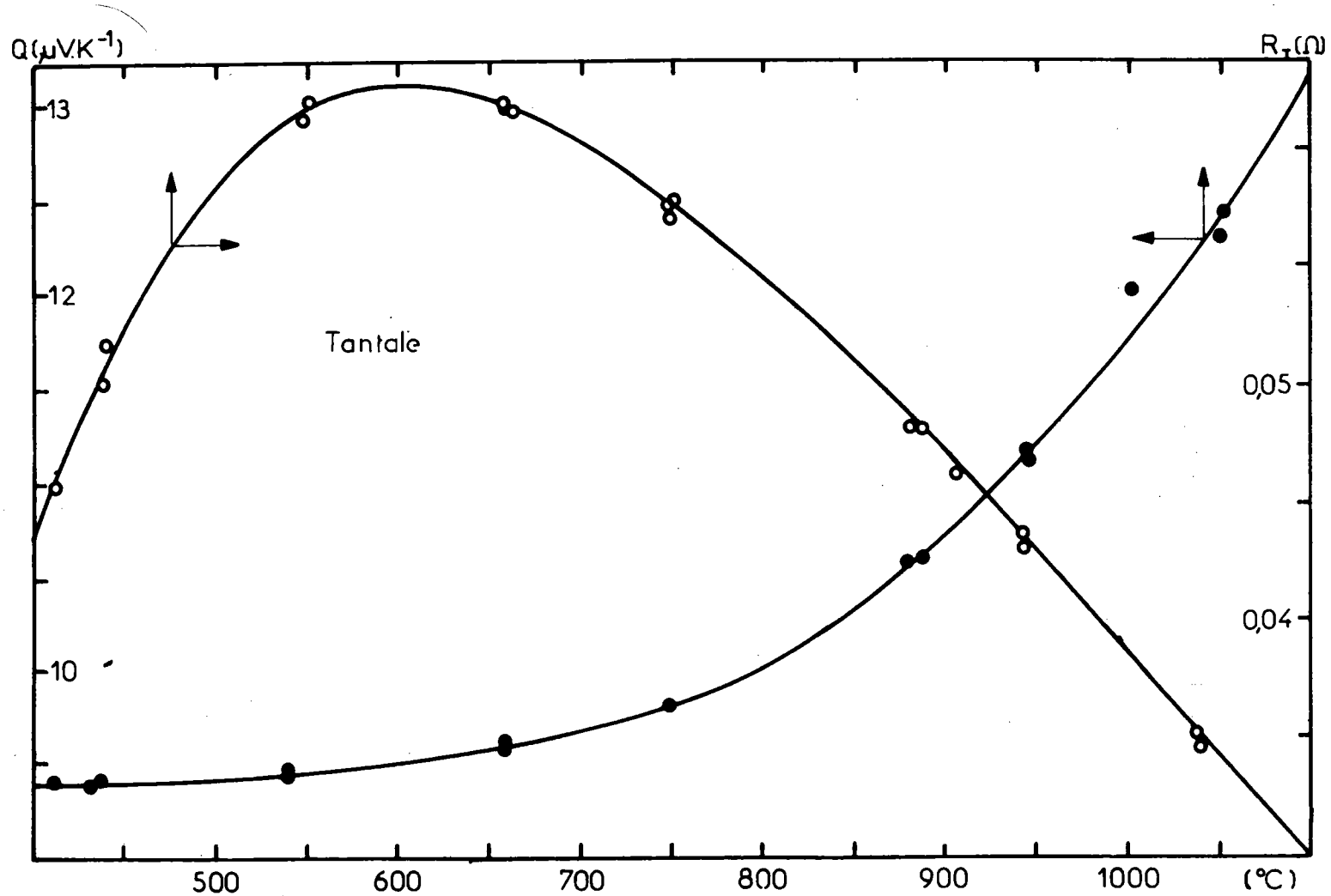


Fig. 4.14 : Pouvoir thermoélectrique absolu du tantale solide et variation de sa résistance en fonction de la température.

$$V \simeq \frac{R_T R_M}{R_M + R_T} I \qquad \text{et} \qquad R_M \simeq \frac{R_{eq} . R_T}{R_T - R_{eq}} \quad \text{avec } R_{eq} = \frac{V}{I}$$

Le P T A du métal liquide s'écrit finalement :

$$Q_M = \frac{1}{R_T - R_{eq}} \left[\left(\frac{1}{p-1} Q_{BA} + Q_A \right) . R_T - R_{eq} . Q_T \right] \tag{4.6.5}$$

L'incertitude, tirée de l'expression précédente, est :

$$\Delta Q_M = \left| \frac{Q_{BA}}{p-1} + Q_A - Q_T \right| . \left(\frac{R_{eq} . \Delta R_T + R_T . \Delta R_{eq}}{(R_T - R_{eq})^2} \right)$$
$$+ \frac{R_T}{R_T - R_{eq}} \left(\left| \frac{Q_{BA}}{(p-1)^2} \right| . \Delta p + \left| \frac{1}{p-1} \right| . \Delta Q_{BA} + \Delta Q_A + \frac{R_{eq}}{R_T} . \Delta Q_T \right) \tag{4.6.6}$$

Des expériences préliminaires nous ont permis de mesurer le P T A du tantale de 400°C à 1100°C, avec une incertitude de 0,25 μVK^{-1}, ainsi que la résistance R_T de la feuille dont les dimensions sont 150 x 27 x 0,05 mm^3. Ces deux grandeurs sont reportées sur la figure 4.14. La précision sur la résistance est de 1 %, de sorte que l'on peut estimer le P T A du lanthane avec la relation 4.6.6. A 1000°C par exemple, $Q_{BA} = 19 \pm 0,05\ \mu VK^{-1}$, $Q_A = 17 \pm 0,2\ \mu VK^{-1}$, $p = 5 \pm 0,02$, $R_T = 0,05 \pm 5.10^{-4}\ \Omega$, $Req = 0,0015 \pm 15.10^{-6}\ \Omega$ et $Q_T = 10 \pm 0,25\ \mu VK^{-1}$ donc $\Delta Q_M = 0,25\ \mu VK^{-1}$. Nous avons également donné une expression analytique du P T A du tantale valable dans l'état solide jusqu'à 1100°C, en effectuant un lissage polynomial :

$$Q(Ta) = -23,90 + 171,06.x - 281,49.x^2 + 196,39.x^3 - 51,95.x^4$$

avec x = t/1000.

Le P T A du lanthane liquide en fonction de la température, est tracé sur la figure 4.15 et les résultats sont en très bon accord avec ceux de Howe et Enderby (1973). L'expression empirique déduite de nos mesures, par régression

linéaire, est :

$$Q(La) = -11,77.10^{-3}.t + 3,55 \quad \mu VK^{-1}$$

La résistivité du lanthane a été mesurée par Guntherodt et al (1974) (140 $\mu\Omega$.cm à 970°C). Elle est du même ordre de grandeur que celle des métaux de transition, c'est pourquoi ces auteurs ont suggéré que son calcul et celui de son P T A pouvaient être faits sur la base du formalisme de la matrice t. Sans entrer dans les détails des calculs, rappelons que, conformément aux résultats de Evans et al (1971), pour calculer la résistivité on remplace dans la formule de Ziman (relation 1.22) le modèle de potentiel écranté par la matrice t. L'expression générale de cette dernière est :

$$t(E_F, q) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m(2mE_F)^{1/2}} \cdot \frac{N}{V} \sum_{\ell} (2\ell+1) \cdot \sin\eta_\ell \cdot \exp(i\eta_\ell) \cdot P_\ell(\cos\theta)$$

Sa construction n'est pas immédiate, puisqu'il faut calculer l'énergie de Fermi par rapport à une origine différente du fond de bande de conduction, ainsi que les déphasages η_ℓ (Mukhopadhyay et al 1973).

Waseda et al (1978) ont effectué les calculs de résistivité et du P T A pour une série de métaux des terres rares. On peut observer que, contrairement aux métaux de transition, les déphasages η_2 provenant des états 5d ne dominent pas au niveau de Fermi. Pour les métaux de transition, les grandes valeurs de résistivité résultent des fortes valeurs de η_2. D'ailleurs on utilise habituellement une expression approximative de la résistivité, dans laquelle ne figure que le terme η_2 (Evans et al 1971).

La valeur,du P T A du lanthane calculé par Waseda et al (1978), possède le signe correct mais elle est environ trois fois trop faible, malgré l'utilisation du facteur de structure expérimental. Par contre la résistivité (165 $\mu\Omega$.cm), ainsi que sa dépendance en température, sont en très bon accord avec l'expérience.

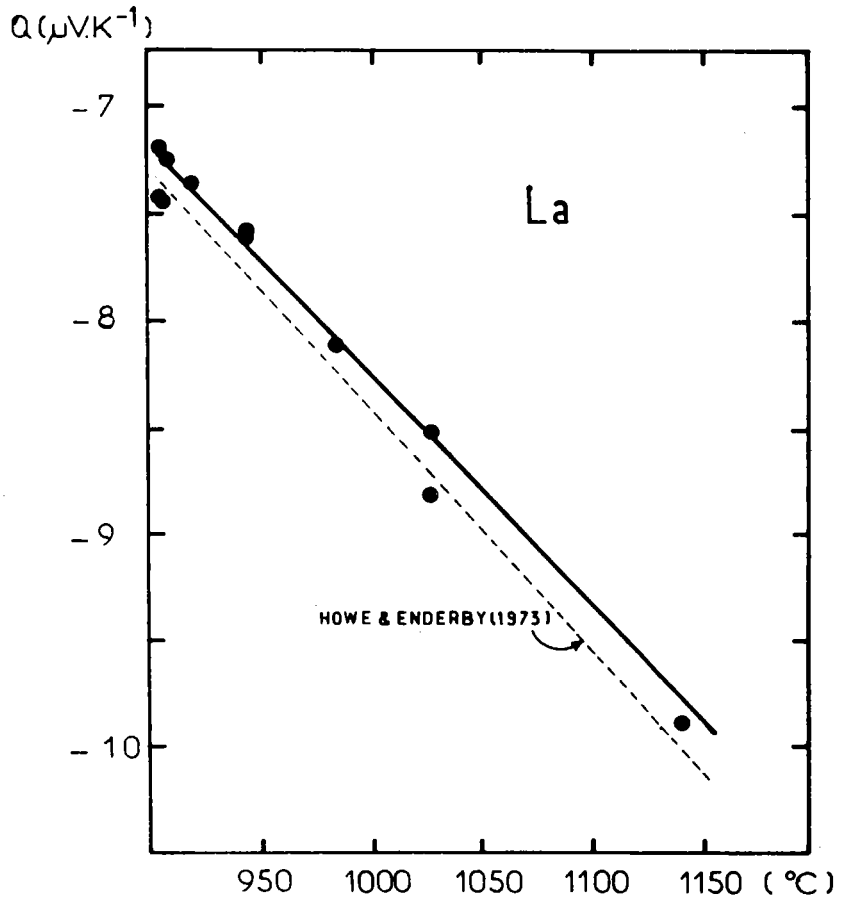


Fig. 4.15 : Pouvoir thermoélectrique absolu du lanthane.

I N T E R M E D E

LES POSTULATS FONDAMENTAUX

Il doit être permis à l'homme de considérer les conditions, non seulement de la connaissance scientifique, mais de sa vie propre. Or, s'il est, pour la vie humaine telle que nous l'observons et la concevons, un fondement nécessaire, c'est la croyance à la réalité et à la valeur de l'individualité.

Chacun de mes actes, la moindre de mes paroles ou de mes pensées signifie que j'attribue quelque réalité, quelque prix à mon existence individuelle, à sa conservation, à son rôle dans le monde.

De la valeur objective de ce jugement, je ne sais absolument rien ; je n'ai nul besoin qu'on me la démontre. Si par hasard j'y réfléchis, je trouve que cette opinion n'est sans doute que l'expression de mon instinct, de mes habitudes et de mes préjugés personnels ou ataviques. Conformément à ces préjugés, je me suggère de m'attribuer une tendance à persévérer dans mon être propre, de me croire capable de quelque chose, de considérer mes idées comme sérieuses, originales, utiles, de travailler à les répandre et à les faire adopter. Rien de tout cela ne tiendrait devant le moindre examen tant soit peu scientifique. Mais, sans ces illusions, je ne pourrais vivre, du moins vivre en homme ; et, grâce à ces mensonges, il m'arrive de soulager quelques misères, d'encourager quelques-uns de mes semblables à supporter ou à aimer l'existence, de l'aimer moi-même, et de chercher à en faire un usage passable.

Il en est de la vie sociale comme de la vie individuelle. Elle repose sur l'opinion, scientifiquement futile, que la famille, la société, la patrie, l'humanité sont des individus qui tendent à être et à subsister, et qu'il est possible et bien de travailler à maintenir et développer ces individus.

Si attachés que nous soyons à la science, nous concevons la légitimité et la dignité de l'art. Mais l'art prête aux choses des propriétés contradictoires avec celles qu'y constate la science. L'art découpe dans la réalité un objet quelconque, un arbre, un chaudron, une forme humaine, le ciel ou la mer, et dans cet être de fantaisie, il infuse une âme, une âme surnaturelle, fille du génie de l'artiste ; et par cette transfiguration il arrache au temps et à l'oubli cette forme contingente et instable à laquelle les lois de la nature n'accordaient qu'un simulacre d'existence momentanée.

La morale prétend qu'une chose est meilleure qu'une autre ; qu'il y a en nous des activités inférieures et des activités supérieures ; que nous pouvons à notre gré, exercer celles-ci ou celles-là ; que nous devons croire aux suggestions d'une faculté mal définie, irréductible d'ailleurs aux facultés purement scientifiques et qu'elle appelle la raison ; et que, en suivant ces conseils ou en obéissant à ces commandements, nous transformerons notre individualité naturelle en une personnalité idéale. Que valent toutes ces phrases si la science est seule juge ?

Il n'est pas jusqu'à la science elle-même qui, considérée, non dans les théorèmes que les écoliers apprennent par coeur, mais dans l'âme du savant, ne suppose une activité irréductible à l'activité scientifique. Pourquoi cultiver la science ? Pourquoi s'imposer tant de travaux, de jour en jour plus ardus? Est-ce que la science est nécessaire pour vivre, à supposer que la vie soit un bien, soit une réalité ? Est-ce sûrement une vie plus agréable, plus tranquille, plus conforme à notre goût naturel de bien-être et de moindre action, que la science nous procurera ? Ne serait-ce pas plutôt une vie plus haute, plus noble, plus difficile, riche de luttes, de sensations et d'ambitions nouvelles, amoureuse notamment de la science, c'est-à-dire de la recherche désintéressée, de la pure connaissance, du vrai ? Qu'est-ce que les joies intenses et supérieures de l'initiation à la recherche, de la découverte principalement, sinon le triomphe d'un esprit qui réussit à pénétrer des secrets en apparence indéchiffrables, et qui jouit de son labeur victorieux, à la manière de l'artiste ? Qui peut mettre à la science son prix, sinon la libre décision d'un esprit qui, dominant l'esprit scientifique lui-même croit à un idéal esthétique et moral ?

Ainsi, quelque manifestation de la vie que l'on considère, du moment qu'il s'agit de la vie humaine, consciente et intelligente, et non pas seulement d'une vie purement instinctive et s'ignorant elle-même, on la voit impliquer d'autres postulats que ceux qui président aux sciences. D'une manière générale, tandis que le postulat de la science est cette proposition : tout se passe comme si tous les phénomènes n'étaient que la répétition d'un phénomène unique, le postulat de la vie peut être ainsi énoncé : agir comme si, parmi l'infinité de combinaisons, toutes égales entre elles au point de vue scientifique, que produit ou peut produire la nature, quelques-unes possédaient une valeur singulière, et pouvaient acquérir une tendance propre à être et à subsister.

Emile BOUTROUX, Science et Religion
Flammarion, éd.

CHAPITRE 5

CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DE L'ALLIAGE Al-Sn

5.1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons constaté tout au long de ce travail, la théorie du modèle de potentiel explique avec succès les propriétés structurales et les propriétés de transport électronique des métaux purs normaux. Par contre le calcul des propriétés thermodynamiques, réalisé avec un modèle de potentiel non local, est beaucoup plus difficile et ne donne pas toujours de bons résultats (Shaw 1969a, Pynn 1972). Avec un modèle local, le calcul est plus aisé tant pour le corps pur (Jones 1971, Stroud et Ashcroft 1972) que pour les alliages binaires alcalins (Stroud 1973a, 1973b, Umar et al 1974, Singh 1981, 1980, Mishra et al 1982). Singh et Choudhary (1981) l'ont également appliqué à une classe de métaux et alliages divalents et trivalents et les résultats paraissent satisfaisants. D'autres essais ont été faits par des méthodes différentes (Shimoji 1977), mais elles semblent actuellement supplantées par la méthode des modèles de potentiel que nous allons exposer par la suite. Une approche par la théorie des pseudopotentiels (Hafner 1977) donne aussi de bons résultats pour les propriétés thermodynamiques des alliages binaires.

Si l'on veut savoir comment les interactions entre les constituants prennent part à la formation des phases cristallines ou amorphes, il est bon d'étudier les propriétés thermodynamiques des alliages liquides correspondants. Ces grandeurs peuvent être également utiles si l'on s'intéresse à l'aspect électrochimique, comme par exemple la force électromotrice entre électrodes dans les batteries à haute température etc... Cependant, la première question qui se pose dans ce genre de théorie est la suivante : comment calculer avec suffisamment d'exactitude l'énergie libre de l'alliage binaire métallique ? Lorsque celle-ci est connue, il est facile ensuite d'accéder aux autres grandeurs thermodynamiques.

Avec un modèle de potentiel local, le formalisme qui est bien établi repose sur deux aspects de la théorie des métaux liquides : la théorie électronique pour traiter le gaz d'électrons et le modèle des sphères dures pour représenter les ions. Mais c'est la méthode variationnelle, avec l'utilisation de l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov, qui lie l'énergie du système réel, calculée par la méthode des perturbations électroniques, à celle du système de référence de sphères dures décrit par l'approximation de Percus-Yevick. Dans l'alliage binaire, le système de référence est un mélange de sphères dures, de deux diamètres différents, qui devront être choisis pour minimiser l'énergie libre. En toute rigueur on devrait utiliser les résultats exacts des sphères dures, mais les seules formes analytiques dont on dispose sont relatives à l'approximation de Percus-Yevick. Il faut encore signaler que dans l'étude des métaux purs alcalins, le modèle des sphères dures peut être avantageusement remplacé par le modèle du plasma à un constituant (O C P) (Mon et al 1981), mais cette méthode n'a pas encore été généralisée à l'alliage.

Après avoir exposé le formalisme, pour le corps pur et pour l'alliage, nous montrerons comment à partir de l'énergie libre et des deux diamètres de sphères dures on peut calculer d'autres grandeurs macroscopiques. Nous essaierons de voir s'il existe une relation entre la variation des diamètres de sphères dures et le transfert de charge entre les ions. Nous pourrons aussi comparer avec l'expérience, l'énergie, l'entropie et la résistivité des corps purs, les grandeurs de mélange telles que l'enthalpie et l'entropie de mélange ainsi que la résistivité et le pouvoir thermoélectrique de l'alliage. Nous discuterons l'importance du choix des rayons de coeur, en tant que paramètres du modèle de potentiel de Ashcroft, et nous montrerons comment il est possible de tenir compte de leur dépendance en énergie lorsque l'on connaît le P T A des corps purs. Enfin nous verrons comment obtenir l'enthalpie de mélange avec une bonne précision, en introduisant un potentiel répulsif du type Born-Mayer entre deux ions de nature différente.

5.2. CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE PAR LA METHODE VARIATIONNELLE.

Les métaux simples peuvent être considérés comme un mélange d'ions et d'électrons, et l'interaction entre un électron libre et un ion peut être décrite par un faible potentiel. Contrairement à un fluide de particules neutres, l'énergie totale (1.1.) de ce système est dominée par des forces à longues distances et par d'autres termes dépendant uniquement du volume. Les ions étant des

particules classiques, à l'inverse des électrons, leur moment et leur position commutent, donc l'énergie cinétique $3k_BT/2$ peut être traitée séparément. Grâce à ces considérations, l'énergie libre de Helmholtz par ion est donc :

$$F = u(n_0) + \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} u(\tilde{R}_{\alpha\beta}, n_0) + \frac{3}{2} k_B T - TS_{ion} \qquad (5.2.1)$$

où S_{ion} est l'entropie configurationnelle ionique. Pour des raisons pratiques, écrivons le terme d'énergie qui dépend de la structure dans l'espace des moments au moyen des relations classiques suivantes :

$$u(\tilde{R}_{\alpha\beta}, n_0) = \frac{1}{V} \sum_q u(\tilde{q}) . \exp(i \tilde{q} \tilde{R}_{\alpha\beta})$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\alpha,\beta} \exp(i\tilde{q}\tilde{R}_{\alpha\beta}) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha \neq \beta} \exp(i\tilde{q}\tilde{R}_{\alpha\beta}) + 1 \qquad (5.2.2)$$

La seconde relation est liée à la définition du facteur de structure des liquides et elle mérite une attention particulière. Le facteur de structure peut être exprimé par les expressions B.5.4 ou A.5.11, mais dans les expériences de diffraction, il est défini plus généralement par le rapport de l'intensité diffractée à l'intensité incidente (Shimoji 1977), c'est-à-dire :

$$a(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha,\beta} \exp(i\tilde{q}\tilde{R}_{\alpha\beta}) \right\rangle - N.\delta_{q,0} = 1 + \rho \int \left[g(R) - 1 \right] . \exp(i\tilde{q}\tilde{R}) . d\tilde{R} \qquad (5.2.3)$$

Nous voyons que la diffusion en avant, pour q = 0, n'y est pas incluse car elle ne contribue généralement pas aux propriétés physiques mesurées. D'après ces considérations, l'énergie libre de Helmholtz s'écrit alors :

$$F = u(n_0) + \frac{1}{2V} \sum_q u(q) . \left[a(q) - 1 + N.\delta_{q,0} \right] + \frac{3}{2} k_B T - T.S_{ion} \qquad (5.2.4)$$

Pour déterminer F de l'alliage ou du corps pur, la difficulté réside dans le calcul de l'entropie ionique S_{ion} et du facteur de structure a(q). C'est la méthode variationnelle basée sur une exploitation de l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov qui est toute désignée pour résoudre ce problème.

B.U. METZ

Supposons que nous ayons un liquide, appelé système réel, d'énergie potentielle U et d'énergie libre NF. Considérons comme système de référence un autre système, à la même densité, dans lequel l'énergie potentielle est U^0 et l'énergie libre NF^0. L'inégalité de Gibbs-Bogoliubov (A.7.14) s'écrit :

$$NF \leqslant NF^0 + \langle U - U^0 \rangle_{U^0} \tag{5.2.5}$$

On peut changer évidemment les appellations de "système réel" et "système de référence" de manière à avoir :

$$NF^0 \leqslant NF + \langle U^0 - U \rangle_U$$

$$\text{ou} \qquad NF^0 + \langle U - U^0 \rangle_U \leqslant NF \leqslant NF^0 + \langle U - U^0 \rangle_{U^0} \tag{5.2.6}$$

Ceci est un résultat puissant qui permet de calculer l'énergie libre d'un système réel avec d'autant plus de précision que le système de référence se rapproche du système réel. Utilisant le fait que le facteur de structure d'un métal liquide présente une similitude avec celui d'un ensemble de sphères dures, nous choisissons comme système de référence le fluide de sphères dures à la même densité que le système réel. D'autre part, si les énergies potentielles U et U^{HS} peuvent être écrites en termes d'interactions de paires, seules les fonctions de distribution de paire sont impliquées dans le calcul de la valeur moyenne. Dans un fluide de sphères dures nous avons $g^{HS}(R) = 0$ si $R < \sigma$, donc conformément à la relation A.7.10 nous pouvons écrire :

$$\langle U - U^{HS} \rangle_{U^{HS}} = \frac{\rho}{2} N \int_{\sigma}^{\infty} g^{HS}(R) . u(R) . 4\pi R^2 dR \tag{5.2.7}$$

Il est clair qu'on peut laisser uniquement l'interaction effective u(R) sous le signe somme, puisque $u^{HS} = 0$ quand $R > \sigma$. L'énergie libre du système réel est donc :

$$F \leqslant F^{HS} + \frac{\rho}{2} \int g^{HS}(R) . u(R) . d\tilde{R}$$

En passant dans l'espace des moments au moyen des relations 5.2.2 et 5.2.3 on trouve :

$$F \leqslant F^{HS} + \frac{1}{2V} \sum_q u(q).\left[a^{HS}(\eta, q) - 1 + N.\delta_{q,0}\right] \qquad (5.2.8)$$

Il s'ensuit que l'énergie libre du système réel, qui est celle du métal liquide, peut être calculée par la relation :

$$F \leqslant u(n_0) + \frac{3}{2} k_B T - T\frac{S^{HS}}{N}(\eta) + \frac{1}{2V} \sum_q u(q).\left[a^{HS}(\eta, q) - 1 + N.\delta_{q,0}\right] \qquad (5.2.9)$$

$S^{HS}(\eta)$ est l'entropie du fluide de sphères dures calculée avec le paramètre de remplissage η qui est obtenu par minimalisation de l'énergie libre. $u(n_0)$ est la somme des énergies indépendantes de la structure.

Un résultat analogue peut être généralisé à l'alliage binaire, mais un tel calcul, qui doit être opéré à chaque concentration, nécessite alors une minimalisation de l'énergie libre par rapport aux deux paramètres η_1 et η_2.

5.3. CALCUL DE L'ENERGIE INTERNE D'UN METAL PUR

Nous devons tout d'abord calculer la partie de l'énergie interne incluant toutes les catégories d'interactions entre électrons et ions, c'est-à-dire la somme du premier et du deuxième terme de l'inégalité 5.2.9 (Hasegawa et Watabe 1972). Ce calcul s'effectue de la manière indiquée par Harrison (paragraphe 7 de l'annexe B) en faisant la somme de l'énergie directe E_d (B.7.1) et de l'énergie électronique E_{el} (B.7.2) et en retranchant l'interaction électron-électron E_{ee} (B.7.3) qui a été comptée deux fois.

Appelons E_{eg} le premier terme de l'énergie électronique E_{el}(B.7.2) augmentée des énergies d'échange et corrélation des électrons libres, dont les expressions sont classiques :

$$E_{eg} = \frac{1}{N} \sum_{k_s k_s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E^{xc} = \frac{Z}{2}\left[\frac{2{,}21}{r_s^2} - \frac{0{,}916}{r_s} - \left(0{,}115 - 0{,}031 \ln r_s\right)\right] \qquad (5.3.1)$$

Cette quantité est exprimée en u.a. d'énergie par ion à condition de prendre r_s

en u.a. ; $(4\pi/3)\, r_s^3 = V/ZN$. Umar et al (1974) suggèrent d'inclure dans E_{eg} un terme qui prend en compte l'effet de dégénerescence du gaz d'électrons libres $\left[- Z\, (\pi\, k_B/k_F)^2\, T^2/2 \right]$ avec $k_B = 3{,}167.10^{-6}$ u.a.K^{-1}. Dans bien des cas il peut être ignoré, mais à haute température il doit avoir un effet significatif.

Appelons E_M l'énergie de Madelung : c'est la somme des composantes de Fourier de l'interaction directe E_d (B.7.1) à l'exclusion du terme d'ordre zéro :

$$E_M = \frac{1}{2N} \sum_q{}' \frac{4\pi Z^2 e^2}{V.q^2} \sum_{\alpha\neq\beta} \exp\left(i\tilde{q}\tilde{R}_{\alpha\beta}\right) = \frac{1}{2V} \sum_q{}' \frac{4\pi Z^2 e^2}{q^2} \left[a(q) - 1 \right] \qquad (5.3.2)$$

On a utilisé la relation 5.2.3 pour écrire la dernière égalité, mais $\delta_{q,0}$ n'a plus de raison d'être puisque le terme q = 0 est exclu de la somme. En transformant la somme discrète en intégrale on obtient :

$$E_M = \frac{Z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty dq \left[a(q) - 1 \right] \qquad (5.3.3)$$

Jones (1971) a montré que l'énergie de Madelung pour un fluide de sphères dures pouvait s'écrire sous forme analytique, compte tenu de l'approximation de Percus-Yevick :

$$E_M = - \frac{Z^2 e^2}{\pi} \cdot 2\pi^2 \frac{N}{V} \sigma^2 \cdot \left(0{,}5 - 0{,}1\,\eta + 0{,}05\,\eta^2 \right) \Big/ \left(1 + 2\eta \right) . \qquad (5.3.4)$$

Le diamètre des sphères dures σ est lié au paramètre de remplissage η .

Appelons E_{bs} l'énergie de structure de bande (B.7.6). C'est la somme des composantes de Fourier, due au troisième terme de l'énergie électronique (B.7.2), diminuée de l'interaction électron-électron (B.7.3), à l'exclusion des termes d'ordre zéro.

$$E_{bs} = \sum_q{}' \left| S(q) \right|^2 . F(q)$$

On peut encore écrire cette expression au moyen du facteur de structure des liquides (5.2.3) et de la caractéristique énergie-vecteur de transfert normalisée (B.7.7) :

$$E_{bs} = \frac{1}{N} \sum_q{}' \, a(q) \cdot \left[- \frac{4\pi Z e^2}{q^2} \cdot \frac{V}{N} \right] \cdot \frac{Z}{2} \cdot F_N(q) \tag{5.3.5}$$

Dans l'hypothèse d'un modèle de potentiel local, la caractéristique énergie-vecteur de transfert normalisée se simplifie conformément à la relation 3.3.2 :

$$F_N(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi Z e^2} \cdot \frac{V}{N} \right)^2 \cdot \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_H} \right] \cdot w_0^2 \tag{5.3.6}$$

où $w_0 = v(q) + f(q)$ est le facteur de forme local non écranté. L'énergie de structure de bande devient :

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_q{}' \, a(q) \cdot \frac{q^2}{4\pi e^2} \frac{V}{N} \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_H} - 1 \right] w_0^2 \tag{5.3.7}$$

Nous devons également inclure les effets d'échange et corrélation dans l'écrantage. Pour cela on peut montrer par un calcul direct, à partir de la relation B.7.6, que l'énergie de structure de bande est modifiée par la fonction G(q) (B.9.8) et par la fonction diélectrique $\varepsilon(q)$ (B.9.7) de la façon suivante :

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_q{}' \, a(q) \, \frac{q^2}{4\pi e^2} \frac{V}{N} \cdot \frac{1}{(1-G)} \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right] w_0^2 \tag{5.3.8}$$

Cette expression peut encore s'écrire sous forme compacte, au moyen d'une nouvelle fonction diélectrique $\varepsilon_p(q)$:

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_q{}' \, a(q) \, \frac{q^2}{4\pi e^2} \frac{V}{N} \left[\frac{1}{\varepsilon_p} - 1 \right] w_0^2 \tag{5.3.9}$$

avec $\varepsilon_p(q) = 1 - (4\pi e^2 X(q) / q^2) \cdot \left[1 + 4\pi e^2 X(q) . G(q) / q^2 \right]^{-1}$ (5.3.10)

La fonction X(q) est définie par les relations B.9.3 et B.6.16. Après avoir transformé la somme discrète sur q en intégrale, nous obtenons finalement pour l'énergie de structure de bande d'un métal pur :

$$E_{bs} = \frac{1}{16\pi^3 e^2} \left(\frac{V}{N} \right)^2 \int_0^\infty dq \cdot q^4 \cdot w_0^2 \cdot a(q) \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_p} - 1 \right] \tag{5.3.11}$$

Il reste encore à combiner le second terme de l'énergie électronique (B.7.2) avec les composantes de Fourier d'ordre zéro qui ont été omises dans le calcul de l'énergie de Madelung et dans l'énergie de structure de bande. Elles sont infinies et doivent être compensées par la composante d'ordre zéro ignorée dans le calcul de E_{eg}. Conformément à la méthode préconisée dans le cas d'un modèle de potentiel local (Harrison 1966 p 54, Stroud et Ashcroft 1972), la somme de tous ces termes constitue l'énergie de Hartree :

$$E_H = Z \frac{N}{V} . \lim_{q \to 0} \left[w_0 . \frac{V}{N} + \frac{4\pi Z e^2}{q^2} \right] \qquad (5.3.12)$$

L'énergie interne d'un métal liquide pur, par ion, se réduit donc à :

$$E_{eg} + E_M + E_{bs} + E_H$$

5.4. CALCUL DE L'ENERGIE INTERNE DE L'ALLIAGE BINAIRE

Dans la cas de l'alliage métallique binaire, les quatre termes d'énergie calculés précédemment doivent être généralisés de la manière suivante (Stroud 1973b, Umar et al 1974). Considérons un mélange de $N_1 = C_1 N$ atomes de type 1 et $N_2 = C_2 N$ atomes de type 2. Si les valences respectives sont Z_1 et Z_2, la valence moyenne de l'alliage est $\bar{Z} = C_1 Z_1 + C_2 Z_2$. En outre si la masse volumique d_{12} de l'alliage est connue, la densité particulaire ionique est:

$$\rho = \frac{N}{\bar{V}} = \frac{\mathcal{N} . d_{12}}{C_1 . Mat_1 + C_2 . Mat_2} \qquad (5.4.1)$$

Si la masse volumique de l'alliage est inconnue, on peut toujours utiliser la loi de Végard postulant que le volume d'excès de l'alliage est nul pour toute concentration :

$$\rho = \frac{N}{\bar{V}} = \frac{\mathcal{N} d_1 d_2}{C_1 . Mat_1 . d_2 + C_2 . Mat_2 . d_1} \qquad (5.4.2)$$

Le vecteur d'onde k_F au niveau de Fermi, ainsi que le rayon r_s sont donnés par les formules classiques :

$$k_F^3 = 3\pi^2 \bar{Z} \cdot \frac{N}{V} \qquad \text{et} \qquad (r_s \cdot k_F)^3 = 9\pi/4$$

En termes de ces paramètres, les différentes contributions de l'énergie du gaz d'électrons libres sont :

$$E_{eg} = \frac{\bar{Z}}{2}\left[\frac{2{,}21}{r_s^2} - \frac{0{,}916}{r_s} - \left(0{,}115 - 0{,}031 \ln r_s\right)\right] \qquad (5.4.3)$$

Le terme correctif de Umar et al (1974) peut également être introduit dans cette expression.

Pour calculer l'énergie de structure de bande, nous devons tout d'abord écrire le potentiel écranté total comme une somme de modèles de potentiels écrantés relatifs aux deux sortes d'ions :

$$W(\tilde{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_1} w_1(\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha) + \sum_{\beta=1}^{N_2} w_2(\tilde{r} - \tilde{R}_\beta) \qquad (5.4.4)$$

Les facteurs de forme de chaque espèce d'ions étant définis par la relation B.5.3, nous pouvons opérer la factorisation des éléments de matrice :

$$\left|\langle k+q | W(r) | k \rangle\right|^2 = \frac{1}{V^2}\left| \int \exp\left(-i(\tilde{k}+\tilde{q})\tilde{r}\right) \cdot \right.$$

$$\left. \left[\sum_\alpha w_1(\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha) + \sum_\beta w_2(\tilde{r} - \tilde{R}_\beta)\right] \cdot \exp(i\tilde{k}\tilde{r}) \cdot d\tilde{r} \right|^2$$

A l'aide de B.5.2 cette expression devient :

$$\frac{1}{N^2}\left|\sum_\alpha e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\alpha} \cdot w_1(\tilde{k},q) + \sum_\beta e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\beta} \cdot w_2(\tilde{k},q)\right|^2 =$$

$$= \frac{1}{N^2}\left[\left(\sum_\alpha e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\alpha}\right)^2 . w_1^2(\tilde{k},q) + \left(\sum_\beta e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\beta}\right)^2 . w_2^2(\tilde{k},q)\right.$$

$$\left. + 2\sum_\alpha\sum_\beta e^{-i\tilde{q}(\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta)} . w_1(\tilde{k},q) . w_2(\tilde{k},q)\right] \qquad (5.4.5)$$

Introduisons les facteurs de structure partiels de Ashcroft et Langreth (1967a), qui sont la généralisation de la première identité de 5.2.3 :

$$a_{21}^{AL}(q) = a_{12}^{AL}(q) = \left(\frac{1}{N_1 N_2}\right)^{1/2}\left\langle \sum_\alpha\sum_\beta e^{-i\tilde{q}(\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta)}\right\rangle - (N_1 N_2)^{1/2} . \delta_{q,0}$$

$$a_{11}^{AL}(q) = \frac{1}{N_1}\left\langle \left|\sum_\alpha e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\alpha}\right|^2\right\rangle - N_1 . \delta_{q,0} \qquad (5.4.6)$$

$a^{AL}{}_{22}(q)$ est obtenu en remplaçant N_1 et α respectivement par N_2 et β dans l'expression de $a^{AL}{}_{11}(q)$. Le carré des éléments de matrice qui se trouve dans l'énergie de structure de bande de l'alliage est :

$$\left|\langle k+q|W(r)|k\rangle\right|^2 = \frac{1}{N}\left[C_1 . a_{11}^{AL} . w_1^2 + C_2 . a_{22}^{AL} . w_2^2 + 2(C_1 C_2)^{1/2} a_{12}^{AL} . w_1 . w_2\right] \qquad (5.4.7)$$

Si l'on fait apparaître les facteurs de forme non écrantés (1.14) de chaque ion, par analogie au corps pur, l'énergie de structure de bande par ion, de l'alliage binaire, s'écrit :

$$E_{bs} = \frac{1}{16\pi^3 e^2}\left(\frac{\bar{V}}{N}\right)^2 \int_0^\infty dq . q^4 . \left[C_1 . a_{11}^{AL} . w_{01}^2 + C_2 . a_{22}^{AL} . w_{02}^2\right.$$

$$\left. + 2(C_1 C_2)^{1/2} . a_{12}^{AL} . w_{01} . w_{02}\right] . \left[\frac{1}{\varepsilon_p} - 1\right] \qquad (5.4.8)$$

Avec les facteurs de structure de Ashcroft-Langreth, l'énergie de Madelung de l'alliage binaire est fournie par la relation suivante (Stroud et Ashcroft 1971) :

$$E_M = \frac{1}{2V} \sum_q{}' \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{n,p} Z_n Z_p (C_n C_p)^{1/2} \left[a^{AL}_{np} - \delta_{n,p} \right] \qquad (n = p = 1,2)$$

$$E_M = \frac{1}{2V} \sum_q{}' \frac{4\pi e^2}{q^2} \left[C_1 . (a^{AL}_{11} - 1) . Z_1^2 + C_2 . (a^{AL}_{22} - 1) . Z_2^2 + 2 (C_1 C_2)^{1/2} Z_1 Z_2 a^{AL}_{12} \right] \tag{5.4.9}$$

En transformant la somme discrète sur q en intégrale, l'énergie de Madelung, par ion, de l'alliage binaire est :

$$E_M = \frac{e^2}{\pi} \int_0^\infty dq . \left[C_1 . (a^{AL}_{11} - 1) . Z_1^2 + C_2 . (a^{AL}_{22} - 1) . Z_2^2 + 2 (C_1 C_2)^{1/2} Z_1 Z_2 a^{AL}_{12} \right] \tag{5.4.10}$$

Il ne reste plus qu'à écrire l'énergie de Hartree pour l'alliage. En généralisant celle du corps pur nous obtenons :

$$E_H = \bar{Z} \frac{N}{\bar{V}} \lim_{q \to 0} \left[(C_1 . w_{01} + C_2 . w_{02}) . \frac{\bar{V}}{N} + \frac{4\pi \bar{Z} e^2}{q^2} \right] \tag{5.4.11}$$

Les facteurs de structure de Ashcroft-Langreth ne sont pas uniques. Leur définition 5.4.6 conduit à la relation :

$$a^{AL}_{np}(q) = \delta_{n,p} + (C_n C_p)^{1/2} \rho \int \left[g_{np}(R) - 1 \right] . \exp(i \tilde{q} \tilde{R}) . d\tilde{R} \tag{5.4.12}$$

Faber et Ziman (1965) ont défini d'autres facteurs de structure en généralisant la seconde identité de 5.2.3 :

$$a^{FZ}_{np}(q) = 1 + \rho \int \left[g_{np}(R) - 1 \right] . \exp(i \tilde{q} \tilde{R}) . d\tilde{R} \tag{5.4.13}$$

Cette normalisation différente donne aux facteurs de structure de Faber-Ziman l'avantage d'être des quantités mutuellement comparables. Ils sont indépendants de la concentration, et pour l'alliage de substitution, dans lequel un atome

de soluté peut remplacer un atome de solvant sans modifier la position des voisins, le résultat est particulièrement simple puisque les trois facteurs de structure sont identiques.

En comparant les définitions 5.4.12 et 5.4.13 des facteurs de structure de Ashcroft-Langreth et de Faber-Ziman, nous arrivons aux relations de passage des uns aux autres :

$$C_1\, a^{FZ}_{11} = a^{AL}_{11} - C_2$$

$$C_2\, a^{FZ}_{22} = a^{AL}_{22} - C_1$$

$$(C_1 C_2)^{1/2} \cdot \left(a^{FZ}_{12} - 1\right) = a^{AL}_{12} \qquad (5.4.14)$$

On peut évidemment écrire l'énergie de Madelung et l'énergie de structure de bande de l'alliage binaire au moyen des facteurs de structure de Faber-Ziman. L'énergie de Madelung (5.4.9) devient :

$$E_M = \sum_{n,p} e^2\, C_n C_p\, Z_n Z_p\, I_{np} \quad ; \quad I_{np} = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dq \left[a^{FZ}_{np} - 1\right]$$

Suivant la méthode de Jones (1971) et compte tenu des résultats de Lebowitz (1964) sur les mélanges de deux types de sphères dures de diamètre différent, Umar et al (1974) ont obtenu des expressions analytiques pour les intégrales I_{np}.

$$I_{11} = \frac{\pi\rho}{1+2\eta}\left[-\sigma_1^2 + \frac{1}{5}\left(1-\frac{\eta}{2}\right)\left(\eta_1\sigma_1^2 + \eta_2\sigma_2^2\right) + \eta_2\sigma_1(\sigma_2-\sigma_1) + \frac{1}{2}\eta_1\eta_2(\sigma_2-\sigma_1)^2\right]$$

$$I_{12} = I_{21} = \frac{\pi\rho}{1+2\eta}\left[-\frac{1}{4}(\sigma_1+\sigma_2)^2 + \frac{1}{5}\left(1-\frac{\eta}{2}\right)\left(\eta_1\sigma_1^2 + \eta_2\sigma_2^2\right)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\left(\eta_2\sigma_1 - \eta_1\sigma_2\right)(\sigma_2-\sigma_1) + \frac{1}{2}\eta_1\eta_2(\sigma_2-\sigma_1)^2\right] \qquad (5.4.15)$$

I_{22} est obtenu en changeant η_1 et σ_1 par η_2 et σ_2 dans l'expression de I_{11}. σ_1 et σ_2 sont les diamètres des sphères dures des deux espèces, ρ est la densité particulaire définie par 5.4.1 ou 5.4.2 et η est le paramètre de remplissage de l'alliage lié aux paramètres de remplissage partiels η_1 et η_2 par la relation :

$$\eta = C_1 . \eta_1 + C_2 . \eta_2 \qquad \text{avec} \quad \eta_1 = \frac{\pi}{6} \rho \sigma_1^3 \quad \text{et} \quad \eta_2 = \frac{\pi}{6} \rho \sigma_2^3$$

Cette évaluation exacte de l'énergie de Madelung présente un intérêt évident puisqu'elle permet de réduire le temps de calcul.

L'énergie de structure de bande s'écrit aussi au moyen des facteurs de structure de Faber-Ziman comme dans Umar et al (1974) :

$$E_{bs} = \frac{1}{16 \pi^3 e^2} \left(\frac{\bar{V}}{N}\right)^2 \int_0^\infty dq . q^4 . \Big[C_1^2 . a_{11}^{Fz} . w_{01}^2 + C_2^2 . a_{22}^{Fz} . w_{02}^2 + 2 C_1 C_2 . a_{12}^{Fz} . w_{01} . w_{02} + C_1 C_2 . (w_{01} - w_{02})^2 \Big] . \left[\frac{1}{\varepsilon_p} - 1\right] \tag{5.4.16}$$

Notons cependant que ces auteurs ont corrigé l'énergie E_{bs} par un terme $(- \bar{Z} \gamma_2 T^2/2)$ dans lequel γ_2 provient de la dépendance en température de la fonction diélectrique (Silbert et al 1975) :

$$\gamma_2 = \frac{k_B^2}{3 k_F e^2 \pi^2 \bar{Z}} . \left(\frac{\bar{V}}{N}\right)^2 \int_0^\infty dq . \frac{q^2}{q^2 - 4k_F^2} . \left(- \frac{\pi^2}{k_F} X(q)\right) . \Big[C_1^2 . a_{11}^{Fz} . w_1^2 + C_2^2 . a_{22}^{Fz} . w_2^2 + 2 C_1 C_2 . a_{12}^{Fz} . w_1 . w_2 + C_1 C_2 (w_1 - w_2)^2 \Big] \tag{5.4.17}$$

w_1 et w_2 sont les facteurs de forme écrantés (1.14) et X(q) est la fonction réponse électronique définie par les relations B.9.3 et B.6.16.

Bhatia et Thornton (1970) ont montré que pour un alliage binaire la fonction de diffusion peut être exprimée en termes de trois autres facteurs de

structure : $S_{NN}(q)$, $S_{CC}(q)$ et $S_{NC}(q)$. Ces facteurs de structure sont construits avec les transformées de Fourier de la densité particulaire locale et de la concentration locale. Leur particularité est que dans la limite des faibles vecteurs de transfert, $S_{NN}(0)$ et $S_{CC}(0)$ représentent respectivement la fluctuation quadratique moyenne du nombre de particules et la fluctuation de concentration ; $S_{NC}(0)$ est la corrélation entre ces deux fluctuations (Bhatia et Ratti 1976) :

$$S_{cc}(0) = N \langle \Delta c^2 \rangle = N k_B T \cdot \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_i^2} \right)_{T,p,N} \right]^{-1}$$

$$S_{NN}(0) = \langle \Delta N^2 \rangle / N = \rho k_B T \chi_T + \left[(v_i - v_j)/v \right]^2 S_{cc}(0) \qquad (5.4.18)$$

$$S_{NC}(0) = \langle \Delta N . \Delta C \rangle = -(v_i - v_j) . S_{cc}(0) / v$$

G est l'énergie libre de Gibbs et C_i est la concentration de l'espèce i. v_i et v_j sont les volumes molaires partiels des deux espèces, v est le volume molaire de l'alliage $v = C_1.v_1 + C_2.v_2$ et χ_T est sa compressibilité isotherme. En fonction des facteurs de structure de Ashcroft-Langreth, ceux de Bhatia-Thornton s'écrivent :

$$S_{cc} = C_1 C_2 . \left[C_2 . a_{11}^{AL} + C_1 . a_{22}^{AL} - 2 (C_1 C_2)^{1/2} . a_{12}^{AL} \right]$$

$$S_{NN} = C_1 . a_{11}^{AL} + C_2 . a_{22}^{AL} + 2 (C_1 C_2)^{1/2} . a_{12}^{AL} \qquad (5.4.19)$$

$$S_{NC} = C_1 C_2 . \left[a_{11}^{AL} - a_{22}^{AL} + \frac{C_2 - C_1}{(C_1 C_2)^{1/2}} a_{12}^{AL} \right]$$

Les énergies de Madelung et de structure de bande, avec ces facteurs de structure, prennent la forme finale (Ratti et Bhatia 1977) :

$$E_M = \frac{e^2}{\pi}\int_0^\infty dq.\left[(S_{NN}-1)\bar{Z}^2 + 2\,\bar{Z}.\Delta Z.S_{NC} + \Delta Z^2.(S_{CC}-C_1C_2)\right] \tag{5.4.20}$$

$$E_{bs} = \frac{1}{16\pi^3 e^2}\left(\frac{\bar{V}}{N}\right)^2\int_0^\infty dq.q^4\left[S_{NN}\bar{w}_0^2 + 2\,\bar{w}_0.\Delta w_0.S_{NC} + \Delta w_0^2.S_{CC}\right].\left[\frac{1}{\varepsilon_p}-1\right] \tag{5.4.21}$$

avec $\Delta Z = Z_1 - Z_2$; $\bar{w}_0 = C_1.w_{01} + C_2.w_{02}$ et $\Delta w_0 = w_{01} - w_{02}$

Les relations 5.4.20 et 5.4.21 permettent peut-être une meilleure discussion de l'énergie dépendant de la structure. Puisque $S_{NN}(q)$ ressemble au facteur de structure d'un métal pur, sauf au voisinage de q = 0, nous constatons que le premier terme de 5.4.20 représente essentiellement l'énergie de Madelung d'un métal liquide pur de valence $\bar{Z}$ et que le premier terme de 5.4.21 représente l'énergie de structure de bande du métal dont le modèle de potentiel est $\bar{w}_0$. Les troisièmes termes dans 5.4.20 et 5.4.21 dépendent respectivement de la différence des valences et de la différence des modèles de potentiel, alors que les seconds termes dépendent des produits croisés. Si les constituants ont même valence ($\Delta Z = 0$) et si la différence des modèles de potentiel est faible ($\Delta w_0 \sim 0$) les énergies de Madelung et de structure de bande se réduisent au premier terme. Par contre lorsque les interactions entre les deux constituants ne sont pas trop fortes et si leurs volumes atomiques sont approximativement identiques (solution conforme) cela signifie que $S_{NC}(q)$ est très faible et que les seconds termes des relations 5.4.20 et 5.4.21 s'annulent.

En général les trois termes contribuent à l'énergie de Madelung et de structure de bande, et pour des alliages binaires d'ions très différents ou avec forte interaction, les termes impliquant $S_{CC}(q)$ et $S_{NC}(q)$ pourront même prédominer.

5.5. CALCUL DE L'ENTROPIE D'UN MELANGE DE SPHERES DURES

Pour calculer l'entropie d'un fluide de sphères dures, il faut tout d'abord disposer de l'énergie libre de Helmholtz de ce fluide. Par exemple l'équation A.6.15 qui donne l'énergie libre de Helmholtz d'un système de sphères dures, à l'aide de l'équation d'état de compressibilité, permet de calculer l'entropie relative à celle-ci ;

$$F^{HS(c)} = N k_B T . \left[Ln\left(\Lambda^3 \rho\right) - 1 - Ln\left(1-\eta\right) - \frac{3}{2}\eta \frac{(\eta-2)}{(1-\eta)^2} \right] \qquad (5.5.1)$$

$$S^{HS(c)} = -\left(\frac{\partial F^{HS(c)}}{\partial T}\right) = N k_B \left[-Ln\left(\Lambda^3 \rho\right) + \frac{5}{2} + Ln\left(1-\eta\right) + \frac{3}{2}\eta \frac{(\eta-2)}{(1-\eta)^2} \right] \qquad (5.5.2)$$

avec $F^{HS(C)} = \frac{3}{2} N k_B T - T.S^{HS(C)}$

Les deux premiers termes du crochet correspondent à l'entropie du gaz parfait et les deux derniers à l'entropie dite "d'excès" obtenue avec l'équation d'état de compressibilité. Il est clair qu'avec l'équation de pression ou celle de Carnahan et Starling, l'entropie d'excès aura une forme différente. En explicitant la longueur d'onde de De Broglie (A.2.5), la contribution à l'entropie du gaz parfait est encore :

$$\frac{5}{2} + Ln\left(\frac{1}{\rho}\left[\frac{M k_B T}{2\pi \hbar}\right]^{3/2}\right) \qquad (5.5.3)$$

M est la masse d'une sphère dure, identifiée à celle d'un atome du métal.

C'est à l'aide des résultats de Lebowitz (1964),et plus précisément avec la relation 39 donnant l'équation d'état de compressibilité, que l'on peut calculer l'énergie libre d'un mélange de sphères dures de deux espèces. L'équation d'état de compressibilité est :

$$\frac{p^{HS(c)}}{\rho k_B T} = \left[1 + \eta + \eta^2 - 3\eta.\left(y_1 + y_2 . \eta\right) \right] . \left(1-\eta\right)^{-3} \qquad (5.5.4)$$

Avec cette dernière l'énergie libre devient :

$$\frac{F^{HS(c)}}{N k_B T} = \sum_\alpha C_\alpha . \left[Ln\left(\Lambda_\alpha^3 \rho\right) - 1 + Ln\, C_\alpha \right]$$

$$- Ln\left(1-\eta\right) + \frac{9X}{\pi \rho (1-\eta)^2} . \left[3X^2 + 4Y.\left(1-\eta\right) \right]$$

$$- \left[1 + \eta + \eta^2 - 3\eta.\left(y_1 + y_2.\eta\right)\right].\left(1-\eta\right)^{-2} \qquad \text{avec } \alpha = 1,2 \tag{5.5.5}$$

ρ est la densité particulaire de l'alliage que l'on définit par 5.4.1 ou 5.4.2.
η est le paramètre de remplissage de l'alliage et les autres paramètres sont définis par les relations suivantes :

$$\eta = \frac{\pi\rho}{6}\left(C_1\sigma_1^3 + C_2\sigma_2^3\right)$$

$$X = \frac{\pi\rho}{6}\left(C_1\sigma_1^2 + C_2\sigma_2^2\right) \; ; \quad Y = \frac{\pi\rho}{6}\left(C_1\sigma_1 + C_2\sigma_2\right)$$

$$y_1 = \frac{\pi\rho}{6\eta}.C_1C_2\left(\sigma_1-\sigma_2\right)^2\left(\sigma_1+\sigma_2\right)$$

$$y_2 = \left(\frac{\pi\rho}{6\eta}\right)^2 C_1C_2\left(\sigma_1-\sigma_2\right)^2.\sigma_1\sigma_2.\left(C_1\sigma_1^2 + C_2\sigma_2^2\right) \tag{5.5.6}$$

On obtient l'entropie du mélange binaire de sphères dures en différenciant l'énergie libre par rapport à la température, ce qui donne :

$$S^{HS(c)} = S_{gaz} + S_{mel} + S_{\eta}^{(c)} + S_{\sigma}^{(c)} \tag{5.5.7}$$

Les deux premières contributions, respectivement l'entropie du gaz parfait et l'entropie de mélange, s'obtiennent immédiatement mais les deux dernières, qui sont dues au mélange des sphères dures, sont plus délicates à calculer (Umar et al 1974) :

$$\frac{S_{gaz}}{N k_B} = \frac{5}{2} + Ln\left(\frac{1}{\rho}\left[\frac{M_1^{C_1} M_2^{C_2} k_B T}{2\pi \hbar^2}\right]^{3/2}\right) \tag{5.5.8}$$

$$\frac{S_{mel}}{N k_B} = -\left(C_1 . \ln C_1 + C_2 . \ln C_2 \right) \tag{5.5.9}$$

$$\frac{S_\eta^{(c)}}{N k_B} = \ln (1-\eta) + \frac{3}{2} \eta \frac{(\eta-2)}{(1-\eta)^2} \tag{5.5.10}$$

$$\frac{S_\sigma^{(c)}}{N k_B} = \frac{\eta y_1}{(1-\eta)^2} . \left[3 - \frac{\pi \rho}{4} \frac{\left(C_1 . \sigma_1^4 + C_2 . \sigma_2^4 \right)}{(\sigma_1 + \sigma_2)} \right] \tag{5.5.11}$$

On peut également donner des expressions analogues dans l'approximation de Carnahan et Starling grâce aux travaux de Mansoori et al (1971), avec :

$$\frac{p^{HS(CS)}}{\rho k_B T} = \frac{p^{HS(C)}}{\rho k_B T} - \eta^3 \frac{y_3}{(1-\eta)^3} \tag{5.5.12}$$

$$\text{avec} \quad y_3 = \left(\frac{\pi \rho}{6 \eta} \right)^2 . \left(C_1 \sigma_1^2 + C_2 \sigma_2^2 \right) \tag{5.5.13}$$

$$\frac{F^{HS(CS)}}{N k_B T} = \sum_\alpha C_\alpha \left[\ln (\Lambda_\alpha^3 \rho) - 1 + \ln C_\alpha \right] - \frac{3}{2} \left(1 - y_1 + y_2 + y_3 \right)$$

$$+ \left(3 y_2 + 2 y_3 \right) . (1-\eta)^{-1} + \frac{3}{2} \left(1 - y_1 - y_2 - \frac{y_3}{3} \right) . (1-\eta)^{-2} + \left(y_3 - 1 \right) . \ln (1-\eta) \tag{5.5.14}$$

Les calculs de l'entropie d'alliages métalliques binaires ont été faits avec cette approximation par Yokoyama et al (1977), mais comme on le constate dans le travail de Hoshino (1980) il y a une erreur dans une expression publiée par Yokoyama et al. Les deux premiers termes d'entropie (5.5.7) avec la prescription de Mansoori et al sont identiques à 5.5.8 et 5.5.9, tandis que les deux

derniers deviennent :

$$\frac{S_\eta^{(cs)}}{Nk_B} = \eta.(3\eta - 4).(1-\eta)^{-2} \tag{5.5.15}$$

$$\frac{S_\sigma^{(cs)}}{Nk_B} = 3\eta.y_1.(1-\eta)^{-1} + (y_1+y_2).\left[\frac{\eta}{(1-\eta)^2} + \ln(1-\eta)\right] \tag{5.5.16}$$

5.6. CALCUL D'AUTRES GRANDEURS PHYSIQUES

Grâce à l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov (5.2.9), nous sommes maintenant en mesure de calculer l'énergie libre de l'alliage métallique binaire et les diamètres de sphères dures σ_1 et σ_2 qui la minimalisent.

$$F \leqslant E_{eg} + E_M(\sigma_1,\sigma_2) + E_{bs}(\sigma_1,\sigma_2) + E_H + \frac{3}{2}k_BT - T\frac{S^{HS}}{N}(\sigma_1,\sigma_2) \tag{5.6.1}$$

Il est aussi possible de calculer l'entropie de l'alliage en différenciant l'énergie libre par rapport à la température, à volume constant. Si l'on tient compte de la dépendance en température des termes correctifs à E_{eg} (5.4.3) et à E_{bs} (5.4.17), l'entropie de l'alliage est donnée par :

$$S = \left[\left(\frac{\pi k_B}{k_F}\right)^2 + \gamma_2\right].\bar{Z}.T + \frac{S^{HS}}{N}(\sigma_1,\sigma_2) \tag{5.6.2}$$

Outre ces grandeurs à déterminer pour chaque concentration, on peut également calculer l'enthalpie de mélange, l'entropie d'excès du mélange, ainsi que la résistivité et le pouvoir thermoélectrique.

L'enthalpie de mélange ΔH et l'entropie d'excès du mélange ΔS ont été calculées au moyen des formules suivantes :

$$\Delta H \sim \Delta E = E(all) - C_1.E(1) - C_2.E(2) \tag{5.6.3}$$

$$\Delta S = S(all) - C_1 . S(1) - C_2 . S(2) - S_{mel} \qquad (5.6.4)$$

E(1), E(2), S(1) et S(2) sont respectivement les énergies et les entropies des corps purs, calculées à l'aide du modèle, et non les valeurs expérimentales. S_{mel} est l'entropie de mélange définie par la relation 5.5.9,et qui doit être retranchée pour fournir l'entropie d'excès du mélange (Shimoji 1977, p 49). Il faut se rappeler que ces grandeurs d'excès sont très sensibles aux données telles que les rayons de coeur des modèles de potentiel et la masse volumique de l'alliage ; comme elles sont obtenues par différence entre des nombres très grands, il n'est pas surprenant qu'elles puissent s'écarter des valeurs expérimentales.

La compressibilité isotherme ionique a également été calculée. La méthode du calcul est à rapprocher de celle des déformations homogènes (§ 3.1), mais pour appliquer rigoureusement cette dernière une double différenciation numérique de l'énergie libre,par rapport au volume,est nécessaire. Cette entreprise est hasardeuse, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés uniquement à la contribution des sphères dures dont la pression est donnée par 5.5.4 ou 5.5.12. Avec l'approximation de Carnahan et Starling, la compressibilité ionique se réduit à :

$$\chi_{ion} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= \frac{(1-\eta)^4}{k_B T}\rho\left[(1+2\eta)^2 - \left\{3\eta(2+\eta)y_1 + 9\eta^2 y_2 + \eta^3(4-\eta)y_3\right\}\right]^{-1} \qquad (5.6.5)$$

y_1, y_2 et y_3 sont des quantités définies par les relations 5.5.6 et 5.5.13.

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique sont aussi des propriétés caractéristiques de l'alliage métallique. Elles sont fournies par les relations 1.22 et 1.23 lorsqu'il s'agit de corps purs. En ce qui concerne le pouvoir thermoélectrique, si le modèle de potentiel local de Ashcroft (1.13) est utilisé, on ne tient généralement pas compte de la dépendance en énergie du rayon de coeur Rc, de sorte que le terme r dans 1.23 est nul. Cependant Ashcroft (1968) a

émis l'hypothèse que Rc peut dépendre de E et dans ce cas le terme r devient :

$$r = 4\frac{A}{R}\Gamma\int_0^{2k_F} a.w^2.\ qR_c.\ tg(qR_c).\ q^3\,dq \qquad (5.6.6)$$

$$\text{avec}\quad A = \frac{3\pi m^2}{4e^2\hbar^3 k_F^6}\frac{V}{N} \qquad \text{et} \qquad \Gamma = -\left(\frac{\partial \ln R_c}{\partial \ln E}\right)_{E=E_F} \qquad (5.6.7)$$

R est la résistivité calculée par 1.22 et le paramètre Γ traduit la dépendance en énergie comme cela apparaît dans sa définition. On peut le déterminer à partir de la valeur expérimentale du pouvoir thermoélectrique du corps pur.

En généralisant les relations 1.22 et 1.23 à l'aide de l'expression 5.4.7 dans laquelle on a inséré les facteurs de structure de Ashcroft-Langreth, la résistivité R et le pouvoir thermoélectrique Q de l'alliage binaire s'écrivent :

$$R = A\int_0^{2k_F} dq.\ q^3\left[C_1.a_{11}^{AL}.w_1^2 + 2(C_1C_2)^{1/2}a_{12}^{AL}.w_1.w_2 + C_2.a_{22}^{AL}.w_2^2\right] \qquad (5.6.8)$$

$$Q = B.\left[3 - 2q - \frac{1}{2}r\right] \qquad (5.6.9)$$

$$A = \frac{3\pi m^2}{4e^2\hbar^3 k_F^6}\frac{\bar{V}}{N} \qquad\qquad B = -\frac{2\pi^2 m k_B^2 T}{3|e|\hbar^2 k_F^2}$$

$$q = 4\frac{A}{R}k_F^4\left[C_1.a_{11}^{AL}.w_1^2 + 2(C_1C_2)^{1/2}a_{12}^{AL}.w_1.w_2 + C_2.a_{22}^{AL}.w_2^2\right]_{2k_F} \qquad (5.6.10)$$

$$r = 4\frac{A}{R}\int_0^{2k_F} dq.q^3.\left[C_1.a_{11}^{AL}.w_1^2.\Gamma_1.qR_{c1}.tg(qR_{c1}) + C_2\,a_{22}^{AL}.w_2^2.\Gamma_2.qR_{c2}.tg(qR_{c2})\right.$$

$$+\left(C_1C_2\right)^{1/2} a_{12}^{AL} \cdot w_1 \cdot w_2 \cdot \left(\Gamma_1 \cdot qR_{c1} \cdot tg\left(qR_{c1}\right) + \Gamma_2 \cdot qR_{c2} \cdot tg\left(qR_{c2}\right)\right)\Bigg] \qquad (5.6.11)$$

5. 7. CHOIX DU SYSTEME ETUDIE

Le calcul de l'énergie interne a été effectué avec le facteur de forme de Ashcroft donné par la relation 1.13 :

$$w_i(q) = w_{0i}(q)/\varepsilon(q) = -\frac{4\pi Z_i e^2}{q^2\,\varepsilon(q)} \cdot \frac{N}{\bar{V}} \cos\left(qR_{ci}\right) \qquad (5.7.1)$$

Pour avoir l'énergie en unités atomiques, nous devons poser $e = \hbar = m = 1$ et exprimer q en u.a. Nous savons que le calcul de l'énergie au moyen d'un modèle local est une grande simplification de la théorie puisque les contributions de la lacune de charge et des masses effectives sont négligées. Mais c'est certainement la partie de l'énergie totale indépendante de la structure, et plus particulièrement l'énergie de Hartree (5.4.11), qui est la plus affectuée et le rôle primordial joué par ce terme explique les difficultés rencontrées. Les travaux de Hodges (1977) et de Hafner (1977) aboutissent à la conclusion que pour améliorer les résultats, la non localité est indispensable dans les composantes de Fourier d'ordre zéro, que l'on écrit encore :

$$E_H = 2\pi e^2\, \bar{Z} \cdot \frac{N}{\bar{V}} \cdot \sum_{i=1}^{2} C_i \cdot Z_i \cdot R_{ci}^2$$

Yokoyama et al (1979) prennent en compte la non localité en remplaçant, dans l'énergie de Hartree (5.4.11), le paramètre R_c par deux nouveaux paramètres a et b. Tenant compte du fait que la non localité conduit à une forte dépendance de E_H avec la densité moyenne des électrons de valence $\bar{Z}\,\frac{N}{\bar{V}}$, Yokoyama et al proposent que, dans le domaine des densités étudiées, la forme de E_H soit :

$$E_H = \sum_{i=1}^{2} \left[a_i \cdot \bar{Z} \cdot \frac{N}{\bar{V}} + b_i \left(\bar{Z} \cdot \frac{N}{\bar{V}}\right)^2 \right] \cdot C_i \qquad (5.7.2)$$

Les paramètres a_i et b_i sont des constantes indépendantes de la densité électronique moyenne, qui doivent être choisis après calcul de l'énergie libre F(V,T) pour satisfaire à deux exigences : (a) pression nulle au voisinage de la température de fusion, (b) ajustement de la compressibilité isotherme χ_T et du coefficient de dilatation thermique α_p.

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\alpha_p}{\chi_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Le paramètre de coeur Rc_i doit être néanmoins conservé pour le calcul de l'énergie de structure de bande, et bien qu'il soit lié dimensionnellement au paramètre a_i ($a_i \sim 2\pi e^2 Z_i Rc_i^2$) il est préférable de le choisir en ajustant la résistivité expérimentale du métal liquide ou la surface de Fermi dans l'état solide. Bien que l'approche de Yokoyama et al ne soit pas très rigoureuse, elle a à notre avis le mérite de traiter de manière phénoménologique la dépendance en énergie du modèle de potentiel, dont le terme b_i en est la mesure, plutôt que la non localité.

L'essentiel de notre travail est basé sur l'étude tant expérimentale que théorique d'alliages à base d'aluminium. Il est donc naturel, après avoir refait les calculs de Umar et al (1974) sur Na - K afin de tester le programme, d'entreprendre les calculs sur des alliages à base d'aluminium.

En dépit du fait que les interactions sont à plus longue distance que dans les métaux alcalins et que dans l'état solide sa surface de Fermi est plus compliquée, l'aluminium est un métal polyvalent dont la non localité joue un rôle mineur dans le traitement de l'interaction électron-ion (Sarkar et Sen 1981). Cet élément est un de ceux pour lesquels le modèle de potentiel local peut être utilisé sans restriction. Par contre les effets d'écrantage du gaz d'électrons tendent à annuler la répulsion coulombienne entre les ions, plus radicalement que dans les métaux alcalins (Sakar et Sen 1981), ce qui laisse penser que la fonction diélectrique joue un rôle important. Ainsi, même une forme adéquate du modèle de potentiel ne garantit pas de bons résultats si la fonction diélectrique n'est pas bien choisie.

D'autre part, en utilisant la méthode variationnelle, Mon et al (1981) ont effectué des calculs de propriétés thermodynamiques sur l'aluminium,

avec le système de référence de sphères dures et celui de l'O C P (modèle du plasma à un constituant). Les calculs indiquent que le modèle HS produit de meilleurs résultats que l'O C P. Sa supériorité est attribuée au fait que Al est un métal polyvalent avec un petit rayon de coeur (Rc $\sim$ 1 u.a.) et une grande densité électronique ($r_s \sim 2$ u.a.), ce qui confirme le rôle important de l'écrantage. Rappelons brièvement ce qu'est l'O C P. Le système de référence est un liquide formé par des ions ponctuels interagissant par un potentiel coulombien. Mais pour assurer la stabilité thermodynamique, il est nécessaire de supposer que les ions sont noyés dans un fond continu négatif, rigide. Il est alors possible d'exprimer les énergies de Madelung et de structure de bande et l'entropie ionique, dans le cadre de ce modèle, en fonction du paramètre de plasma $\Gamma = (Z e)^2/(r_a k_B T)$, où r_a est le rayon de la sphère de Wigner-Seitz. Γ joue pour l'O C P le rôle que joue le paramètre de remplissage η pour le modèle des sphères dures.

Même si l'étain est un métal polyvalent plus complexe que l'aluminium, l'étude de l'alliage Al-Sn, dont nous avons mesuré les propriétés de transport électronique, semble tout indiquée. Nous supposerons alors que le mélange se comporte approximativement comme un fluide de sphères dures. En outre l'absence d'électrons de conduction dans la bande d autorise l'emploi d'un modèle de potentiel. Enfin Waseda et al (1979) ont déjà entrepris un calcul de chaleur de mélange et d'activité sur le même alliage Al-Sn, suivant un formalisme analogue.

Par contre il ne nous a pas semblé opportun de faire le calcul pour l'alliage Al-Cu que nous avons également étudié expérimentalement, parce que le concept de modèle de potentiel n'est pas adapté sous sa forme actuelle aux métaux nobles. En effet la bande s qui est large chevauche la bande d étroite, ce qui implique une interaction entre les électrons d et les électrons s ; c'est l'hybridation s-d. Celle-ci est incluse dans le formalisme du pseudopotentiel étendu aux métaux nobles par Harrison (1969) et Moriarty (1970, 1972, 1977). Nous envisageons dans l'avenir d'utiliser un modèle de potentiel local dérivé du formalisme général et qui est une extension du modèle de Ashcroft (Leoni et al 1973, Lal et al 1975).

5.8. METHODE DE CALCUL ET CHOIX DES PARAMETRES

Après avoir délibérément choisi la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi, qui est considérée à l'heure actuelle comme une des meilleures,

nous devons introduire les paramètres R_{ci} relatifs aux corps purs, ainsi que la masse volumique de l'alliage Al-Sn.

Nous avons réalisé tous les calculs à 1 000°C , très au-dessus du point de fusion, afin de réduire le rôle des liaisons chimiques entre constituants et d'être certains que les atomes de Al et de Sn se comportent, en première approximation, comme des sphères dures. En ce qui concerne la masse volumique, ne disposant pas des valeurs expérimentales de l'alliage, nous supposons que le mélange est idéal bien que l'effet de taille soit important, car à cette température les volumes molaires sont v(Al) = 11,9 cm^3 et v(Sn) = 18,47 cm^3. Les masses volumiques des corps purs, tirées du travail de Crawley (1974), sont à 1 000°C : d(Al) = 2,2548 $g.cm^{-3}$ et d(Sn) = 6,4258 $g.cm^{-3}$.

Pour choisir le rayon de coeur des modèles de potentiel, plusieurs possibilités s'offrent à nous. On peut par exemple prendre les valeurs de Animalu et Heine (1965) qui sont Rc(Al) = 1,08 u.a. et Rc(Sn) = 1,40 u.a. Elles sont voisines de celles de Yokoyama et al (1979), (Rc(Al) = 1,08 u.a. et Rc(Sn) = 1,31 u.a.) et selon ces auteurs elles fournissent une description satisfaisante des entropies, volumes, compressibilités et coefficient de dilatation des métaux liquides purs. On peut également utiliser la prescription de Stroud (1973) qui suggère d'ajuster Rc sur le premier noeud d'un facteur de forme non local. Avec les résultats du facteur de forme de Animalu tabulés dans le livre de Harrison (1966, p 309) on trouve Rc(Al) = 1,145 u.a. et Rc(Sn) = 1,113 u.a. Les valeurs de k_F sont celles des corps purs à 0 K et elles sont tabulées page 134 du même ouvrage. Ayant calculé au chapitre 2 les facteurs de forme non locaux de Shaw de Al et Sn, à leur température de fusion, nous avons déterminé leur Rc par la suggestion de Stroud. Pour l'aluminium, l'ensemble des $w(\tilde{k},q)$ fournit une valeur de Rc(Al) voisine de 1,08 u.a. tandis que pour l'étain l'ensemble des $w(\tilde{k},q)$ donne un Rc(Sn) moyen qui est proche de 1,13 u.a. Waseda et al (1979) aboutissent à Rc(Al) = 1,19 u.a. et Rc(Sn) = 1,23 u.a. par l'application de la condition de pression nulle (Ashcroft et Langreth 1967a, Heine et Weaire 1970, Kachhava 1972). Rappelons brièvement cette procédure dans laquelle Rc est déterminé pour que le minimum de l'énergie apparaisse à la valeur du volume atomique du corps pur. Tout d'abord si l'on néglige dans l'énergie le terme de structure de bande, qui est faible et varie peu en fonction du volume, il reste à dériver E_{eg}(5.3.1) E_M(5.3.4) et E_H(5.3.12) par rapport au volume ou, ce qui revient au même, par rapport au rayon r_s. La condition de pression nulle permet ensuite d'obtenir le paramètre Rc :

$$R_c = \left[0{,}031\, r_s^3 + \left(\alpha . Z^{2/3} + 0{,}916\right) r_s^2 - 4{,}42\, r_s\right]^{1/2} / 3$$

$$\text{où} \quad \alpha = 12\, \eta^{2/3} \left[0{,}5 - 0{,}1\,\eta + 0{,}05\,\eta^2\right] \left(1 + 2\,\eta\right)^{-1}$$

Nous voyons que α dépend du paramètre de remplissage η et de ce fait un choix de η s'impose, même si son influence est peu sensible sur α, dans le domaine des densités de l'état métallique. Si nous appliquons la méthode à l'aluminium avec η = 0,45, à 1 000° C les valeurs correspondantes sont r_s = 2,2023 u.a., α = 1,7250 et Rc = 1,1758 u.a. En toute rigueur, la condition d'équilibre doit être appliquée à pression et température nulles et le minimum de l'énergie doit apparaître à la densité de la phase solide (Stroud 1973). De ce fait l'énergie de Madelung est calculée dans l'approximation de la sphère uniforme (Ashcroft 1977) ce qui conduit à α = 1,8 (α varie très peu en fonction de la structure cristallographique). Pour l'aluminium à 0 K, r_s = 2,069 u.a. et Rc = 1,1095 u.a. Citons pour terminer les valeurs de Ashcroft et Langreth (1967c), que l'on trouve fréquemment dans la littérature : Rc(Al) = 1,115 u.a. et Rc(Sn) = 1,297 u.a.

Tous ces résultats diffèrent d'environ 10 % et pour éviter d'avoir à choisir dans cet ensemble, nous avons préféré déterminer nos propres valeurs en ajustant en même temps plusieurs grandeurs expérimentales. Rien ne s'oppose au calcul des grandeurs physiques, après minimalisation de l'énergie libre par rapport à σ du corps pur, avec plusieurs valeurs de Rc,couvrant un domaine fixé avec un incrément raisonnable. Pour Al et Sn les résultats apparaissent dans les tableaux 5.1 et 5.2. Nous observons tout d'abord que les valeurs des paramètres Rc et η sont compatibles tant pour Al que pour Sn. Par contre, si l'énergie interne varie de façon monotone avec Rc, il n'en est pas de même pour la résistivité qui passe par un minimum et fournit donc deux valeurs possibles de Rc. Le choix entre ces deux valeurs est fait au moyen de l'entropie et de l'énergie interne expérimentales.

A 1 000°C l'entropie expérimentale est fournie à l'aide de la relation classique :

$$S_{1273} = S_{298} + \int_{298}^{T_f} \frac{C_p^{sol}}{T}\, dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{1273} \frac{C_p^{liq}}{T}\, dT$$

Pour l'aluminium :

$$S_{298} = 6{,}77 \pm 0{,}05 \quad \text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

Rc(Sn)(u.a.)	η	σ (u.a.)	E (u.a.)	S/k_B	R($\mu\Omega$. cm)
1,096	0,3624	5,2340	- 3,7698	12,8669	61,54
1,134	0,3689	5,2652	- 3,7114	12,7836	53,84
1,172	0,3699	5,2699	- 3,6580	12,7707	50,22
1,210	0,3794	5,3147	- 3,6102	12,6444	49,17
1,248	0,3841	5,3367	- 3,5671	12,5797	52,13
1,285	0,3929	5,3773	- 3,5290	12,4500	57,73
1,323	0,4060	5,4363	- 3,4958	12,2629	65,55
1,361	0,4134	5,4690	- 3,4666	12,1476	77,34

Tableau 5.1.

Rc(Al)(u.a.)	η	σ (u.a.)	E (u.a.)	S/k_B	R($\mu\Omega$.cm)
1,059	0,4136	4,7329	- 2,2479	9,4152	25,02
1,078	0,4238	4,7716	- 2,2304	9,2504	23,33
1,096	0,4305	4,7971	- 2,2136	9,1379	22,64
1,115	0,4373	4,8217	- 2,1975	9,0206	22,67
1,134	0,4442	4,8469	- 2,1822	8,8982	23,42
1,153	0,4511	4,8720	- 2,1678	8,7704	24,88
1,172	0,4556	4,8881	- 2,1539	8,6849	27,29
1,191	0,4660	4,9250	- 2,1413	8,4814	29,85

Tableau 5.2.

$$\Delta H_f = 2500 \pm 30 \quad cal.\,mole^{-1} \quad à\ T_f = 932\ K$$

$$C_p^{sol} = 4,94 + 2,96.10^{-3}T \quad cal.\,K^{-1}.\,mole^{-1}$$

$$C_p^{liq} = 7,00 \quad cal.\,K^{-1}.\,mole^{-1}$$

Pour l'étain :

$$S_{298} = 12,3 \pm 0,1 \quad cal.\,K^{-1}.\,mole^{-1}$$

$$\Delta H_f = 1690 \pm 30 \quad cal.\,mole^{-1} \quad à\ T_f = 505\ K$$

$$C_p^{sol} = 4,42 + 6,30.10^{-3}T \quad cal.\,K^{-1}.\,mole^{-1}$$

$$C_p^{liq} = 8,29 - 2,2.10^{-3}T \quad cal.\,K^{-1}.\,mole^{-1}$$

Avec ces valeurs,tirées de Kubaschewski et Evans (1967) nous obtenons : $S_{1273}(Al)/\ Nk_BT = 8,79$ et $S_{1273}(Sn)/\ Nk_BT = 12,01$.

Quant à l'énergie interne, elle est obtenue à partir de l'énergie d'ionisation E_i et de l'énergie de vaporisation $\Delta E_v = \Delta H_v - (pv^G - pv^L) \simeq \Delta H_v - Nk_BT$ puisque $v^L \ll v^G$. Il est difficile de la calculer à une température quelconque car l'enthalpie de vaporisation n'est pas connue avec une grande précision. Néanmoins on aura une bonne estimation de E à 1273 K en l'encadrant par les valeurs à 0 K et au point d'ébullition. A température nulle, nous pouvons tirer les différentes quantités de la table III annexe B. Pour un ion d'aluminium nous avons $E_i = 3 \times 0,6525 = 1,9575$ u.a., $\Delta E_v = 3 \times 0,0395 = 0,1185$ u.a. et $E = -2,076$ u.a. Pour Sn, nous obtenons $E_i = 4 \times 0,8564$ u.a., $\Delta E_v = 4 \times 0,0287 = 0,1148$ u.a. et $E = -3,540$ u.a.

Pour Al à la température d'ébullition Te = 2723 K, $\Delta H_v = 69500 \pm 2000$ cal. $mole^{-1}$, de sorte que l'énergie de vaporisation $\Delta E_v = 69500 - 1,99 \times 2723 = 64081$ cal. $mole^{-1}$ ou encore $64081 \times 4,185/6,022.10^{23}/4,357.10^{-18} = 0,1025$ u.a. ion^{-1} et $E = -2,060$ u.a. ion^{-1}. Pour Sn à Te = 2890 K, $\Delta H_v = 70800 \pm 2000$ cal. $mole^{-1}$ et $E = -3,530$ u.a. ion^{-1}. Les enthalpies de vaporisation proviennent de l'ouvrage de Kubaschewski et Evans (1967). Elles ne sont pas connues avec une extrême précision, mais comme on vient de le constater, leur influence sur l'énergie interne est négligeable.

En comparant les résultats du calcul avec les valeurs expérimentales de la résistivité de Al et Sn à 1 000°C (R(Al) ≃ 30 $\mu\Omega$.cm et R(Sn) ≃ 67,5 $\mu\Omega$.cm) les rayons de coeur que nous avons retenus par la suite sont Rc(Al) = 1,19 u.a. et Rc (Sn) = 1,33 u.a.

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, l'apport original de ce travail est d'avoir tenu compte de la dépendance en énergie des paramètres R_{ci} par l'intermédiaire des paramètres $\Gamma_i = (\partial \text{Ln } R_{ci} / \partial \text{Ln } E)_{E = EF}$. Ce sont les résultats expérimentaux du pouvoir thermoélectrique des corps purs qui permettent de les déterminer (relation 5.6.7). Les valeurs que nous avons obtenues sont Γ (Al) = 0,1205 et Γ (Sn) = 0,0942. Ainsi, c'est grâce à ces paramètres de dépendance en énergie que la variation des R_{ci} dans l'alliage, concomitante à celle de l'énergie de Fermi, peut être prise en compte.

5.9. RESULTATS ET DISCUSSION

Tous les résultats des calculs qui ont été entrepris avec les données du paragraphe précédent sont reportés dans le tableau 5.3. Néanmoins, bon nombre d'autres calculs ont été réalisés avec des paramètres différents et dans d'autres conditions. Ils ne sont pas inscrits systématiquement dans le tableau, mais feront éventuellement l'objet de discussions. La présentation des résultats est donnée suivant l'ordre d'apparition des grandeurs dans le tableau 5.3.

Les diamètres de sphères dures.

Dans l'alliage, le diamètre des sphères dures de l'élément le plus lourd (Sn) diminue et celui de l'élément le plus léger augmente, mais leur variation est suffisamment faible pour que le rapport σ (Al)/ σ (Sn) reste sensiblement constant en fonction de la concentration. Le même phénomène est observé avec les alcalins, bien qu'il soit plus accentué car leur volume diffère de façon appréciable et en les alliant la variation des diamètres de sphères dures est plus importante. Ce sens de variation n'est pas absolu ; suivant le choix des rayons de coeur on peut rencontrer d'autres combinaisons. Ainsi avec Rc(Al) = 1,145 u.a. et Rc(Al) = 1,113 u.a. c'est la sphère la plus grosse qui gonfle et la plus petite qui rétrécit, tandis qu'avec les paramètres de Waseda et al (1979) les diamètres des deux éléments augmentent très faiblement et simultanément. Dans un récent travail, Singh et Choudhary (1981) discutent d'ailleurs ce point. Ils observent que pour Mg-Al et Mg-Zn le diamètre des éléments

C (Sn)	0 (Al pur)	0,25	0,5	0,75	1 (Sn pur)
d ($g.cm^{-3}$)	2,2548	3,6718	4,7860	5,6850	6,4258
σ_{Sn} (u.a.)	-	5,4050	5,4211	5,4269	5,4318
σ_{Al} (u.a.)	4,9250	4,9384	4,9460	4,9447	-
η all	0,4660	0,4458	0,4299	0,4159	0,4050
E (u.a.)	- 2,1413	- 2,4834	- 2,8216	- 3,1568	- 3,4895
F (u.a.)	- 2,1748	- 2,5236	- 2,8662	- 3,2043	- 3,5381
S/k_B	8,4814	10,1451	11,2444	12,0135	12,2775
$\Delta S/k_B$	0	0,1883	0,2151	0,1390	0
Δ E (u.a.)	0	- 0,0050	- 0,0062	- 0,0043	0
$\chi_{ion} \times 10^{10} (m^2.N^{-1})$	0,2748	0,3727	0,4806	0,5998	0,7202
R ($\mu\Omega$. cm)	29,85	42,05	52,13	60,82	68,19
Q ($\mu V.K^{-1}$)	- 2,7	- 2,18	- 1,90	- 1,72	- 1,6

Tableau 5.3.

les plus lourds augmente et celui des éléments les plus légers diminue, et ils expliquent ce fait en invoquant l'électronégativité relative des deux éléments. Le diamètre de sphères dures de l'élément le plus électronégatif augmente, même si il est le plus lourd. La signification exacte du facteur d'électronégativité, défini comme 100 fois le carré de la différence des électronégativités des deux éléments dans l'échelle de Pauling (Marcus 1977, p 304), n'est pas encore bien comprise, mais elle est généralement prise comme une indication qualitative de la tendance de deux éléments à se mélanger exothermiquement. Pour Al-Sn que nous étudions, la différence des électronégativités est du même ordre de grandeur que pour Mg-Al et Mg-Zn, cependant la variation des sphères dures est contraire à celle de ces alliages, pour les R_{ci} que nous avons retenus. Ceci confirme bien l'importance que revêt le choix des Rc des corps purs.

D'autres travaux mettent en relation la variation des diamètres de sphères dures et le transfert de charge (Hoshino et al 1981), ou les rayons des cellules de Wigner-Seitz et le transfert de charge (Tamaki et al 1981, Ishiguro et al à publier). Dans ces travaux récents, le transfert de charge dans les alliages liquides est discuté en termes de facteurs de structure partiels, à la limite des petits vecteurs de transfert.

Nous voyons également sur le tableau 5.3 que les diamètres des sphères dures ont tendance à se stabiliser dans le domaine des fortes concentrations en Sn, ce qui peut être apprécié comme une conséquence de l'effet de taille. Comme on le sait, le facteur de dimension conditionne la facilité d'insertion d'un atome de soluté entre les atomes de la matrice.

Le tableau 5.3 permet également de juger de la variation du paramètre de remplissage qui évolue entre 0,405 et 0,466.

L'énergie de l'alliage.

Il apparaît clairement que l'énergie interne E et l'énergie libre F varient linéairement en fonction de la concentration. Leurs composantes sont représentées sur la figure 5.1. La principale contribution provient de l'énergie de Madelung dont la valeur absolue augmente avec l'élément le plus lourd. La seule contribution positive est celle de Hartree, qui elle aussi croît avec l'élément le plus lourd. L'énergie du gaz d'électrons libres est plus faible que celle de structure de bande, mais très supérieure au terme correctif γ_2

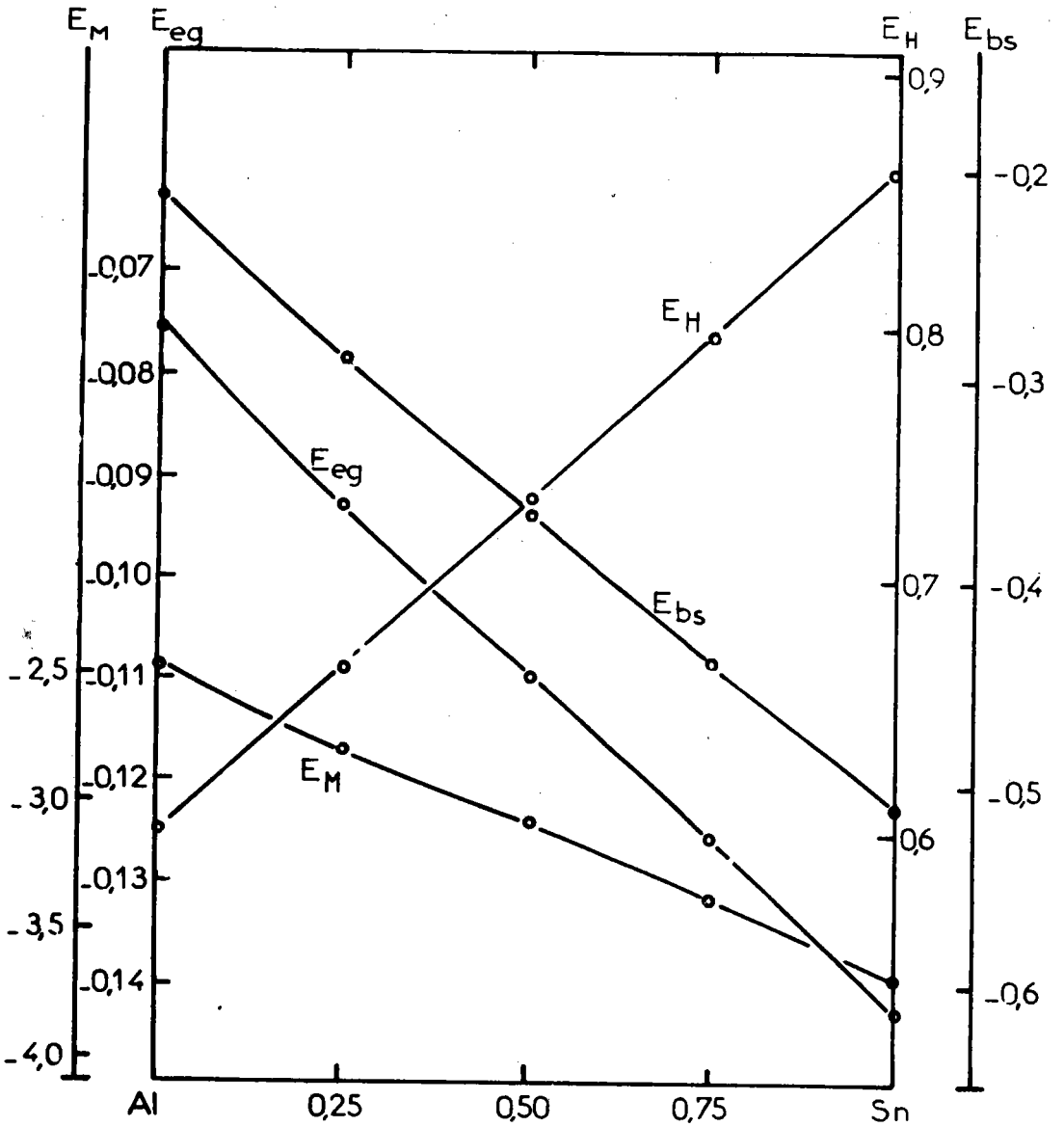


Fig. 5.1 : Différentes contributions à l'énergie de l'alliage Al-Sn.

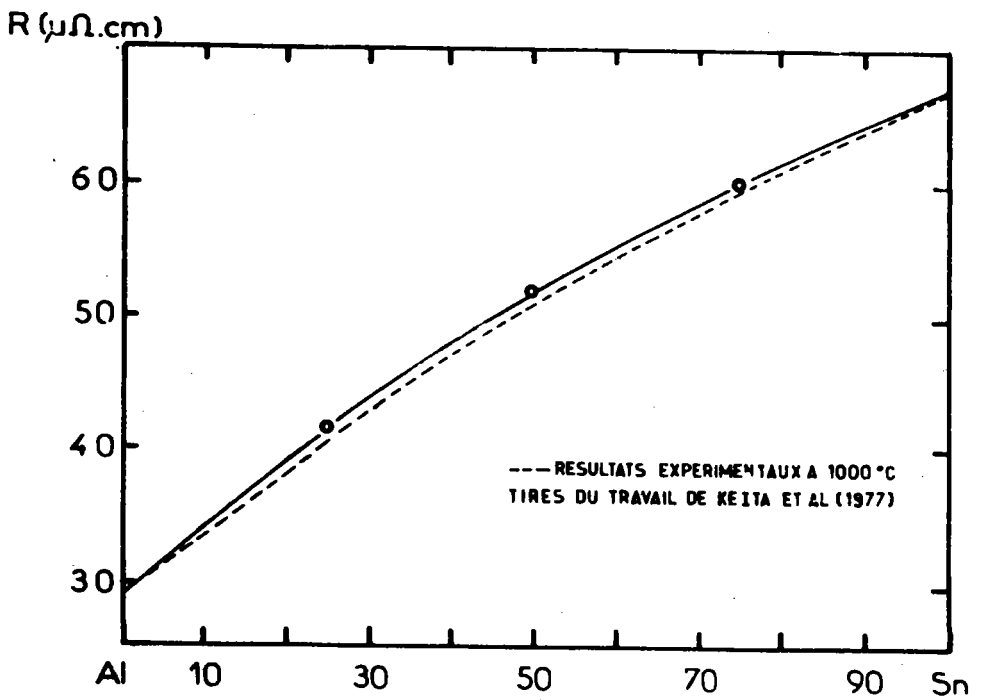


Fig 5.2 : Résistivité de l'alliage Al-Sn, avec le modèle de Ashcroft dépendant de l'énergie.

(5.4.17) que nous n'avons pas représenté et qui est de l'ordre de 2.10^{-5} u.a. Au vu de ces résultats on peut apprécier l'erreur commise sur l'énergie interne si on néglige le terme de structure de bande. On remarque également que les quatre contributions représentées sur la figure 5.1 varient à peu près linéairement, ce qui n'est pas toujours le cas avec d'autres valeurs de Rc. Certaines peuvent modifier considérablement l'énergie de Hartree.

L'énergie due au terme entropique des sphères dures peut être obtenue en retranchant l'énergie interne à l'énergie libre ; elle est négative et suit à peu près la variation de E_{eg}, tout en restant deux à trois fois plus faible.

Pour terminer cette discussion sur l'énergie, notons une différence essentielle par rapport aux alcalins, à savoir que les quatre principales contributions ont à peu près la même importance. Pour Na-k par exemple, E_{eg} est du même ordre de grandeur que celle de Al-Sn, E_M est environ 15 fois plus faible, E_{bs} l'est 20 fois et E_H 10 fois.

L'entropie de l'alliage.

L'entropie des corps purs est déterminée par la relation 5.5.2. Le terme de gaz parfait est toujours plus grand et de signe opposé à S_η qui est négatif. Pour Al ils sont respectivement de 12,576 Nk_B et - 4,252 Nk_B et pour Sn de 15,232 Nk_B et - 3,186 Nk_B. Pour l'alliage, l'entropie est calculée par la relation 5.5.7 et à la composition équiatomique les valeurs, en unités Nk_B, sont: Sgaz = 13,928, Smel = 0,693, S_η = - 3,585, S_σ = 0,014. Quant à l'entropie électronique (5.6.2) elle est de 0,194. Le terme S_η qui résulte du mélange des diamètres des sphères dures est toujours très faible, ce qui explique pourquoi les approximations des équations d'état, bien que très différentes analytiquement (rel. 5.5.11 et 5.5.16), conduisent sensiblement aux mêmes résultats.

L'enthalpie et l'entropie d'excès de mélange.

Les propriétés de mélange, comme l'enthalpie et l'entropie d'excès de mélange, sont calculées avec les relations 5.6.3 et 5.6.4. Les valeurs expérimentales tirées de Hultgren et al (1973) sont, à la composition équiatomique, ΔH = 966 cal. $mole^{-1}$ ou 0,00154 u.a. ion^{-1} et ΔS = 0,291 cal. $K^{-1}.mole^{-1}$ soit $\Delta S/Nk_B$ = 0,146 à 973 K. Compte tenu du fait que nos calculs ont été effectués à une température

différente de celle à laquelle ces résultats expérimentaux ont été déterminés, on constate que Δ S est obtenu avec une précision médiocre, tandis que Δ H n'est pas affecté du signe correct.

Comme on peut le vérifier aussi dans le travail de Singh et Choudhary (1981) les entropies d'excès sont toujours exprimées avec le signe adéquat ce qui confirme, si cela est encore nécessaire, que le système de référence de sphères dures est approprié pour l'application de l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov aux métaux liquides.

En ce qui concerne l'enthalpie de mélange, quantité faible calculée par différence entre deux nombres très voisins, on peut espérer rétablir son signe en modifiant des détails de calcul, comme la forme de la fonction diélectrique, le volume d'excès ou les rayons de coeur.

En remplaçant la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi par celle de Hubbard-Sham nous avons vérifié que Δ H conserve son signe négatif. On constate qu'il en est de même avec les alcalins ; Singh (1980) a effectué des calculs avec trois fonctions diélectriques sur Na-K, K-Rb et Na-Cs, mais les enthalpies de mélange qui sont de l'ordre de 10^{-3} u.a. varient très peu.

Ne disposant pas du volume de mélange de l'alliage nous avons dû utiliser la loi de Végard. Cependant l'alliage Al-Sn est un système qui comporte une entropie d'excès de mélange positive, résultant d'une énergie libre d'excès un peu moins positive que l'enthalpie de mélange. Si l'on se réfère à certains travaux (Kubaschewski et Evans 1967, p 74) on peut penser que le volume d'excès a de fortes chances d'être légèrement positif, c'est pourquoi nous avons introduit artificiellement, à la composition équiatomique, un volume relatif d'excès de 1 % sans que cela ne modifie le signe de Δ H.

L'alliage Al-Sn est un système avec un eutectique, un point d'inflexion sur le liquidus et un Δ H positif qui indique que les interactions entre atomes de même espèce sont privilègiées. Dans ces systèmes, le facteur d'électronégativité est généralement petit et l'effet de taille raisonnable. Notons que plus fort est le facteur d'électronégativité, plus forte est la tendance à fournir des composés. En outre les systèmes contenant de l'aluminium et surtout de l'étain sont assez particuliers car certains travaux (Wilson 1965, p 416) indiquent un degré de liaison non métallique dans ces métaux purs. Ainsi

la rétention dans l'état liquide d'une proportion de liaisons homopolaires difficiles à briser peut être aussi un obstacle à la mixtion des deux éléments. Néanmoins à haute température, la destruction de ces liaisons pourrait conduire à une diminution de l'enthalpie de mélange. Rappelons que les calculs ont été effectués à une température supérieure de 300 K à celle des expériences que nous discutons, aussi devons-nous nous garder de tirer des conclusions définitives.

Toutes choses restant identiques par ailleurs, les calculs que nous avons réalisés avec divers Rc n'ont pas donné des résultats satisfaisants pour Δ H. Par contre, dans leur travail Waseda et al (1979) calculent l'enthalpie de mélange du système Al-Sn et ils obtiennent une valeur voisine du résultat expérimental. N'utilisant pas la méthode variationnelle, ces auteurs fixent les diamètres de sphères dures (σ(Al) = 4,6503 u.a. et σ (Sn) = 5,3497 u.a.), mais ne respectent pas la première des relations 5.5.6, en imposant également une valeur constante au paramètre de remplissage de l'alliage (η = 0,408) ce qui rend les conditions du calcul très restrictives. La falsification de la relation qui lie η_i à σ_i a été faite la première fois par Devlin (1973), pour calculer la résistivité de Na-K, Na-Rb et K-Rb.

Il faut signaler encore qu'avec les paramètres de Yokoyama et al (1979), (Rc(Al) = 1,08 u.a., a(Al) = 26,35, b(Al) = - 0,2, Rc(Sn) = 1,31 u. a., a(Sn) = 64,15 et b(Sn) = - 94,1) nous avons obtenu une valeur de Δ H de + 0,0006 u.a. à la composition équiatomique. Dans ce calcul, le diamètre de sphères dures de l'élément le plus lourd (Sn) diminue, et celui de l'élément le plus léger (Al) augmente ; mais le paramètre de remplissage (0,51) ne varie pratiquement pas dans l'alliage. Cependant les valeurs d'énergie interne sont trop importantes, d'environ 10 %, tandis que celles d'entropie sont trop faibles et la résistivité est aussi très sousestimée.

En revanche, les calculs que nous avons entrepris plus tard permettent d'aboutir à un excellent résultat d'enthalpie de mélange. Si l'écart entre les enthalpies observées et calculées est dû à la négligence d'intéractions à très courtes distances entre les coeurs, pour y remédier des potentiels répulsifs du type Born-Mayer de la forme suivante sont tout indiqués : $v_{ij} = \alpha_{ij}.\exp(-r/\lambda_{ij})$ (Jones 1973). Ils fournissent une contribution extrêmement faible à l'énergie et ne modifient aucun résultat à l'exception de l'enthalpie de mélange. La contribution du potentiel de Born-Mayer à l'énergie de l'alliage est (Hansen et Mac Donald 1976, p 187) :

$$E_{BM} = 2\pi \frac{N}{\bar{V}} \int_0^{\infty} \Big[C_1^2 . \alpha_{11} . \exp(-r/\lambda_{11}) . g_{11}(r)$$

$$+ 2 C_1 C_2 . \alpha_{12} . \exp(-r/\lambda_{12}) . g_{12}(r) + C_2^2 . \alpha_{22} . \exp(-r/\lambda_{22}) . g_{22}(r) \Big] . r^2 . dr$$

Pour effectuer ce calcul une hypothèse simplificatrice sur les fonctions de distribution s'impose. Nous avons utilisé la plus élémentaire, celle du "mélange aléatoire à un fluide", qui consiste à poser $g_{11} = g_{12} = g_{22} = g(\sigma_{all})$, avec la fonction de distribution des sphères dures dans l'approximation de Percus-Yevick modifiée par les corrections de Verlet et Weis. Pour les corps purs, les paramètres du potentiel de Born-Mayer proviennent du travail de Waseda et al (1979) ($\alpha_{11}(Al) = 714$ u.a., $\lambda_{11}(Al) = 0,272$ u.a., $\alpha_{22}(Sn) = 374$ u.a. et $\lambda_{22}(Sn) = 0,300$ u.a.). Ceux de l'interaction entre une paire d'ions d'espèce différente sont obtenus par la méthode indiquée dans le livre de Seitz (1949), ($\alpha_{12} = 17,5$ u.a. et $\lambda_{12} = 0,652$ u.a.). Nous avons obtenu, à la composition équiatomique, pour l'énergie de Born-Mayer, $E_{BM} = 0,00783$ u.a., ce qui fait passer l'enthalpie de mélange de $\Delta H = - 00625$ u.a. à $\Delta H = 0,00158$ u.a. Notons pour conclure que ces énergies d'interaction entre paire d'ions identiques sont beaucoup plus faibles que celles d'interaction entre paire d'ions différents ; on peut négliger purement et simplement les répulsions de Born-Mayer entre deux ions d'aluminium et deux ions d'étain, comme cela avait déjà été observé par Wallace (1969).

Les propriétés de transport électronique .

Les résultats de la résistivité et du P T A de l'alliage Al-Sn, qui se trouvent sur les deux dernières lignes du tableau 5.3, ont été déterminés au moyen des relations 5.6.8 et 5.6.9. La résistivité des corps purs ayant été utilisée pour choisir les rayons de coeur $R_c(Al)$ et $R_c(Sn)$, nous ne devons comparer que les valeurs calculées à 25,50 et 75 % atomiques de Sn aux résultats expérimentaux (figure 5.2). Ceux-ci sont tirés du travail de Keita et al (1977) à partir d'une courbe. Nous pouvons noter l'excellent accord qui existe entre les deux représentations de la résistivité en fonction de la concentration, et notamment le sens de la concavité.

Nous avons reporté sur la figure 4.8, pour les comparer à nos résultats expérimentaux, les valeurs du P T A calculées à 25,50 et 75 % atomiques de Sn. Les P T A des corps purs ont été ajustés pour rechercher les paramètres de dépendance en énergie. La courbe calculée est légèrement en-dessous de la courbe expérimentale, mais comme pour la résistivité, l'allure générale est reproduite ainsi que le sens de la concavité.

Nous devons noter que la résistivité de l'alliage Al-Sn du côté riche en aluminium, obéit assez bien aux deux règles qui gouvernent la dépendance en concentration de la résistivité d'alliages solides dilués. La règle de Nordheim énonce que la résistivité d'un alliage doit être sensiblement proportionnelle au produit des fractions molaires des deux constituants ($R \propto C_1C_2$). La règle de Linde spécifie que la vitesse de croissance de la résistivité avec la concentration, dans un alliage dilué, doit être proportionnelle au carré de la différence entre les valences des constituants ($dR/dC_{Sn} \propto (Z_{Al} - Z_{Sn})^2$).

Contrairement aux résultats de résistivité observés sur les systèmes avec eutectique, Al-Sn ne présente aucune anomalie. Roll et Motz (1957) ont trouvé un comportement irrégulier dans les alliages de valence différente, comme Zn-Al et Zn-Sn, bien que ce ne soit pas au voisinage de la composition eutectique. Roll et Swamy (1961) en ont trouvé également dans les systèmes Cd-Pb et Cd-Zn, mais aucune interprétation de ces phénomènes n'a été offerte.

Délaissant l'aspect phénoménologique, il ressort de nos résultats que la théorie de Faber-Ziman explique de façon satisfaisante les propriétés de transport électronique de l'alliage Al-Sn. Les deux constituants ne diffèrent guère par leur valence, par contre leurs volumes atomiques ne sont pas suffisamment voisins pour que la valeur de k_F soit ignorée. Pour prédire la résistivité et le P T A de Al-Sn, on ne peut se contenter d'un raisonnement qualitatif sur les positions relatives des pics principaux des facteurs de structure partiels, des noeuds des pseudopotentiels et de $2k_F$; il faut avoir une connaissance précise de chacune de ces entités.

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à l'étude de plusieurs aspects des métaux liquides.

Tout d'abord l'aspect structural des métaux purs a été étudié au moyen de modèles. C'est en utilisant essentiellement l'approximation de la phase aléatoire que sont apparus les rapports existant entre les différentes régions d'un potentiel interionique et celles du facteur de structure des métaux liquides.

Il est bien connu que l'allure générale de a(q) est déterminée par les interactions à courtes distances, de type sphères dures. Néanmoins, le comportement de a(q) aux grandes valeurs de q (atténuation et déphasage des oscillations), aux très petites valeurs de q (a(0) trop important pour les métaux polyvalents) et quelquefois aux valeurs intermédiaires de q (épaulement et dissymétrie du premier pic), nous a contraints à améliorer le potentiel effectif interionique, ainsi que les approximations qui permettent le passage de u(R) à a(q). C'est pour cette raison que l'étude de la structure des métaux purs a été reconsidérée dans le chapitre 3, en calculant de manière précise et complète le potentiel interionique, avec la méthode des modèles de potentiel, et en utilisant l'approximation de la phase aléatoire optimisée. Cette démarche est puissante car il est bien établi, à l'heure actuelle, que le facteur de structure est le test ultime des approximations de la théorie des liquides et des interactions dans les métaux simples.

L'approximation de la phase aléatoire optimisée, telle qu'elle a été utilisée ici, est une technique avantageuse qui permet de comparer simultanément les effets sur la structure, des composantes à courte et à longue portée, du potentiel interionique. Elle permet également de montrer que les différences remarquables, concernant la structure des métaux simples, peuvent très souvent être décrites à partir des caractéristiques d'un modèle de potentiel non local (les paramètres du modèle, la distribution spatiale de la lacune de charge, l'approximation de masse effective, les effets d'échange et corrélation).

Mais il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine. Disposant d'un puissant outil de calcul avec le programme du modèle de potentiel non local de Shaw et celui de la structure dans l'approximation de la phase aléatoire optimisée, nous sommes en mesure d'entreprendre d'autres travaux comme l'étude systématique de la structure d'un ensemble d'éléments judicieusement choisis et l'étude de la structure en fonction de la température ou de la pression. Avec le modèle de potentiel, il est aussi possible d'envisager le calcul de la matrice optique ou de la densité d'états dans le liquide, ou encore du spectre de phonons dans le solide.

Le second aspect de cette étude a été réservé aux propriétés de transport électronique des métaux et alliages liquides à base d'aluminium. Un dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu a été conçu et mis au point en tenant compte des contraintes imposées. En raison de l'incompatibilité entre l'aluminium liquide et le quartz, les cellules en silice fondue ont été abandonnées au profit de nacelles en alumine. Une attention particulière a été réservée au choix des matériaux réfractaires, compte tenu des phases métalliques et gazeuse en présence, et une étude systématique des facteurs risquant de perturber les résultats, tout au long de la chaîne de mesure, a été entreprise. La technique utilisée, de conception simple et d'emploi facile, est bien adaptée à la mesure du P T A de métaux et alliages liquides jusqu'à 1200°C. Les chocs thermiques ne sont pas à craindre et de ce fait on peut effectuer les mesures rapidement. La méthode est déconseillée avec les éléments à tension de vapeur élevée, corrosifs vis-à-vis des fils de thermocouples ; par contre elle est très souple avec des systèmes comme Al-Sn et Al-Cu.

Ici encore de nombreux développements sont possibles. Pour des raisons qui ont déjà été évoquées, nous souhaitons entreprendre l'étude du P T A d'alliages de terres rares légères avec un métal simple, comme La-Al. La poursuite de l'étude de Al-Sb est également envisagée. Ce système est encore assez mal connu et une étude complète, par des mesures directes de structure, devrait contribuer à éclaircir le mécanisme des liaisons dans le composé AlSb.

La troisième voie abordée dans ce travail concerne les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport électronique du système Al-Sn. Les calculs reposent sur deux aspects de la théorie des métaux liquides : la théorie électronique qui traite les interactions électron-électron et électron-ion et le modèle de sphères dures d'un mélange binaire pour l'étude des inter-

actions ion-ion. C'est la méthode variationnelle, avec l'utilisation de l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov, qui lie l'énergie du système réel à celle du système de référence. Dans l'alliage binaire, l'énergie libre nécessaire au calcul des autres grandeurs macroscopiques, est minimisée par rapport aux deux diamètres de sphères dures. Les autres grandeurs thermodynamiques qui en sont déduites sont extrêmement sensibles aux quantités qui entrent dans le calcul, comme la masse volumique de l'alliage, les paramètres du modèle de potentiel, la fonction diélectrique... Après avoir discuté l'influence de ces différentes quantités sur les résultats des grandeurs thermodynamiques en liaison avec les effets de taille, d'électronégativité et de transfert de charge, la résistivité et le P T A de Al-Sn ont aussi été calculés dans le cadre du formalisme de Faber-Ziman.

Le programme de calcul que nous avons mis au point permet d'envisager une étude systématique d'autres alliages ou le calcul de la limite de phase, séparant la région à une phase de la région à deux phases, dans un mélange binaire de métaux liquides. La solubilité mutuelle des deux constituants dans l'alliage peut en effet être déterminée à température T et pression p par la courbe G(C, T, p) en fonction de la concentration C. Si les constituants sont complètement miscibles, cette courbe a une concavité positive à toute concentration $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,p} > 0$. Si les constituants ne sont pas complètement miscibles, les limites de solubilité sont trouvées en construisant la tangente commune à deux points de la courbe G(C, T, p). Dans la région située entre ces deux points de tangence, l'alliage est instable car son énergie libre peut diminuer, par séparation en deux phases intermédiaires.

La théorie des métaux liquides est encore parsemée de nombreux points d'interrogation et un grand effort, tant expérimental que théorique, reste encore à faire avant que les propriétés des systèmes désordonnés métalliques soient vraiment comprises. Le manque de progrès de ces systèmes, par rapport à ceux de l'état solide, a longtemps été dû à l'absence d'applications pratiques des métaux et alliages liquide, mis à part les aspects liés à l'élaboration. Mais récemment, leurs possibilités d'utilisation sont allées croissant.

- La forte conductibilité thermique de ces matériaux les désigne comme fluide caloporteur dans les centrales nucléaires. Un certain nombre de centrales utilisent déjà un alliage à la composition eutectique de sodium ou de potassium liquide ; le choix de tel ou tel alliage demande une étude approfondie de ses

propriétés physiques.

- Leur forte conductibilité électrique les désigne comme élément à ajouter au plasma dans les générateurs magnétohydrodynamiques (M H D). Il existe d'ailleurs des installations fonctionnant exclusivement avec des métaux liquides. Bien que d'un rendement inférieur à celui des générateurs M H D à plasma, leur faible encombrement (dispositif sans organe mobile) les fait parfois préférer aux installations M H D à plasma.

- Du point de vue théorique, les métaux liquides sont représentatifs d'une classe importante de systèmes désordonnés dont la structure est dominée par des intéractions à deux corps. Ils sont aussi nécessaires, comme point de départ de la métallurgie, puisque les alliages solides sont formés à partir de la phase liquide. La compréhension des alliages liquides peut aussi aider à clarifier les questions relatives à la stabilité des verres métalliques, qui sont des systèmes amorphes métastables, formés par refroidissement rapide d'un alliage liquide, à une composition favorable.

- Enfin les métaux liquides ne doivent pas être négligés en géophysique et en astrophysique, puisque l'intérieur de la terre est un mélange de fer et de nickel en fusion, alors que les étoiles géantes contiennent probablement des mélanges liquides d'hydrogène et d'hélium métalliques et que les naines blanches, avec leur densité considérable, constituent un état particulier de la matière.

A N N E X E A

STATISTIQUE DES SYSTEMES EN EQUILIBRE

1- FONDEMENTS DE LA MECANIQUE STATISTIQUE

La mécanique statistique a pour objet l'étude des propriétés macroscopiques d'un système physique, à partir de ses propriétés atomiques. La méthode consiste à faire correspondre au système physique étudié, un ensemble fictif de nombreux systèmes identiques et indépendants, dans des états différents et à établir des relations entre les propriétés physiques du système réel et le comportement moyen de cet ensemble fictif. Cet ensemble de systèmes est appelé habituellement ensemble de Gibbs. L'état de chaque système (élément de l'ensemble de Gibbs) est représenté par un point dans l'espace des phases à 6N dimensions (N étant le nombre de particules constituant le système réel). Nous désignons un point de l'espace des phases par $(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N) = (\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N)$ et l'élément de volume par $d\Gamma = d\tilde{r}_1 \dots d\tilde{r}_N . d\tilde{p}_1 \dots d\tilde{p}_N = d\tilde{r}^N . d\tilde{p}^N$.

Comme chaque système est représenté par un point de l'espace des phases, l'ensemble d'un très grand nombre X de systèmes sera représenté par un nuage de X points dans Γ. Si la densité des points (densité des phases) est $f(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N)$ le nombre de points contenus dans l'élément de volume $d\Gamma$ entourant un point $(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N)$ est :

$$f(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N)\, d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N \quad \text{et} \quad X = \int f(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N)\, d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N$$

On appelle densité de probabilités dans l'espace des phases, le quotient de la densité des phases par le nombre total X de systèmes de l'ensemble fictif ; cette quantité est par définition normée à l'unité :

$$P_N(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N) = \frac{1}{X} . f(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N) \qquad \text{(A.1.1)}$$

Ce résultat étant posé, on peut alors définir un certain nombre d'autres densités de probabilités, ou fonctions de distribution :

a) dans l'espace de configuration en intégrant au préalable sur l'espace des impulsions :

$$P_N(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_N) = \int P_N(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_N;\tilde{p}_1,\dots\tilde{p}_N)\, d\tilde{p}^N \tag{A.1.2}$$

b) dans l'espace des impulsions en intégrant sur l'espace de configuration :

$$P_N(\tilde{p}_1,\dots\tilde{p}_N) = \int P_N(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_N;\tilde{p}_1,\dots\tilde{p}_N)\, d\tilde{r}^N \tag{A.1.3}$$

c) dans une partie de l'espace des phases, afin de trouver dans tout système pris au hasard un groupe de n particules distinctes ($\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n$) :

$$P_N^{(n)}(\tilde{r}_{\alpha_1},\dots\tilde{r}_{\alpha_n};\tilde{p}_{\alpha_1},\dots\tilde{p}_{\alpha_n}) = \int P_N(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_N;\tilde{p}_1,\dots\tilde{p}_N)\, d\tilde{r}^{N-n}\, d\tilde{p}^{N-n} \tag{A.1.4}$$

Notons enfin que si l'on étudie un système réel constitué de particules identiques et indiscernables, on doit introduire de nouvelles fonctions de distribution obtenues à partir des précédentes par des relations du type :

$$\rho_N^{(n)}(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_n;\tilde{p}_1,\dots\tilde{p}_n) = \frac{N!}{(N-n)!}\int P_N(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_N;\tilde{p}_1,\dots\tilde{p}_N)\, d\tilde{r}^{N-n}\, d\tilde{p}^{N-n} \tag{A.1.5}$$

Le facteur N! / (N - n)! correspond à toutes les possibilités de choisir n particules parmi les N particules identiques du système réel. Dans l'étude des fonctions de distribution, la fonction la plus importante est :

$$\rho_N^{(n)}(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!}\int P_N(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_N;\tilde{p}_1,\dots\tilde{p}_N)\, d\tilde{r}^{N-n}\, d\tilde{p}^N$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!}\int P_N(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_N)\, d\tilde{r}^{N-n} = \frac{N!}{(N-n)!}\, P_N^{(n)}(\tilde{r}_1,\dots\tilde{r}_n) \tag{A.1.6}$$

Le problème de fond de la mécanique statistique est de savoir comment calculer les grandeurs macroscopiques d'un système réel à partir des propriétés de l'ensemble de Gibbs évoluant dans l'espace des phases. La solution réside dans l'hypothèse fondamentale de la mécanique statistique, à savoir que

la valeur moyenne d'une grandeur physique G du système réel s'obtient au moyen de la relation suivante :

$$\langle G \rangle = \int G(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N) \cdot P_N(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N) \, d\tilde{r}^N \, d\tilde{p}^N \qquad (A.1.7)$$

Il existe plusieurs sortes d'ensembles fictifs, mais les deux plus importants pour nous sont l'ensemble canonique et l'ensemble grand canonique.

2- DISTRIBUTION D'EQUILIBRE DANS L'ENSEMBLE CANONIQUE

L'ensemble canonique est constitué par une collection de systèmes possédant même volume V, même nombre de particules N et même température T. Dans cet ensemble la densité de probabilité $P_N(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N ; \tilde{p}_1, \dots \tilde{p}_N) = P_N(\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N)$ a pour expression :

$$P_N(\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N) = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \cdot \frac{1}{Q_N(V,T)} \cdot \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N)\right] \qquad (A.2.1)$$

h est la constante de Planck, $\beta = 1/k_B T$ et $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système. N! provient du fait que les particules sont identiques et h^{3N} indique que le volume dans l'espace des phases est mesuré en unité h^{3N}. De cette façon, le facteur de normalisation Q_N et la probabilité $P_N(\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N) \, d\tilde{r}^N \, d\tilde{p}^N$ sont sans dimension. Quant au facteur de normalisation Q_N appelé fonction de partition, il est défini par :

$$\int P_N(\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N) \, d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N = 1 \quad \Rightarrow \quad Q_N = \frac{1}{N! \, h^{3N}} \int \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N)\right] d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N \qquad (A.2.2)$$

Séparons l'hamiltonien en un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle :

$$\mathcal{H}(\tilde{r}^N ; \tilde{p}^N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} p_i^2 + V(\tilde{r}_1, \dots \tilde{r}_N) \qquad (A.2.3)$$

En effectuant d'abord l'intégration sur les impulsions, la fonction de partition se réduit à :

$$Q_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} Z_N \tag{A.2.4}$$

Λ est la longueur d'onde thermique de De Broglie définie par l'expression :

$$\frac{1}{\Lambda^{3N}} = \frac{1}{h^{3N}} \left\{ \int \exp\left[-\beta p_x^2/2m\right] dp_x \right\}^{3N} = \frac{1}{h^{3N}} \left(2\pi m k_B T\right)^{3N/2} \tag{A.2.5}$$

et Z_N est l'intégrale de configuration :

$$Z_N = \int \exp\left[-\beta V(\tilde{r}^N)\right] d\tilde{r}^N \tag{A.2.6}$$

En ces termes on obtient la fonction de distribution en configuration sous la forme :

$$P_N(\tilde{r}^N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{N!\,\Lambda^{3N}}{Z_N} \left\{ \int \exp\left[-\beta p_x^2/2m\right] dp_x \right\}^{3N} . \exp\left[-\beta . V(\tilde{r}^N)\right]$$

$$P_N(\tilde{r}^N) = \frac{1}{Z_N} \exp\left[-\beta . V(\tilde{r}^N)\right] \tag{A.2.7}$$

L'expression de la fonction de distribution $\rho_N^{(n)}$ d'un groupe de n particules identiques parmi N se réduit alors à :

$$\rho_N^{(n)}(\tilde{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int P_N(\tilde{r}^N)\, d\tilde{r}^{N-n}$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} . \frac{1}{Z_N} \int \exp\left[-\beta . V(\tilde{r}^N)\right] d\tilde{r}_{n+1} \ldots d\tilde{r}_N \tag{A.2.8}$$

La normalisation de cette fonction de distribution conduit à :

$$\int \rho_N^{(n)}(\tilde{r}_N)\, d\tilde{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!}\frac{1}{Z_N}\int \exp\left[-\beta V(\tilde{r}^N)\right] d\tilde{r}^N = \frac{N!}{(N-n)!} \qquad (A.2.9)$$

En particulier si n = 1 et si le fluide est homogène on a :

$$\frac{1}{V}\int \rho_N^{(1)}(\tilde{r}).\, d\tilde{r} = \frac{1}{V}\frac{N!}{(N-1)!} = \frac{N}{V} = \rho \qquad (A.2.10)$$

ρ est appelé "densité particulaire" (number density).

On a l'habitude d'introduire ici une nouvelle fonction appelée fonction de corrélation, qui est définie de la façon suivante :

$$g_N^{(n)}(r^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\tilde{r}^n)}{\rho^n} \qquad (A.2.11)$$

Elle est en fait une mesure du degré d'indépendance des particules entre elles et, dans la limite où la position de chacune des n particules serait indépendante des (n - 1) particules restantes $\rho_N^{(n)}(\tilde{r}^n) \longrightarrow \rho^n$ et $g_N^{(n)}(\tilde{r}^n) \longrightarrow 1$. Si le fluide est isotrope, la fonction de corrélation de paire, ou fonction de distribution radiale, est d'une très grande importance car elle est susceptible d'une détermination expérimentale. On la note : $g_N^{(2)}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2) = g(r)$.

La quantité $\rho_N^{(n)}(\tilde{r}^n) \,.\, d\tilde{r}^n$ représente la probabilité de trouver simultanément une particule dans $d\tilde{r}_1$ en $\tilde{r}_1$, une autre dans $d\tilde{r}_2$ en $\tilde{r}_2$ etc... sans tenir compte de la position des (N - n) particules restantes.

Compte tenu de la définition de la valeur moyenne d'une grandeur macroscopique G du système réel, nous avons :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N!\, h^{3N}\, Q_N}\int G(\tilde{r}^N; \tilde{p}^N).\, \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\tilde{r}^N; \tilde{p}^N)\right] d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N \qquad (A.2.12)$$

Ceci étant posé, la connexion entre la mécanique statistique et la thermodynamique repose sur le fait que l'énergie libre de Helmholtz est liée

à la fonction de partition par la relation fondamentale suivante :

$$F = E - TS = -k_B T \ln Q_N \tag{A.2.13}$$

Connaissant la fonction de partition, on peut calculer toute fonction d'état du système réel, à l'aide de la thermodynamique classique ; par exemple :

$$dF = -S\,dT - p\,dV \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Q_N + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_N \tag{A.2.14}$$

$$E = F + TS = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q_N \tag{A.2.15}$$

Si comme on le pose généralement, l'énergie d'intéraction est une somme de potentiels de paire $V(\tilde{r}^N) = \sum_{i<j} u(\tilde{r}_{ij})$, les expressions de la pression et de l'énergie interne deviennent :

$$p = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int d\tilde{r} \,.\, r \,.\, \frac{\partial}{\partial r} u(r) \,.\, g(r) \tag{A.2.16}$$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N\rho}{2} \int d\tilde{r} \,.\, u(r) \,.\, g(r) \tag{A.2.17}$$

3- DISTRIBUTION D'EQUILIBRE DANS L'ENSEMBLE GRAND CANONIQUE

Dans certains cas il peut être avantageux d'utiliser l'ensemble grand canonique qui est constitué par une collection de systèmes possédant même volume V, même température T et un nombre de particules N qui peut varier par suite d'échanges avec un réservoir.

Les systèmes de cet ensemble qui sont dits "ouverts", sont caractérisés par leur volume V, leur température T et le potentiel chimique μ_i des différentes espèces de particules. Pour simplifier un peu la présentation, supposons qu'il n'existe qu'une espèce de particules. Le potentiel thermodynamique d'un système ouvert n'est plus l'énergie libre de Helmholtz mais :

$\Omega = F - N\mu = - p.V$

La densité de probabilité sera donc légèrement modifiée par rapport à celle de l'ensemble canonique, à cause de la nouvelle variable μ .

$$P(N;\tilde{r}^N;\tilde{p}^N) = \frac{1}{N!\,h^{3N}\,\Xi} \exp\left[-\beta\,\mathcal{H}(\tilde{r}^N;\tilde{p}^N) + \beta.N.\mu\right] \tag{A.3.1}$$

Le facteur de normalisation qui s'appelle fonction de grande partition est obtenu comme précédemment par la condition de normalisation de la densité de probabilité :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int P(N;\tilde{r}^N;\tilde{p}^N)\, d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N = 1$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!\,h^{3N}}.\exp\beta N\mu \,.\int \exp\left[-\beta\,\mathcal{H}(\tilde{r}^N;\tilde{p}^N)\right] d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N \tag{A.3.2}$$

Le lien entre cette fonction de partition et celles de l'ensemble canonique se fait au moyen des formules suivantes :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\beta N\mu \,.\, Q_N = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z^N}{N!}\right).\, Z_N \tag{A.3.3}$$

$z = (\exp\beta\mu)/\Lambda^3$ est la fugacité ou activité. (A.3.4)

La probabilité P(N) de trouver le système avec exactement N particules, sans tenir compte de leur position et de leur impulsion, est obtenue en intégrant $P(N\,;\,\tilde{r}^N\,;\,\tilde{p}^N)$ sur les coordonnées et les impulsions :

$$P(N) = \int P(N;\tilde{r}^N;\tilde{p}^N)\, d\tilde{r}^N d\tilde{p}^N = \frac{1}{\Xi}\left(\exp\beta N\mu\right).\, Q_N = \frac{1}{\Xi}\,\frac{z^N}{N!}\, Z_N \tag{A.3.5}$$

En appliquant la définition de la valeur moyenne, cette relation permet de calculer le nombre moyen de particules se trouvant dans le système ouvert :

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N.P(N) = \sum_{N=0}^{\infty} N.\frac{1}{\Xi}\frac{z^N}{N!}Z_N = \frac{z}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial z} = \frac{\partial \operatorname{Ln} \Xi}{\partial(\beta\mu)} \tag{A.3.6}$$

Nous avons de façon similaire :

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2.P(N) = \sum_{N=0}^{\infty} N^2.\frac{1}{\Xi}\frac{z^N}{N!}Z_N = \frac{\partial^2 \Xi}{\partial(\beta\mu)^2} \tag{A.3.7}$$

Mais le calcul de la fluctuation du nombre de particules autour de la valeur moyenne est plus intéressant. Pour l'obtenir il faut différencier $\langle N \rangle$ par rapport à $\beta\mu$, compte tenu de A.3.4, A.3.6 et A.3.7.

$$\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\beta\mu} = z\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial z} = z\sum_{N=0}^{\infty} N^2\frac{z^{N-1}}{\Xi.N!}Z_N + z\sum_{N=0}^{\infty}\frac{N z^N}{N!}Z_N\left(-\frac{\sum_{N=0}^{\infty} N.z^{N-1}}{\Xi^2.N!}Z_N\right)$$

$$\frac{1}{\langle N\rangle}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\beta\mu} = \frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle} \tag{A.3.8}$$

L'expression de la fonction de distribution d'un groupe de n particules identiques parmi N sera également modifiée par rapport à celle de l'ensemble canonique. On les distinguera par l'indice N en bas à droite :

$$\rho^{(n)}(\tilde{r}^n) = \frac{1}{\Xi}\sum_{N\geqslant n}^{\infty}\frac{z^N}{(N-n)!}\int \exp\left[-\beta V(\tilde{r}^N)\right] d\tilde{r}_{n+1}\ldots d\tilde{r}_N$$

$$\rho^{(n)}(\tilde{r}^n) = \frac{1}{\Xi}\sum_{N\geqslant n}^{\infty}\frac{z^N}{N!}Z_N\,\rho_N^{(n)}(\tilde{r}^n) = \sum_{N\geqslant n}^{\infty}\rho_N^{(n)}(\tilde{r}^n).P(N) \tag{A.3.9}$$

La normalisation de cette fonction de distribution conduit à :

$$\int \rho^{(n)}(\tilde{r}^n)\,d\tilde{r}^n = \sum_{N\geqslant n}^{\infty}\frac{N!}{(N-n)!}.P(N) = \left\langle\frac{N!}{(N-n)!}\right\rangle \tag{A.3.10}$$

En particulier si n = 1 et si le fluide est homogène, nous aboutissons à :

$$\frac{1}{V}\int \rho^{(1)}(\tilde{r}).\,d\tilde{r} = \rho^{(1)}(\tilde{r}) = \frac{\langle N\rangle}{V} \qquad \text{(A.3.11)}$$

Notons que dans la limite thermodynamique, c'est-à-dire quand $\langle N\rangle \to \infty$ et $V \to \infty$ avec $\langle N\rangle / V = \rho$ les ensembles canonique et grand canonique deviennent équivalents. Si n = 2 nous obtenons :

$$\int \rho^{(2)}(\tilde{r}_1,\tilde{r}_2)\, d\tilde{r}_1\, d\tilde{r}_2 = \langle N(N-1)\rangle = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle \qquad \text{(A.3.12)}$$

Comme pour l'ensemble canonique, on définit ici les fonctions de corrélation par la relation :

$$g^{(n)}(\tilde{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\tilde{r}^n)}{\rho^n} \qquad \text{(A.3.13)}$$

On rencontre fréquemment une quantité appelée fonction de corrélation totale définie par :

$$h(\tilde{r}_1,\tilde{r}_2) = g^{(2)}(\tilde{r}_1,\tilde{r}_2) - 1$$

En soustrayant les équations A.3.11 et A.3.12, on obtient une relation qui contribue à la détermination de l'équation d'état de compressibilité :

$$\int \left[\rho^{(2)}(\tilde{r}_1,\tilde{r}_2) - \rho^{(1)}(\tilde{r}_1).\rho^{(1)}(\tilde{r}_2)\right] d\tilde{r}_1\, d\tilde{r}_2 = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle - \langle N\rangle^2$$

Introduisons dans l'équation précédente la fonction de distribution radiale après avoir fait l'hypothèse du fluide isotrope. De cette façon l'équation ne dépend que de la distance r qui sépare deux particules.

$$\int \rho^2 \left[g^{(2)}(r) - 1\right] d\tilde{r}_1\, d\tilde{r}_2 = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle - \langle N\rangle^2 \qquad \text{(A.3.14)}$$

Si l'on effectue maintenant l'intégration suivant $\tilde{r}_2$ en maintenant $\tilde{r}_1$ fixe, l'intégrant ne sera sensiblement différent de zéro qu'au voisinage de

$\tilde{r}_1$ à cause des intéractions à courte distance. On pourra donc intégrer sans erreur appréciable $\tilde{r}_1$ sur tout l'espace, de sorte que l'intégrale sur $\tilde{r}_2$ sera indépendante de $\tilde{r}_1$:

$$V\rho^2 \int_0^\infty \left[g^{(2)}(r) - 1\right] . 4\pi r_2^2 \, dr_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty \left[g^{(2)}(r) - 1\right] r^2 . \, dr = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \qquad \text{(A.3.15)}$$

La liaison entre la mécanique statistique et la thermodynamique se fait comme précédemment à l'aide de la relation entre le potentiel thermodynamique et la fonction de grande partition :

$$-\Omega = pV = k_B T \, \mathrm{Ln}\, \Theta \qquad \text{(A.3.16)}$$

Nous pouvons maintenant accéder à toutes les fonctions d'état du système réel et en particulier trouver la relation qui existe entre les fluctuations du nombre de particules et la compressibilité isotherme χ_T :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{1}{\beta V} \frac{\partial \mathrm{Ln}\, \Theta}{\partial \mu} = \frac{\langle N \rangle}{V} = \rho$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T . \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T = \left(\rho \chi_T\right) . \rho$$

Les fluctuations du nombre de particules peuvent être exprimées,en utilisant A.3.8 et les expressions précédentes, en fonction de la compressibilité :

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\langle N \rangle} \frac{\partial \langle N \rangle}{\beta . \partial \mu} = \frac{1}{\langle N \rangle} \frac{V}{\beta} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T = \rho . k_B T . \chi_T \qquad \text{(A.3.17)}$$

En combinant cette dernière expression avec la relation A.3.15 on aboutit à l'équation de compressibilité, dont l'utilisation n'est pas limitée

aux systèmes de particules interagissant avec un potentiel de paire :

$$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty \left[g^{(2)}(r) - 1 \right] r^2 . dr = \rho . k_B T . \chi_T \qquad \text{(A.3.18)}$$

4- LA DERIVEE FONCTIONNELLE

Arrivés à ce stade de l'étude de la mécanique statistique classique, nous pouvons résumer l'idée essentielle développée par Gibbs de la façon suivante. Sur la base des évènements équiprobables, on peut construire un certain nombre d'ensembles en équilibre . Les deux plus importants sont l'ensemble canonique et l'ensemble grand canonique, mais ils deviennent équivalents dans la limite thermodynamique. En outre le facteur de normalisation, ou fonction de partition, correspondant à ces ensembles contient toutes les informations nécessaires au calcul des grandeurs thermodynamiques. Il existe pourtant une seconde possibilité pour calculer ces grandeurs, basée sur l'utilisation des fonctions de distribution. Dans cette méthode, les fonctions thermodynamiques sont exprimées comme des moyennes de fonctions dynamiques évaluées au moyen des fonctions de distribution. On peut se demander quel est l'avantage de développer plutôt une méthode que l'autre. Le grand intérêt de la méthode des fonctions de distribution est qu'elle peut être englobée dans le cadre d'une théorie plus générale étudiant les phénomènes à l'état d'équilibre et les phénomènes hors équilibre ; quant à la méthode des fonctions de partition, en dépit de son extrême élégance, elle ne peut s'appliquer qu'à des ensembles stationnaires.

Le lien entre les deux méthodes a été réalisé, entre autres par Lebowitz et Percus (1963), en faisant appel à la notion de fonctionnelle. Par ailleurs, cette méthode a permis à ces auteurs de donner une démonstration de l'équation de Percus-Yevick, c'est pourquoi nous pensons qu'il peut être intéressant d'introduire ici les fondements de la méthode.

Une fonctionnelle est une loi de correspondance F qui associe à toute fonction f(x) définie dans un certain intervalle $[a, b]$ une valeur déterminée I d'un paramètre scalaire. Notons que si l'on établit une correspondance entre nombres on parle de fonction, et que s'il y a correspondance entre fonctions on parle d'opérateur. L'exemple le plus courant de fonctionnelle est celui où elle se présente sous forme d'intégrale :

$$I = F\left[\overset{b}{\underset{a}{f(x)}}\right] = \int_a^b f(x).\,dx \qquad \text{(A.4.1)}$$

Parmi les opérations réalisées sur les fonctionnelles, la plus importante est la dérivée fonctionnelle ; c'est une extension naturelle de la dérivée usuelle par rapport à ses variables. A une variation $\delta f(x)$ de l'argument $f(x)$ correspond une variation δF de la fonctionnelle $F\left[f(x)\right]$. La variation δF de la fonctionnelle ainsi que la dérivée fonctionnelle définies par les relations suivantes, doivent nécessairement être des formes linéaires de $\delta f(x)$, lorsque $\delta f(x)$ tend vers zéro :

$$\delta F = \int_a^b A\left[f(x), x\right].\,\delta f(x)\,dx \qquad \text{avec} \quad A\left[f(x), x\right] = \frac{\delta F}{\delta f(x)} \qquad \text{(A.4.2)}$$

La dérivée fonctionnelle $A\left[f(x),\ x\right]$ est encore une fonctionnelle de $f(x)$, mais elle peut aussi dépendre de x. Pour clarifier ces notions considérons l'exemple suivant :

$$F\left[f(x)\right] = \int_a^b \left(f(x)\right)^2.\,dx \qquad \text{avec} \quad f(x) = \sin x$$

L'accroissement ΔF de la fonctionnelle concomitante à la variation $\delta f = \alpha x^3$ par exemple (α est un paramètre petit) est tel que :

$$F + \Delta F = \int_a^b \sin^2 x\ dx + 2\int_a^b \sin x.\ \alpha x^3.\,dx + \int_a^b \left(\alpha x^3\right)^2 dx$$

tandis que la variation ne sera que la partie linéaire en $\delta f(x)$, c'est-à-dire :

$$\delta F = 2\int_a^b \sin x.\ \alpha x^3.\,dx = \int_a^b \frac{\delta F}{\delta f(x)}.\ \delta f(x).\,dx$$

et $$\frac{\delta F}{\delta f(\xi)} = A\left[f(\xi), \xi\right] = 2\sin \xi$$

est la dérivée fonctionnelle à la valeur $x = \xi$.

Généralement la dérivée fonctionnelle est encore une fonctionnelle, qui dépend néanmoins de la variable x. Considérons encore l'exemple suivant qui sera utile par la suite :

$$F\left[f(x)\right] = k_0 + \sum_{i=1}^{n} \int_a^b \cdots \int_a^b k_i\,(x_1, \ldots x_i) \cdot f(x_1) \ldots f(x_i) \cdot dx_1 \ldots dx_i$$

où k_0 est une constante. La variation δF correspondant à l'incrément $\delta f(x)$ peut être calculée comme dans l'exemple précédent ; on trouve :

$$\delta F = \sum_{i=1}^{n} i \int_a^b \delta f(\xi) \cdot d\xi \cdot \int_a^b \cdots \int_a^b k_i\,(x_1, \ldots, x_{i-1}, \xi)$$

$$\times\ f(x_1) \ldots f(x_{i-1}) \cdot dx_1 \ldots dx_{i-1}$$

Le facteur n provient du fait que les i fonctions f(x) peuvent produire la variation δf. La dérivée fonctionnelle première à la valeur x = ξ est :

$$\frac{\delta F}{\delta f(\xi)} = k_1(\xi) + \sum_{i=2}^{n} i \int_a^b \cdots \int_a^b k_i\,(x_1, \ldots, x_{i-1}, \xi)$$

$$\times\ f(x_1) \ldots f(x_{i-1}) \cdot dx_1 \ldots dx_{i-1}$$

Ceci explique que la dérivée fonctionnelle est généralement une fonctionnelle dépendant d'une valeur particulière ξ de x.

L'extension des fonctionnelles aux fonctions vectorielles définies sur un volume donné ainsi que leurs dérivées première et seconde sont :

$$\delta F = \int A\left[f(\tilde{r}), \tilde{r}\right] \cdot \delta f(\tilde{r}) \cdot d\tilde{r} \quad \text{avec} \quad A\left[f(\tilde{r}), \tilde{r}\right] = \frac{\delta F}{\delta f(\tilde{r})}$$

$$\delta A = \int B\left[f(\tilde{r}_1), \tilde{r}_1, \tilde{r}_2\right] \cdot \delta f(\tilde{r}_2) \cdot d\tilde{r}_2 \quad \text{avec} \quad B\left[f(\tilde{r}_1), \tilde{r}_1, \tilde{r}_2\right] = \frac{\delta A}{\delta f(\tilde{r}_2)} = \frac{\delta^2 F}{\delta f(\tilde{r}_2) \cdot \delta f(\tilde{r}_1)}$$

(A.4.3)

La dérivée seconde dépend de deux variables $\tilde{r}_1$ et $\tilde{r}_2$; elle peut donc être l'objet d'une représentation matricielle, de sorte que la dérivée inverse $\delta f(\tilde{r}_2) / \delta A$ est la matrice inverse. Ces deux matrices obéissent à la relation suivante :

$$\int d\tilde{r}_3 \cdot \frac{\delta A[f(\tilde{r}_1), \tilde{r}_1]}{\delta f(\tilde{r}_3)} \cdot \frac{\delta f(\tilde{r}_3)}{\delta A[f(\tilde{r}_2), \tilde{r}_2]} = \delta(\tilde{r}_1 - \tilde{r}_2) \tag{A.4.4}$$

Plus généralement, la dérivée d'une fonctionnelle par rapport à une autre fonctionnelle est définie de la manière suivante :

$$\frac{\delta A[f(\tilde{r}_1), \tilde{r}_1]}{\delta B[f(\tilde{r}_2), \tilde{r}_2]} = \int d\tilde{r}_3 \cdot \frac{\delta A[f(\tilde{r}_1), \tilde{r}_1]}{\delta f(\tilde{r}_3)} \cdot \frac{\delta f(\tilde{r}_3)}{\delta B[f(\tilde{r}_2), \tilde{r}_2]} \tag{A.4.5}$$

5- LA FONCTION DE CORRELATION DIRECTE

Afin d'appliquer le concept de dérivée fonctionnelle aux fonctions de distribution, considérons un système physique dont l'hamiltonien est de la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p^2}{2m} + V(\tilde{r}_1, \ldots \tilde{r}_N) + \sum_{i=1}^{N} \Psi(\tilde{r}_i)$$

Le dernier terme est le potentiel d'un champ de force extérieur arbitraire, dépendant seulement de la position des particules. La fonction de partition de ce système peut s'écrire comme une fonctionnelle de Ψ :

$$Q_N[\Psi] = \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} Z_N[\Psi] \quad \text{avec} \quad Z_N[\Psi] = \int \exp \beta \left[-V(\tilde{r}^N) - \sum_i \Psi(\tilde{r}_i) \right] d\tilde{r}^N \tag{A.5.1}$$

Calculons la variation de la fonctionnelle Ln $Q_N[\Psi]$ consécutive à une variation du champ extérieur :

$$\delta \ln Q_N[\Psi] = \delta \ln Z_N[\Psi] = -\frac{\beta}{Z_N[\Psi]} \int \left(\sum_i \delta\Psi_i \right) \cdot \exp \beta \left[-V(\tilde{r}^N) - \sum_i \Psi(\tilde{r}_i) \right] d\tilde{r}^N \tag{A.5.2}$$

En utilisant la propriété de symétrie de l'intégrant, nous notons que les N ter-

mes dans la somme sur i donnent la même contribution, de sorte que :

$$\delta \ln Q_N[\Psi] = -\frac{\beta}{Z_N[\Psi]} N \int \delta\Psi(\tilde{r}_1) . \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N) - \sum_i \Psi(\tilde{r}_i)\right] d\tilde{r}^N$$

$$= -\beta \int \delta\Psi(\tilde{r}_1) d\tilde{r}_1 . \frac{N!}{Z_N[\Psi]\,(N-1)!} \int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N) - \sum_i \Psi(\tilde{r}_i)\right] d\tilde{r}_2 \ldots d\tilde{r}_N \qquad \text{(A.5.3)}$$

Si l'on compare ce résultat à la relation A.2.8, on voit apparaître dans l'intégrant la fonction de distribution à une particule en présence du champ extérieur :

$$\delta \ln Q_N[\Psi] = -\beta \int \rho_N^{(1)}[\Psi, \tilde{r}_1] . \delta\Psi(\tilde{r}_1) . d\tilde{r}_1 \qquad \text{(A.5.4)}$$

En utilisant maintenant la définition A.4.2 de la dérivée fonctionnelle, nous obtenons :

$$\rho_N^{(1)}[\Psi, \tilde{r}] = -k_B T \frac{\delta \ln Q_N[\Psi]}{\delta\Psi(\tilde{r})} \Longrightarrow \rho_N^{(1)}(\tilde{r}) = -k_B T \left[\frac{\delta \ln Q_N[\Psi]}{\delta\Psi}\right]_{\Psi=0} \qquad \text{(A.5.5)}$$

Ceci donne une nouvelle interprétation de la fonction de distribution à une particule : c'est la dérivée fonctionnelle première de l'énergie libre de Helmoltz par rapport au champ extérieur, dans la limite où celui-ci s'annule. C'est en fait la réponse de l'énergie libre à une petite variation de l'hamiltonien.

Déterminons maintenant la dérivée fonctionnelle seconde de Ln Q_N, en calculant la variation de la fonctionnelle $\rho_N^{(1)}[\Psi, \tilde{r}]$, qui s'écrit à partir de A.2.8 :

$$\delta\rho_N^{(1)}[\Psi, \tilde{r}_1] = N . \delta \left\{ \frac{\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N) - \sum_i \Psi(\tilde{r}_i)\right] d\tilde{r}_2 \ldots d\tilde{r}_N}{\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N) - \sum_i \Psi(\tilde{r}_i)\right] d\tilde{r}_1 \ldots d\tilde{r}_N} \right\}$$

$$= N.\frac{1}{Z_N^2[\Psi]}.\Big\{-\beta.Z_N[\Psi].\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N)-\sum_i \Psi(\tilde{r}_i)\right]$$

$$\times\left(\delta\Psi(\tilde{r}_1)+\sum_{j=2}^{N}\delta\Psi(\tilde{r}_j)\right)d\tilde{r}_2\ldots d\tilde{r}_N \;+\;\beta\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N)-\sum_i\Psi(\tilde{r}_i)\right]$$

$$\times\, d\tilde{r}_2\ldots d\tilde{r}_N\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N)-\sum_i\Psi(\tilde{r}_i)\right].\sum_i\delta\Psi(\tilde{r}_i).\,d\tilde{r}^N\Big\}$$

$$=-\beta.\,\delta\Psi(\tilde{r}_1).\frac{N}{Z_N[\Psi]}\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N)-\sum_i\Psi(\tilde{r}_i)\right]d\tilde{r}_2\ldots d\tilde{r}_N$$

$$-\beta\int\frac{N(N-1)}{Z_N[\Psi]}.\,\delta\Psi(\tilde{r}_2)\,d\tilde{r}_2.\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N)-\sum_i\Psi(\tilde{r}_i)\right]d\tilde{r}_3\ldots d\tilde{r}_N$$

$$+\;\beta\,\frac{N}{Z_N[\Psi]}\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N)-\sum_i\Psi(\tilde{r}_i)\right]d\tilde{r}_2\ldots d\tilde{r}_N$$

$$\times\int\delta\Psi(\tilde{r}_2)\,d\tilde{r}_2.\frac{N}{Z_N[\Psi]}\int \exp\beta\left[-V(\tilde{r}^N)-\sum_i\Psi(\tilde{r}_i)\right]d\tilde{r}_1\,d\tilde{r}_3\ldots d\tilde{r}_N$$

Pour simplifier l'expression ci-dessus, utilisons encore la relation A.2.8 ainsi que la propriété de la distribution de Dirac :

$$\delta\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1]=-\beta\int\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1].\,\delta\Psi(\tilde{r}_2).\,\delta(\tilde{r}_1-\tilde{r}_2)\,d\tilde{r}_2$$

$$-\beta\int\rho_N^{(2)}[\Psi,\tilde{r}_1,\tilde{r}_2].\,\delta\Psi(\tilde{r}_2).\,d\tilde{r}_2$$

$$+\beta\int\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1].\,\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_2].\,\delta\Psi(\tilde{r}_2)\,d\tilde{r}_2$$

En utilisant maintenant la définition A.4.2 de la dérivée fonctionnelle, et la relation A.5.5, nous aboutissons à la relation :

$$-(k_B T).\frac{\delta \rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1]}{\delta \Psi(\tilde{r}_2)} = (k_B T)^2.\frac{\delta^2 \ln Q_N[\Psi]}{\delta\Psi(\tilde{r}_1).\delta\Psi(\tilde{r}_2)} = \rho_N^{(2)}[\Psi,\tilde{r}_1,\tilde{r}_2]$$

$$-\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1].\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_2] + \rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1].\delta(\tilde{r}_1-\tilde{r}_2) \qquad \text{(A.5.6)}$$

La fonction de distribution à deux particules est donc reliée directement à la dérivée fonctionnelle seconde de l'énergie libre par rapport au champ extérieur, dans la limite où celui-ci s'annule.

Nous pouvons maintenant définir la fonction de corrélation directe $c(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2)$ à partir de l'inverse de la dérivée fonctionnelle seconde calculée précédemment (A.5.6). L'expression suivante doit être vue comme la relation de définition de la fonction de corrélation directe :

$$c[\Psi,\tilde{r}_1,\tilde{r}_2] = \beta\frac{\delta\Psi(\tilde{r}_2)}{\delta\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1]} + \frac{1}{\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1]}.\delta(\tilde{r}_1-\tilde{r}_2) \qquad \text{(A.5.7)}$$

En substituant les relations A.5.6 et A.5.7 dans la relation A.4.4, nous obtenons l'équation suivante :

$$\int d\tilde{r}_3 \left\{\rho_N^{(2)}[\Psi,\tilde{r}_1,\tilde{r}_3] - \rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1].\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_3] + \rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1].\delta(\tilde{r}_1-\tilde{r}_3)\right\}$$

$$\times\left\{\frac{\delta(\tilde{r}_2-\tilde{r}_3)}{\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_2]} - c[\Psi,\tilde{r}_2,\tilde{r}_3]\right\} = \delta(\tilde{r}_1-\tilde{r}_2)$$

Après l'avoir développée et tiré parti de la distribution de Dirac, l'expression précédente se réduit à :

$$\frac{1}{\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_2]}\left\{\rho_N^{(2)}[\Psi,\tilde{r}_1,\tilde{r}_2] - \rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_1].\rho_N^{(1)}[\Psi,\tilde{r}_2]\right\} =$$

$$= \rho_N^{(1)}[\psi, \tilde{r}_1] . c[\psi, \tilde{r}_1, \tilde{r}_2] + \int d\tilde{r}_3 . c[\psi, \tilde{r}_2, \tilde{r}_3] . \left\{ \rho_N^{(2)}[\psi, \tilde{r}_1, \tilde{r}_3] - \rho_N^{(1)}[\psi, \tilde{r}_1] . \rho_N^{(1)}[\psi, \tilde{r}_3] \right\} \quad \text{(A.5.8)}$$

Comme précédemment, annulons le champ extérieur et supposons de plus que le fluide est homogène, de sorte que nous pouvons introduire la fonction de distribution radiale g(r) et la fonction de corrélation totale h (r) pour obtenir la relation bien connue de Ornstein-Zernike (O Z 1914) :

$$\frac{1}{\rho}\left(\rho^2 . g(r_{12}) - \rho^2\right) = \rho . c(r_{12}) + \int c(r_{23}) . \left(\rho^2 . g(r_{13}) - \rho^2\right) d\tilde{r}$$

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{23}) . h(r_{13}) \, d\tilde{r} \quad \text{(A.5.9)}$$

Notons que l'intégrale est la convolution des fonctions de corrélation totale h et directe c. En prenant la transformée de Fourier de l'équation de Ornstein-Zernike et en utilisant le théorème de convolution, nous aboutissons à une relation plus simple :

$$\hat{h}(q) = \hat{c}(q) + \rho . \hat{c}(q) . \hat{h}(q) \quad \Rightarrow \quad \hat{h}(q) = \frac{\hat{c}(q)}{1 - \rho . \hat{c}(q)} \quad \text{(A.5.10)}$$

avec $\hat{c}(q) = \int c(r) . \exp(-i \tilde{q} \tilde{r}) . d\tilde{r}$

$$\hat{h}(q) = \int h(r) . \exp(-i \tilde{q} \tilde{r}) . d\tilde{r} = \frac{1}{\rho}\left[a(q) - 1\right]$$

Le facteur de structure a(q) défini par la formule exacte ci-dessus peut être déterminé expérimentalement au moyen d'expériences de diffraction de neutrons ou de R.X. Mais ici nous nous intéressons plutôt au calcul de a(q) en fonction de c(q) :

$$a(q) = \frac{1}{1 - \rho . \hat{c}(q)} \qquad \text{(A.5.11)}$$

L'équation A.5.10 pour q = 0, combinée aux équations A.3.18 et A.5.11 fournit la relation intéressante suivante :

$$1 + \rho \int h(r) . d\tilde{r} = \left[1 - \rho \int c(r)\, d\tilde{r}\right]^{-1} \Longrightarrow \quad a(0) = \rho . k_B T . \chi_T \qquad \text{(A.5.12)}$$

La connaissance de la fonction de corrélation directe c(r) est fondamentale puisqu'elle permet aussi bien de calculer le facteur de structure que la compressibilité isotherme X_T.

6- L'EQUATION DE PERCUS-YEVICK

L'équation O Z définie précédemment est une équation exacte entre la fonction de corrélation directe c(r) et la fonction de corrélation totale h(r) (ou g(r)). Nous n'avons jusqu'à présent qu'une équation pour relier ces deux grandeurs ; il est donc indispensable de trouver une seconde relation indépendante si l'on veut déterminer à la fois c(r) et h(r). Pour étudier les fluides denses comme les métaux liquides, la relation qui fournit les meilleurs résultats est celle de Percus-Yevick. Elle a été démontrée de plusieurs manières, par la théorie des champs (Percus et Yevick 1958), par une analyse des diagrammes (Stell 1963) et par la théorie des fonctionnelles (Percus 1962). C'est cette dernière méthode, basée sur le développement d'une fonctionnelle en série de Taylor, que nous allons présenter. Pour cela choisissons tout d'abord comme champ extérieur modifiant l'hamiltonien, le potentiel d'une particule test, identique à toutes les autres, située dans la position fixe $\tilde{r}_0$ et interagissant avec les N autres particules en mouvement :

$$\Psi(\tilde{r}) = \sum_{i=1}^{N} \Psi(\tilde{r}_i, \tilde{r}_0) = \sum_{i=1}^{N} u\left(|\tilde{r}_i - \tilde{r}_0|\right) = \sum_{i=1}^{N} u_{0i}$$

Comme nous l'avons déjà signalé au début du paragraphe 5, si l'énergie d'interaction, entre les N particules en mouvement, est une somme de potentiels de paire, l'énergie d'interaction totale pourra s'écrire :

$$V(\tilde{r}^N) + \Psi(\tilde{r}) = \sum\sum_{1\leq i<j\leq N} u(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N} u(r_{oi}) = \sum\sum_{1\leq i<j<N+1} u(r_{ij})$$

Fabriquons maintenant une fonctionnelle de Ψ, appelée fonctionnelle génératrice, qui est liée à la fonction de distribution à une particule en présence du champ extérieur :

$$F\left[\Psi(\tilde{r}), \tilde{r}_i\right] = \rho^{(1)}_{N+1}\left[\Psi, \tilde{r}_i\right] . e^{\beta u_{oi}} \qquad \text{(A.6.1)}$$

Le choix est particulièrement astucieux, car si le champ extérieur vient à disparaître (Ψ = 0) la fonctionnelle génératrice possède une signification physique ; c'est la vraie fonction de distribution à une particule :

$$F\left[0, \tilde{r}\right] = \rho^{(1)}_N(\tilde{r})$$

Notons toutefois qu'en présence du champ extérieur, cette fonction ne représente pas la fonction de distribution à une particule, mais une fonction de distribution de paire dans un système de (N + 1) particules ; en effet d'après A.2.8 nous avons :

$$\rho^{(1)}_{N+1}\left[\Psi, \tilde{r}_1\right] = \frac{N \int \exp\left(-\beta \sum\sum_{1\leq i<j<N+1} u(r_{ij})\right) . d\tilde{r}_2 \ldots d\tilde{r}_N}{\int \exp\left(-\beta \sum\sum_{1\leq i<j<N+1} u(r_{ij})\right) . d\tilde{r}_1 . d\tilde{r}_2 \ldots d\tilde{r}_N}$$

$$= \left[\frac{(N+1)\,N}{Z_{N+1}} \int \exp\left(-\beta \sum\sum_{0\leq i<j<N} u(r_{ij})\right) . d\tilde{r}_2 \ldots d\tilde{r}_N\right]$$

$$\times \left[\frac{(N+1)}{Z_{N+1}} \int \exp\left(-\beta \sum\sum_{0\leq i<j<N} u(r_{ij})\right) . d\tilde{r}_1 . d\tilde{r}_2 \ldots d\tilde{r}_N\right]^{-1}$$

$$\rho^{(1)}_{N+1}\left[\Psi, \tilde{r}_1\right] = \rho^{(2)}_N(\tilde{r}_1, \tilde{r}_0) \Big/ \rho^{(1)}_N(\tilde{r}_0) \qquad \text{(A.6.2)}$$

Si le champ extérieur est faible, on peut développer la fonctionnelle génératrice en série de Taylor (Volterra 1959) :

$$F[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_1] = F[0,\tilde{r}_1] + \int \frac{\delta F[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_1]}{\delta\Psi(\tilde{r}_2)} . \delta\Psi(\tilde{r}_2)\, d\tilde{r}_2$$

$$+\frac{1}{2!}\iint \left\{ \frac{\delta^2 F[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_1]}{\delta\Psi(\tilde{r}_2).\delta\Psi(\tilde{r}_3)} \right\} . \delta\Psi(\tilde{r}_2) . \delta\Psi(\tilde{r}_3) . d\tilde{r}_2\, d\tilde{r}_3 + \dots \qquad \text{(A.6.3)}$$

Plus généralement, on peut écrire cette série comme le développement de la fonctionnelle génératrice F en puissance d'une autre fonctionnelle G, appelée fonctionnelle indépendante, et définie de la manière suivante :

$$\delta\Psi(\tilde{r}_2) = \delta G[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_2] = G[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_2] - G[\tilde{r}_2] \qquad \text{(A.6.4)}$$

Cette définition assure la cohérence car, en $\tilde{r} = \tilde{r}_2$:

$$\text{qd } \Psi(\tilde{r}) \to 0 \quad \Longrightarrow \quad \delta\Psi(\tilde{r}_2) \to 0$$

Comme pour la fonctionnelle génératrice F, le choix de G est lié à la fonction de distribution à une particule :

$$G[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_i] = \rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_i] \qquad \text{(A.6.5)}$$

si $\Psi \to 0$, G a la signification d'une fonction de distribution à une particule.

Pour aboutir à l'équation de Percus-Yevick, qui est en fait une approximation contrairement à l'équation de O Z , nous tronquons le développement en série de Taylor après le terme du premier ordre. Il n'y a pas de justification à cette procédure, il faut seulement la considérer comme une forme de l'approximation de P Y . Dans le même ordre d'idée, il n'y a guère de raisons physiques dans le choix des fonctionnelles génératrice et indépendante. Seule une confrontation des formules théoriques avec l'expérience peut le justifier.

L'expression A.6.3 tronquée après le premier ordre, dans laquelle on substitue la relation A.6.4 devient :

$$F[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_1] = F[0,\tilde{r}_1] + \int \left\{ \frac{\delta F[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_1]}{\delta G[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_2]} \right\}_{\Psi=0} . \left[G[\Psi(\tilde{r}),\tilde{r}_2] - G[\tilde{r}_2] \right] . d\tilde{r}_2 \tag{A.6.6}$$

Après avoir remplacé les fonctionnelles F et G par leur définition (A.6.1 et A.6.5) et tiré parti de la relation A.4.5, on obtient :

$$\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1].e^{\beta\mu_{01}} = \rho^{(1)}_{N}(\tilde{r}_1) + \int \left\{ \rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_2] - \rho^{(1)}_{N}(\tilde{r}_2) \right\} d\tilde{r}_2$$

$$\times \int \left\{ \frac{\delta\left(\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1].e^{\beta\mu_{01}}\right)}{\delta[-\beta\Psi(\tilde{r}_3)]} . \frac{\delta[-\beta\Psi(\tilde{r}_3)]}{\delta\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_2]} \right\}_{\Psi=0} . d\tilde{r}_3 \tag{A.6.7}$$

Explicitons le premier terme de l'accolade au moyen des règles de dérivation et de la relation A.5.6 :

$$\frac{\delta\left(\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1].e^{\beta\mu_{01}}\right)}{\delta[-\beta\mu_{03}]} = e^{\beta\mu_{01}} \frac{\delta\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1]}{\delta[-\beta\mu_{03}]} + \rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1] \frac{\delta e^{\beta\mu_{01}}}{\delta[-\beta\mu_{03}]}$$

$$= e^{\beta\mu_{01}} \left\{ \rho^{(2)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1,\tilde{r}_3] - \rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1].\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_3] + \rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1] . \delta(\tilde{r}_1-\tilde{r}_3) \right\} .$$

$$- \rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1].e^{\beta\mu_{01}} . \delta(\tilde{r}_1-\tilde{r}_3) \tag{A.6.8}$$

En utilisant l'équation A.6.8 simplifiée au préalable et la définition de l'inverse de la dérivée fonctionnelle (A.5.7), nous pouvons écrire l'intégrale sur $d\tilde{r}_3$ de A.6.7 sous la forme :

$$\int \left[e^{\beta\mu_{01}} \left\{ \rho^{(2)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1,\tilde{r}_3] - \rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_1].\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_3] \right\} . \left\{ \frac{\delta(\tilde{r}_2-\tilde{r}_3)}{\rho^{(1)}_{N+1}[\Psi,\tilde{r}_2]} - c[\Psi,\tilde{r}_2,\tilde{r}_3] \right\} \right]_{\Psi=0} d\tilde{r}_3$$

$$= \int \left[\rho_N^{(2)}(\tilde{r}_1,\tilde{r}_3) - \rho_N^{(1)}(\tilde{r}_1).\rho_N^{(1)}(\tilde{r}_3)\right].\left[\frac{\delta(\tilde{r}_2-\tilde{r}_3)}{\rho_N^{(1)}(\tilde{r}_2)} - c(\tilde{r}_2,\tilde{r}_3)\right] d\tilde{r}_3$$

$$= \rho_N^{(1)}(\tilde{r}_1) \,.\, c(\tilde{r}_1,\tilde{r}_2) \qquad \text{(A.6.9)}$$

La dernière étape a été franchie à l'aide de la relation de O Z (A.5.8). Nous pouvons maintenant expliciter l'équation A.6.7 en combinant les relations A.6.9 et A.6.2 quand $\Psi = 0$.

$$\frac{\rho_N^{(2)}(\tilde{r}_1,\tilde{r}_0).e^{\beta u_{01}}}{\rho_N^{(1)}(\tilde{r}_0)} = \rho_N^{(1)}(\tilde{r}_1)$$

$$+ \int \left[\frac{\rho_N^{(2)}(\tilde{r}_2,\tilde{r}_0)}{\rho_N^{(1)}(\tilde{r}_0)} - \rho_N^{(1)}(\tilde{r}_2)\right].\rho_N^{(1)}(\tilde{r}_1).\, c(\tilde{r}_1,\tilde{r}_2).\, d\tilde{r}_2 \qquad \text{(A.6.10)}$$

En utilisant les relations A.2.10 et A.2.11 nous pouvons encore transformer la relation précédente à l'aide de la fonction de corrélation de paire :

$$g(\tilde{r}_1,\tilde{r}_0).e^{\beta u_{01}} = 1 + \rho \int \left[g(\tilde{r}_2,\tilde{r}_0) - 1\right].c(\tilde{r}_1,\tilde{r}_2).d\tilde{r}_2$$

Finalement, en introduisant encore une fois la relation de O Z (A.5.9) nous aboutissons à l'approximation de Percus-Yevick (P Y) :

$$g(\tilde{r}_1,\tilde{r}_0).e^{\beta u_{01}} = 1 + h(\tilde{r}_1,\tilde{r}_0) - c(\tilde{r}_1,\tilde{r}_0)$$

$$= g(\tilde{r}_1,\tilde{r}_0) - c(\tilde{r}_1,\tilde{r}_0)$$

$$c(r) = \left[1 - e^{\beta u(r)}\right].g(r) \qquad \text{(A.6.11)}$$

Si l'on combine l'approximation de Percus-Yevick avec l'équation exacte de Ornstein-Zernike , il est possible d'exprimer la fonction de distribution radiale au moyen de l'équation intégrale suivante, en fonction du potentiel de paire $\mathcal{U}$ (r) :

$$g(r).e^{\beta u(r)} = 1 + \rho \int \left[1 - e^{\beta u(r)}\right].g(s).\left[g(|\tilde{r}-\tilde{s}|) - 1\right].d\tilde{s} \qquad \text{(A.6.12)}$$

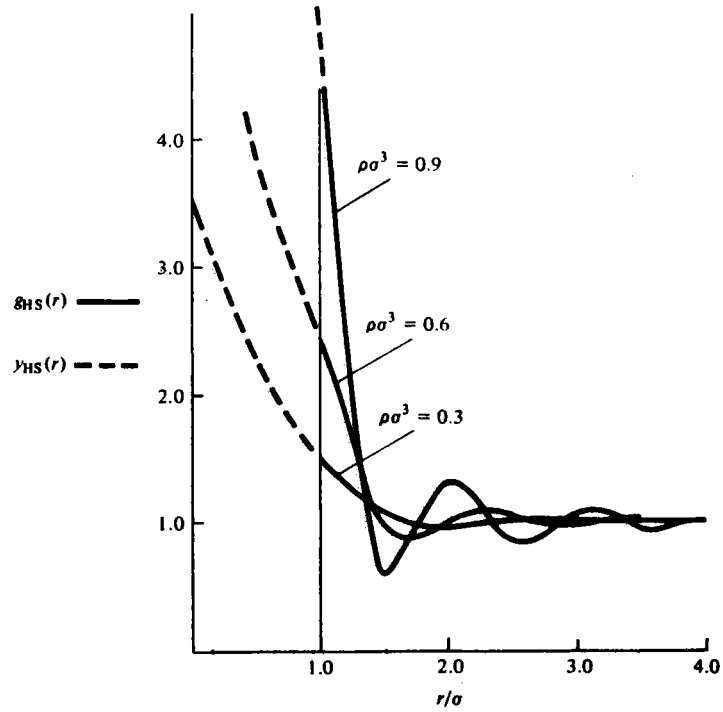
La solution numérique de l'équation intégrale de Percus-Yevick est en général difficile à obtenir, néanmoins l'équation peut être résolue analytiquement de manière exacte (Wertheim 1963 - Thièle 1963) dans le cas d'un potentiel de sphères dures. Bien que le potentiel d'intéraction soit généralement plus compliqué dans les systèmes réels, le potentiel de sphères dures est suffisamment important comme système de référence pour justifier un commentaire. La résolution de l'équation intégrale de Percus-Yevick, que l'on trouvera dans les articles de Wertheim et de Thièle, fournit l'expression de la fonction de corrélation directe sous la forme :

$$c_{HS}(r) = -\frac{1}{(1-\eta)^4}\left[(1+2\eta)^2 - 6\eta\left(1+\frac{\eta}{2}\right)^2\frac{r}{\sigma} + \frac{\eta}{2}(1+2\eta)^2\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3\right] \quad \text{si } r < \sigma$$

$$c_{HS}(r) = 0 \quad \text{si } r \geqslant \sigma \qquad \text{(A.6.13)}$$

σ est le diamètre des sphères dures et $\eta = \pi \rho \sigma^3/6$ est le paramètre de remplissage.

Il n'existe pas de forme analytique analogue pour la fonction de distribution radiale, aussi doit-on effectuer un calcul numérique pour obtenir $g_{HS}(r)$. On peut voir l'allure de $g_{HS}(r)$ sur la courbe ci-après.



d'après Throop et Bearman (1965).

Il y a une discontinuité dans $g_{HS}(r)$ à la valeur de σ du diamètre de sphères dures qui est due au facteur $\exp[\beta\, \mathcal{U}\,(r)]$ dans l'équation A.6.12. Aussi est-il plus avantageux d'introduire à la place de $g_{HS}(r)$ la fonction $y_{HS}(r) = g_{HS}(r).\ \exp[\beta\, \mathcal{U}\,(r)]$ qui est continue pour toute valeur de r. De plus, et ceci est très important dans l'étude de la théorie des perturbations, la fonction y(r) n'est pas très sensible au potentiel interatomique $\mathcal{U}(r)$.

Il est maintenant possible de donner un certain nombre de résultats définis antérieurement et pouvant être calculés dans l'approximation de Percus-Yevick avec un potentiel de sphères dures. Par exemple le facteur de structure a(q) peut être calculé facilement au moyen de la relation A.5.11 (Ashcroft et Leckner 1966).

On peut aussi calculer l'équation d'état dans l'approximation de P Y, soit en intégrant la relation A.5.12, soit en utilisant la relation A.2.16. Les deux résultats sont différents car l'équation de P Y n'est qu'une approximation ; dans le cas contraire, les deux résultats devraient coïncider.

$$p^{(P)} = \rho k_B T \left(\frac{1+2\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right) \qquad p^{(C)} = \rho k_B T \left(\frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3} \right) \qquad \text{(A.6.14)}$$

Signalons que pour évaluer, dans l'équation A.2.16, la force de nature particulière du/dr, il faut utiliser une fonction Delta :

$$\frac{d\mu}{dr} = - k_B T . \exp(\beta . \mu) . \delta(r - \sigma)$$

Enfin, en intégrant l'équation d'état par rapport au volume, on peut calculer l'énergie libre de Helmoltz F qui permettra à son tour d'obtenir toutes les grandeurs thermodynamiques. Pour calculer F il est commode de décomposer l'équation d'état en deux termes, l'un relatif au gaz parfait F^{id} et l'autre relatif aux interactions F^{ex}. Par exemple, si on utilise l'équation d'état provenant de l'équation de compressibilité, on aura :

$$p^{id} = \rho k_B T \quad \Longrightarrow \quad F^{id} = N k_B T \left(3 \ln \Lambda - 1 + \ln \frac{N}{V}\right)$$

$$p^{ex} = \rho k_B T \left[\frac{4\eta - 2\eta^2 + \eta^3}{(1-\eta)^3}\right] \Longrightarrow F^{ex} = -N k_B T \left[\ln(1-\eta) - \frac{3}{2}\frac{\eta(2-\eta)}{(1-\eta)^2}\right] \qquad \text{(A.6.15)}$$

où Λ est la longueur d'onde thermique de De Broglie, définie par la relation A.2.5.

7- LA THEORIE DES PERTURBATIONS DANS LES LIQUIDES

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis l'accent sur l'étude de la fonction de distribution radiale. Cette partie de la mécanique statistique est rigoureuse, bien que quelques approximations dans le formalisme aient été introduites pour calculer la fonction de corrélation directe. Pourtant les résultats ne sont pas particulièrement simples lorsqu'on doit effectuer des calculs pratiques.

Néanmoins si l'on imagine, et ceci est confirmé par l'expérience, que la partie répulsive du potentiel détermine surtout la structure du liquide et que la partie attractive contribue plutôt à la cohésion, on peut essayer de traiter un fluide comme un système de particules soumises à un potentiel répulsif auquel on adjoindrait un potentiel attractif traité en perturbation.

Le système non perturbé est habituellement le système de sphères dures, parce qu'il constitue un bon fluide de référence pour presque tous les liquides et parce qu'il existe plusieurs possibilités de calculer sa fonction de distribution radiale et ses grandeurs thermodynamiques. Cependant, les méthodes développées dans cette théorie sont approximatives, et on perd la cohérence thermodynamique rencontrée dans les premiers paragraphes. En contre partie, les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées sans la fonction de distribution du système réel.

Nous allons maintenant exposer brièvement les concepts de base de la théorie des perturbations, qui a été développée initialement par Zwanzig (1954). Supposons que l'énergie d'interaction V_N puisse être séparée en deux parties : la première $V_N^{(0)}$ étant l'énergie du système non perturbé (système de référence) et la seconde $V_N^{(1)}$, correspondant à la perturbation. L'intégrale de configuration est d'après A.2.6 :

$$Z_N = \int \exp\left(-\beta V_N^{(0)} - \beta V_N^{(1)}\right) d\tilde{r}^N$$

$$= \int \exp\left(-\beta V_N^{(0)}\right) d\tilde{r}^N \times \frac{\int \exp\left(-\beta V_N^{(0)} - \beta V_N^{(1)}\right) . d\tilde{r}^N}{\int \exp\left(-\beta V_N^{(0)}\right) . d\tilde{r}^N} \qquad (A.7.1)$$

Le quotient dans le dernier membre peut être considéré d'après la relation A.2.12 comme la moyenne sur le système de référence de la quantité $\exp(-\beta V_N(1))$.

$$Z_N = Z_N^{(0)} . \left\langle \exp\left(-\beta V_N^{(1)}\right) \right\rangle_0 \qquad (A.7.2)$$

$Z_N^{(0)}$ est l'intégrale de configuration du système de référence et $\langle \cdot \rangle_0$ indique une moyenne sur le système de référence.

Si l'on désire calculer les grandeurs thermodynamiques du système perturbé, il faut tout d'abord déterminer son énergie libre F.Pour cela utilisons la relation A.2.13 dans laquelle on substitue A.2.4 :

$$-\beta F = \ln\left[\frac{Z_N^{(0)}}{N!\,\Lambda^{3N}}\right] + \ln\left\langle \exp\left(-\beta V_N^{(1)}\right)\right\rangle_0 = -\beta F_0 - \beta F_1 \qquad (A.7.3)$$

de sorte que l'on a encore :

$$\exp\left(-\beta F_1\right) = \left\langle \exp\left(-\beta V_N^{(1)}\right)\right\rangle_0 \tag{A.7.4}$$

F_0 est l'énergie libre du système de référence et F_1 est l'énergie libre de la perturbation. Ecrivons F_1 sous la forme d'un développement suivant les puissances de β :

$$F_1 = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot (-\beta)^{n-1} \quad \Longrightarrow \quad \exp\left(-\beta F_1\right) = \exp\left[\sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot (-\beta)^n\right] \tag{A.7.5}$$

Le problème est maintenant de déterminer les termes c_n qui apparaissent dans ce développement et qui sont appelés "cumulants". Avant tout supposons que $Z_N^{(0)}$ est connu et que $V_N^{(1)}$ est suffisamment petit pour que l'on puisse développer en puissance de β l'expression suivante :

$$\exp\left(-\beta V_N^{(1)}\right) = 1 - \beta V_N^{(1)} + \frac{1}{2!}\beta^2 \left(V_N^{(1)}\right)^2 + \cdots \tag{A.7.6}$$

En reportant la relation A.7.6 dans A.7.1 on trouve aussi :

$$\left\langle \exp\left(-\beta V_N^{(1)}\right)\right\rangle_0 = 1 - \beta \left\langle V_N^{(1)}\right\rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!}\left\langle V_N^{(1)2}\right\rangle_0 + \cdots \tag{A.7.7}$$

Dans ce développement, les coefficients de β sont appelés "moments" conformément à la définition qui en est donnée en statistique mathémathique. Puisque les relations A.7.5 et A.7.7 sont identiques d'après A.7.4, on peut identifier les coefficients de β et obtenir des relations entre moments et cumulants :

$$c_0 = 0 \qquad c_2 = \frac{1}{2}\left[\left\langle \left(V_N^{(1)}\right)^2\right\rangle_0 - \left\langle V_N^{(1)}\right\rangle_0^2\right]$$

$$c_1 = \left\langle V_N^{(1)}\right\rangle_0 \qquad c_3 = \frac{1}{3!}\left[\left\langle \left(V_N^{(1)}\right)^3\right\rangle_0 - 3\left\langle V_N^{(1)}\right\rangle_0 \left\langle \left(V_N^{(1)}\right)^2\right\rangle_0 - 2\left\langle V_N^{(1)}\right\rangle^3\right] \tag{A.7.8}$$

En combinant les relations A.7.3 et A.7.5, l'expression de l'énergie libre du système réel devient alors :

$$F = F_0 + c_1 - c_2 \cdot \beta + \cdots \tag{A.7.9}$$

Si on peut, et c'est fréquemment le cas, écrire le potentiel perturbateur comme une somme de potentiels de paire, le terme c_1 se simplifie considérablement :

$$V_N^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(1)}(r_{ij}) \qquad \Rightarrow \langle V_N^{(1)} \rangle_0 = \frac{N(N-1)}{2} \langle u^{(1)}(r_{12}) \rangle_0$$

Récrivons l'expression précédente en utilisant la relation A.7.1 :

$$\langle V_N^{(1)} \rangle_0 = \frac{N(N-1)}{2} \cdot \frac{1}{Z_N^{(0)}} \int \exp\left(-\beta V_N^{(0)}\right) \cdot u^{(1)}(r_{12}) \cdot d\tilde{r}_1 \ldots d\tilde{r}_N$$

Finalement, après avoir introduit la relation A.2.8, nous obtenons :

$$\langle V_N^{(1)} \rangle_0 = \frac{1}{2} \int \left\{ \frac{N!}{(N-2)!\, Z_N^{(0)}} \int \exp\left(-\beta V_N^{(0)}\right) d\tilde{r}_3 \ldots d\tilde{r}_N \right\} \cdot u^{(1)}(r_{12})\, d\tilde{r}_1\, d\tilde{r}_2$$

$$\langle V_N^{(1)} \rangle_0 = \frac{1}{2} \int \rho_0^{(2)}(r_{12}) \cdot u^{(1)}(r_{12})\, d\tilde{r}_1\, d\tilde{r}_2 = \frac{\rho^2}{2} V \int g_0^{(2)}(r) \cdot u^{(1)}(r) \cdot d\tilde{r} \qquad \text{(A.7.10)}$$

La dernière étape a été franchie à l'aide de la relation A.2.11.

En ne retenant que le terme c_1 dans l'expression de l'énergie libre, on fait l'approximation du premier ordre appelée "approximation de haute température" (H T A). On constate que l'énergie libre du système réel est obtenue facilement à partir des caractéristiques du système de référence ($Z_N^{(0)}$ et $g_0^{(2)}(r)$) et du potentiel perturbateur $u^{(1)}(r)$.

Si le système de référence est le fluide de sphères dures et si le potentiel perturbateur est un potentiel à longue distance, la H T A se réduit à l'équation de Van der Waals. En effet, la fonction de distribution radiale peut alors être identifiée à l'unité et la relation A.7.10 devient :

$$\langle V_N^{(1)} \rangle_0 = \frac{\rho^2}{2} V \int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2 \cdot u(r) \cdot dr = -a \cdot N\rho \qquad \text{(A.7.11)}$$

De plus la relation A.7.2 se simplifie de la manière suivante :

$$Z_N = Z_N^{(0)} \langle \exp(-\beta V_N^{(1)}) \rangle_0 \simeq Z_N^{(0)} \left(1 - \beta \langle V_N^{(1)} \rangle_0 \right)$$

$$\simeq Z_N^{(0)} \exp\left(-\beta \langle V_N^{(1)} \rangle_0\right) = Z_N^{(0)} \exp\left(a \beta N \rho\right) \qquad \text{(A.7.12)}$$

L'équation d'état est finalement obtenue en dérivant l'intégrale de configuration par rapport au volume :

$$\frac{p}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln Z^{(0)}}{\partial V} \right)_{N,T} - \frac{a \rho^2}{k_B T} = \frac{p^{(0)}}{k_B T} - \frac{a \rho^2}{k_B T} \qquad \text{(A.7.13)}$$

Une autre conséquence importante de l'approximation de haute température, est qu'elle conduit à borner rigoureusement l'énergie libre du système réel par limite supérieure, en fonction du choix d'un système de référence. Une étude détaillée pouvant être menée de différentes manières (Isihara 1968 - Lukes et Jones 1968 - Mansoori et al 1969) montre que la somme des termes supérieurs au terme c_1 est toujours négative. Par conséquent nous pouvons écrire l'inégalité suivante, appelée "inégalité de Gibbs-Bogoliubov" :

$$F \leqslant F_0 + \langle V_N^{(1)} \rangle_0 = F_0 + \frac{\rho^2}{2} V \int g_0(r) \cdot u^{(1)}(r) \, d\vec{r} \qquad \text{(A.7.14)}$$

Cette inégalité est à la base de la méthode variationnelle qui permet de calculer l'énergie libre d'un liquide. La procédure variationnelle consiste à choisir un système de référence dépendant d'un ou plusieurs paramètres et de minimiser F par rapport à ces paramètres. Si le système est judicieusement choisi, l'inégalité s'approche de l'égalité et la quantité calculée peut devenir une mesure de l'énergie libre du système réel. Le système le plus fréquemment utilisé est le fluide de sphères dures dans lequel le paramètre variationnel est le diamètre des sphères dures. L'estimation de l'énergie libre du système réel est facile à obtenir puisque l'on dispose de l'énergie libre et de la fonction de distribution radiale du fluide de sphères dures. Notons qu'il n'existe pas d'expression analytique pour $g_{HS}(r)$, tandis qu'il en existe une pour a(q), aussi peut-il être plus judicieux de travailler dans l'espace réciproque que dans l'espace réel.

8- LES PERTURBATIONS AVEC UN FLUIDE DE SPHERES MOLLES

La théorie des perturbations développée dans le paragraphe précédent suggère un certain nombre d'améliorations, dont les plus évidentes sont : l'utilisation de termes supérieurs au premier ordre dans le développement en puissance de β et le choix d'un meilleur système de référence, donc une fonction de distribution radiale $g_0(r)$ et une intégrale de configuration $Z_N^{(0)}$ plus précises.

Le premier point est assez délicat à résoudre car les termes au-delà du premier ordre nécessitent la connaissance des fonctions de distribution du système de référence à trois et quatre corps, qui ne sont en général pas disponibles. Les différentes approximations utilisées pour évaluer ces fonctions ont fait l'objet d'un nombre important d'études vers la fin des années 1960. Nous n'en signalerons que deux, relatives à un système de référence de sphères dures, et qui sont toutes les deux dues à Barker et Henderson (1967). La première est appelée approximation de "compressibilité macroscopique" et elle consiste à remplacer c_2 dans l'équation A.7.9 par :

$$c_2 = \frac{\rho N}{4\beta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \int \left[u^{(1)}(r) \right]^2 . g_0(r) . 4\pi r^2 dr \qquad \text{(A.8.1)}$$

La seconde, qui semble plus satisfaisante, est connue comme étant l'approximation de "compressibilité locale" ; elle consiste à remplacer c_2 par :

$$c_2 = \frac{\rho N}{4\beta} \int \left[u^{(1)}(r) \right]^2 \frac{\partial}{\partial p} \left(\rho . g_0(r) \right) . 4\pi r^2 dr \qquad \text{(A.8.2)}$$

Le coefficient c_2, qui permet de calculer l'énergie libre, est exprimé en termes du système de référence de sphères dures et du potentiel perturbateur $u^{(1)}(r)$.

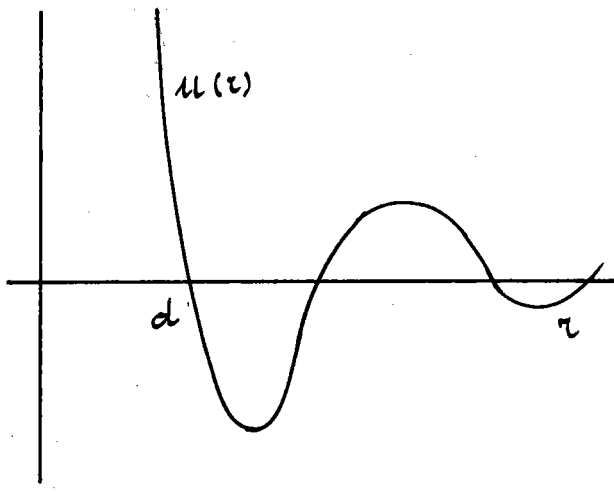
De plus, un meilleur système de référence est nécessaire, même si finalement il se ramène à un système de sphères dures par l'intermédiaire d'un système de référence de sphères molles. Le traitement des sphères molles a été développé principalement par Barker et Henderson (B H) (1971) et Weeks, Chandler et Andersen (W C A) (1971).

Les premiers auteurs (B H) dans leur théorie suggèrent de décomposer le potentiel de paire sous la forme suivante :

$$u(r) = u^{(0)}(r) + u^{(1)}(r) \tag{A.8.3}$$

$u^{(0)}(r)$ est le potentiel de paire du système de référence donné par :

$$u^{(0)}(r) = \begin{cases} u(r) & \text{si } r < d \\ 0 & \text{si } r \geqslant d \end{cases}$$



$u^{(1)}(r)$ est la perturbation donnée par :

$$u^{(1)}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < d \\ u(r) & \text{si } r \geqslant d \end{cases} \tag{A.8.4}$$

d est la valeur de r pour laquelle $u(r)$ s'annule la première fois.

En général le système de référence n'est pas un système de sphères dures, ses caractéristiques n'étant pas connues il devient impossible de calculer l'énergie libre du système réel. Heureusement Barker et Henderson ont montré que F_0 et $g_0(r)$ peuvent être convenablement estimés, respectivement par l'énergie libre et par la fonction de distribution radiale d'un système de sphères dures de diamètre σ défini par la relation :

$$\sigma = \int_0^d \left[1 - \exp\left(-\beta\, u(r)\right) \right] . dr \tag{A.8.5}$$

Ce paramètre est en quelque sorte une mesure de la "mollesse" du potentiel de référence. Barker et Henderson, par un calcul qui n'est pas immédiat, aboutissent à l'expression suivante de l'énergie libre :

$$F = F_{HS} + 2\pi N \rho \int_d^\infty g_{HS}(r) . u^{(1)}(r) . r^2\, dr$$
$$- \pi N \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{HS} . \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_d^\infty g_{HS}(r) . \left[u^{(1)}(r)\right]^2 . r^2\, dr \right] \tag{A.8.6}$$

Dans cette expression F_{HS}, g_{HS} et $\left(\partial\rho/\partial p\right)_{HS}$ sont l'énergie libre, la fonction de distribution radiale calculée dans le paragraphe 6 et la compressibilité du système de sphères dures de diamètre σ défini par la relation A.8.5. Notons que la compressibilité isotherme s'obtient en dérivant l'équation d'état par rapport au volume. Par exemple, si l'on souhaite utiliser l'équation d'état de compressibilité (A.6.14), le dernier terme de la relation A.8.6 est :

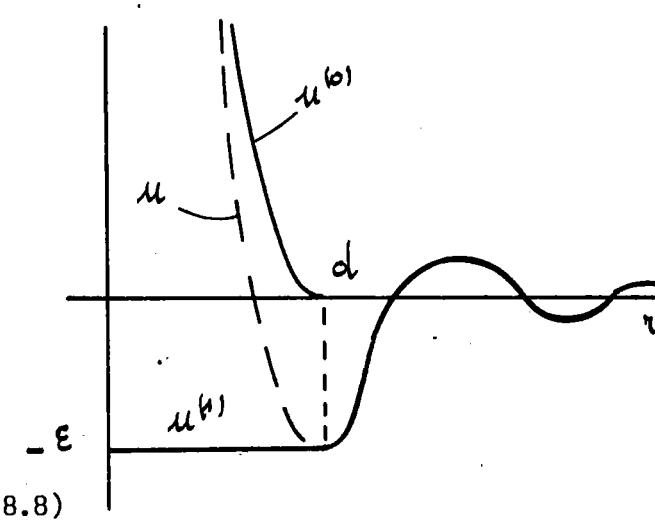
$$- \pi N \rho \beta \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_d^\infty g_{HS}(r) . \left[u^{(1)}(r) \right]^2 . r^2 dr \right. \qquad \text{(A.8.7)}$$

Weeks, Chandler et Andersen (1971) ont formulé une théorie des perturbations qui diffère de la précédente par la façon dont le potentiel de paire du système réel est décomposé. Se basant sur l'idée qu'une molécule dans le liquide ne "connaît" pas le signe du potentiel de l'interaction, mais plutôt le signe de la force, c'est-à-dire la dérivée du potentiel, W C A séparent le potentiel en un potentiel de référence constitué par les forces répulsives à courte distance et un potentiel perturbateur constitué par les forces à longue distance.

$$u(r) = u^{(0)}(r) + u^{(1)}(r)$$

$$u^{(0)}(r) = \begin{cases} u(r) + \varepsilon & \text{si } r < d \\ 0 & \text{si } r \geq d \end{cases}$$

$$u^{(1)}(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{si } r < d \\ u(r) & \text{si } r \geq d \end{cases} \qquad \text{(A.8.8)}$$



$-\varepsilon$ représente ici la profondeur du premier minimum du potentiel et d l'abscisse de ce minimum.

La séparation du potentiel préconisée par W C A présente deux avantages sur la méthode de B H. Tout d'abord le système de référence est plus réaliste que le système de sphères dures, mais surtout la perturbation, variant plus lentement, a pour effet de réduire les fluctuations donc le terme c_2 dans les relations A.7.8. Ceci permet d'écrire l'énergie libre avec une bonne précision, en s'arrêtant au premier ordre :

$$F = F_0 + 2\pi \rho N \int g_0(r) . u^{(1)}(r) . r^2 dr \qquad \text{(A.8.9)}$$

Ici F_0 et $g_0(r)$ sont l'énergie libre et la fonction de distribution radiale du fluide de référence qui malheureusement n'est pas bien connu. Dans le but d'éviter les longs calculs de ces grandeurs, W C A proposent une approximation qui repose sur l'observation de la fonction y(r) définie dans le paragraphe 6. En effet cette fonction n'étant pas très sensible au potentiel interatomique,on peut purement et simplement remplacer la fonction $y_0(r)$ du fluide de référence par la fonction $y_{HS}(r)$ d'un fluide de sphères dures de diamètre σ approprié. Nous avons donc :

$$g_0(r) = y_0(r) \cdot \exp\left(-\beta u^{(0)}(r)\right) \simeq y_{HS}(r) \cdot \exp\left(-\beta u^{(0)}(r)\right) \qquad \text{(A.8.10)}$$

Pour choisir σ , W C A ont développé une théorie appelée "théorie de la fonction blip". Mais on peut obtenir le même résultat par un argument physique, en identifiant la compressibilité du fluide de référence à celle du fluide de sphères dures. En utilisant les relations A.3.18 et A.8.10 on trouve :

$$\int \left[y_{HS} \cdot \exp\left(-\beta u^{(0)}(r)\right) - 1 \right] d\vec{r} = \int \left[y_{HS} \cdot \exp\left(-\beta u_\sigma(r)\right) - 1 \right] d\vec{r} \qquad \text{(A.8.11)}$$

Cette équation fournit une valeur unique de σ . L'expression finale de l'énergie libre dans la théorie de W C A est :

$$F = F_{HS} + 2\pi\rho N \int_\sigma^\infty g_{HS}(r) \cdot u^{(1)}(r) \cdot r^2 \, dr \qquad \text{(A.8.12)}$$

Enfin on peut montrer comment calculer le facteur de structure d'un fluide de sphères molles en interaction par le potentiel répulsif $u^{(0)}(r)$. Ecrivons l'équation A.8.10 sous la forme suivante :

$$\left(g_0 - 1\right) = \left(g_{HS} - 1\right) + y_{HS}\left[\exp\left(-\beta u^{(0)}\right) - \exp\left(-\beta u_\sigma\right)\right]$$

Après avoir pris la T.F. des deux membres on aboutit au résultat :

$$a_0(q) = a_{HS}(q) + \rho \int y_{HS}\left[\exp\left(-\beta u^{(0)}\right) - \exp\left(-\beta u_\sigma\right)\right] \cdot \exp\left(-i\vec{q}\vec{r}\right) d\vec{r} \qquad \text{(A.8.13)}$$

Les deux théories des perturbations qui viennent d'être rapidement décrites ont chacune des avantages et des inconvénients. Dans la théorie de B H on utilise un système de référence bien connu (sphères dures) mais on doit inclure le terme du second ordre, tandis que dans la théorie de W C A la convergence rapide ne requiert pas le terme du second ordre ; par contre c'est le système de référence qui est mal connu.

A N N E X E B

MODELES DE POTENTIEL DANS LES METAUX LIQUIDES

1- HYPOTHESES FONDAMENTALES DE LA THEORIE

Tout corps métallique peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). Si l'on désigne les coordonnées des électrons par $\tilde{r}_i$ et celles des noyaux par $\tilde{R}_\alpha$, l'état stationnaire du système est décrit par l'équation de Schrodinger :

$$\left[T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} \right] \cdot \Psi = E \Psi \qquad \text{(B.1.1)}$$

Ψ est la fonction d'onde, E l'énergie du métal et entre crochets l'hamiltonien comprenant :

- l'énergie cinétique des électrons : $T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$
- l'énergie cinétique des noyaux : $T_n = -\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha$
- l'énergie d'interaction des électrons, deux à deux : $U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\tilde{r}_i - \tilde{r}_j|}$
- l'énergie d'interaction des noyaux, deux à deux : $U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2 e^2}{|\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta|}$
- l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons : $U_{en} = \sum_{i,\alpha} - \frac{Z e^2}{|\tilde{r}_i - \tilde{R}_\alpha|}$

Pour trouver une solution à l'équation de Schrodinger d'un système de particules en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes ; la fonction d'onde du système devra se présenter sous la forme du produit des fonctions d'ondes de toutes les particules, et l'énergie totale du système sous la forme de la somme des énergies de toutes les particules. Mais pour en arriver à ce stade il faut procéder à des simplifications raisonnables, que nous allons aborder au cours de cette annexe.

L'approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique, tient compte de la différence importante qui existe entre le mouvement des électrons et celui des noyaux.

L'hypothèse la plus grossière que l'on peut faire est celle qui consiste à poser que les noyaux sont immobiles. Cette hypothèse simplifie notablement l'équation de Schrodinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et leur énergie d'interaction devient une constante, que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ceci nous pouvons définir un nouvel hamiltonien, l'hamiltonien des électrons.

L'approximation de Hartree-Fock.

Les simplifications résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons Ψ_e doit satisfaire à l'équation:

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right) - \sum_{i,\alpha}\frac{Z e^2}{|\tilde{r}_i - \tilde{R}_\alpha|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\tilde{r}_i - \tilde{r}_j|}\right]\Psi_e = E_e \Psi_e \qquad \text{(B.1.2)}$$

Sous cette forme elle ne peut être résolue, à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule. En effet si l'on suppose que les électrons n'interagissent pas entre eux, l'équation précédente peut se décomposer en un système d'équations indépendantes. Il faut donc trouver un moyen qui permette de tenir compte des interactions entre électrons tout en substituant au système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants. On obtient ce résultat en faisant appel à la notion de champ self-consistant. Le mouvement d'un électron dépend du mouvement de tous les autres électrons, tout en influant à son tour sur leur mouvement, de sorte que ces mouvements sont inter-dépendants. L'approximation de Hartree-Fock, qui tient compte du principe de Pauli, fait usage d'une grandeur V_i représentant l'énergie de l'électron i dans le champ produit par tous les autres électrons, compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons. Grâce à cette approximation, l'équation B.1.2 se réduit à un système d'équations indépendantes à un seul électron du type :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \sum_\alpha \frac{Z e^2}{|\tilde{r}_i - \tilde{R}_\alpha|} + V_i\right]\Psi_i = E_i \Psi_i$$

C'est l'équation de Hartree, dont la solution peut être obtenue par approximations successives. Ecrivons-là sous une forme plus compacte :

$$\left[T + V_0(r) + V_e \right] \Psi_k = E_k \Psi_k \qquad \text{(B.1.3)}$$

Ψ_k est la fonction d'onde d'un électron de vecteur d'onde $\tilde{k}$.
$V_0(r) = \sum_\alpha v_0(|\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha|)$ est l'interaction entre l'électron et l'ensemble des noyaux : c'est le potentiel des ions nus. Ve est le potentiel self-consistant dû à tous les autres électrons de conduction, et E_k est l'énergie d'un électron dans l'état $\tilde{k}$.

L'approximation du "petit coeur".

Bien que l'équation B.1.3 soit déjà très simplifiée par rapport à l'équation initiale, elle est encore extrêmement difficile à résoudre. Une autre simplification doit encore être effectuée, c'est l'approximation du "petit coeur" qui est étroitement liée au modèle de potentiel que nous souhaitons introduire. Dans celle-ci, on suppose que les niveaux d'énergie électronique peuvent être séparés en états d'électrons de coeur et en états d'électrons de conduction, le coeur étant suffisamment petit pour que les états de ses électrons restent les mêmes dans le métal et dans l'ion libre. Concrètement, cette approximation a deux conséquences qui sont :

- le potentiel dans le coeur, produit par les électrons de conduction et les coeurs adjacents, est considéré comme constant,

- il n'y a pas de recouvrement entre les coeurs adjacents, de sorte que les interactions sont uniquement du type répulsion de Coulomb. On néglige les attractions de Van der Waals et les répulsions de Born-Mayer.

C'est la deuxième conséquence qui limite la théorie des modèles de potentiels aux métaux normaux (alcalins et polyvalents). L'approximation du petit coeur n'est évidemment plus appropriée pour étudier les métaux nobles ou les métaux de transition dans lesquels la distribution électronique des états d est beaucoup plus étendue. Les métaux nobles ont une bande d totalement remplie (contrairement aux métaux de transition), étroite, et chevauchant la bande s qui est large.

La notation de Dirac.

La notation de Dirac décrit l'intégrale d'un produit de deux fonctions d'onde :

$$\int \varphi_{k'}^{*} \varphi_{k} \, d\tau = \langle k' | k \rangle$$

$\langle k'|$ est le vecteur bra associé à la fonction d'onde $\varphi^{*}_{k'}$ et $|k\rangle$ est le vecteur ket associé à la fonction d'onde φ_k. Si les fonctions d'onde (normalisées et orthogonales) forment une base, on peut écrire : $\langle k'|k\rangle = \delta_{kk'}$. C'est le symbole de Kronecker. Avec cette notation, les éléments de matrice d'un opérateur W s'écrivent :

$$W_{kk'} = \int \varphi_{k'}^{*} . W . \varphi_{k} \, d\tau = \langle k' | W | k \rangle$$

D'autre part, si une fonction Φ (r) peut être développée sur la base des fonctions φ nous avons :

$$\Phi = \sum_k c_k \varphi_k \implies \langle k' | \Phi \rangle = \sum_k c_k \langle k' | k \rangle = \sum_k c_k \delta_{kk'} = c_{k'}$$

Avec ce résultat nous pouvons encore écrire Φ sous la forme suivante :

$$\Phi = \sum_k \langle k | \Phi \rangle \varphi_k = \sum_k \varphi_k \langle k | \Phi \rangle = \sum_k |k\rangle \langle k | \Phi \rangle$$

La quantité :

$$P_k = |k\rangle \langle k| \qquad \text{avec} \sum_{k=0}^{\infty} P_k = 1$$

s'appelle opérateur de projection ; son rôle est de sélectionner la partie correspondant à l'état particulier k d'une fonction Φ .

L'approximation de la théorie des perturbations.

A ce stade de l'étude on se heurte encore à un obstacle dans la

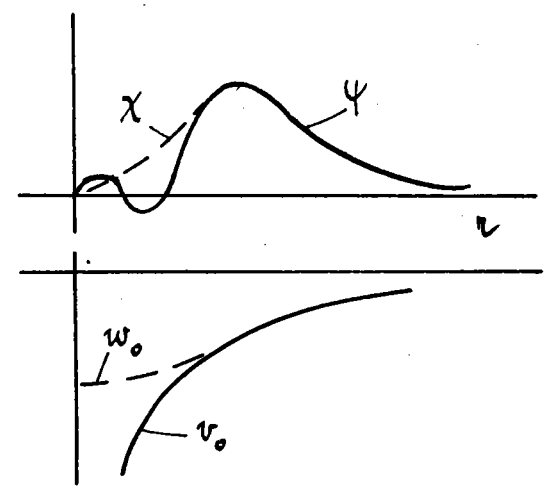
résolution de l'équation de Schrodinger B.1.3 ; c'est l'absence d'expression analytique pour le potentiel nu $V_0(r)$.D'ailleurs si elle existe, ce devra être une quantité suffisamment petite pour être considérée comme une perturbation.

Le potentiel $V_0(r)$ est profond au voisinage immédiat des ions et ne peut être traité en perturbation. Cependant l'examen de la surface de Fermi montre que les électrons de conduction dans les métaux simples se comportent comme des électrons presque libres. Ceci signifie qu'entre les coeurs, la fonction d'onde électronique $|\Psi_k\rangle$ est une fonction d'onde plane et que dans le coeur de l'ion elle ressemble plutôt à une fonction d'onde atomique, avec des oscillations rapides provenant de la forte attraction du potentiel dans cette région.

L'idée directrice de la théorie des modèles de potentiel est de remplacer le potentiel profond $v_0(r)$ du coeur de l'ion par un puits de potentiel peu profond $w_0(r)$. Ceci veut dire que la fonction d'onde $|\chi_k\rangle$ du modèle associé à $w_0(r)$, devient monotone dans la région du coeur, comme le montre la figure ci-contre. En effet le caractère oscillant de la fonction d'onde dans le coeur indique que l'électron possède une grande énergie cinétique.

$$W_0(r) = \sum_\alpha w_0(|\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha|)$$

est appelé modèle de potentiel nu ; il doit être construit de manière que les valeurs propres de l'équation B.1.3 soient conservées. Celle-ci peut, dans ces conditions, se transformer en une équation du modèle :



$$\left[T + W_0(r) + V_e\right] |\chi_k\rangle = E_k |\chi_k\rangle \qquad \text{(B.1.4)}$$

L'avantage essentiel de l'équation B.1.4 sur B.1.3 est que le potentiel $W_0(r)$ peut maintenant être considéré comme une perturbation par rapport au système d'électrons libres.

Les arguments qui viennent d'être utilisés pour introduire les modèles de potentiel ont un support plus rigoureux et peuvent être développés sur

la base de la méthode des pseudopotentiels(Phillips 1959) ou sur celle des déphasages (Friedel 1954). La première voie n'est rien d'autre qu'une transformation mathématique dans laquelle la pseudofonction d'onde est représentée par une combinaison linéaire d'ondes planes qui assure la convergence rapide de la série utilisée pour déterminer E(k). Quant au pseudopotentiel, c'est la somme du vrai potentiel $V_0(r)$, et d'un terme qui peut être interprété comme un potentiel répulsif annulant le potentiel attractif $V_0(r)$. Dans la seconde voie, on remarque que la section efficace totale de diffusion est proportionnelle au carré du sinus du déphasage, de sorte que les déphasages différents d'un multiple entier de π produisent le même effet. Il existe en outre une expression approximative (approximation de Born) du déphasage en fonction du potentiel. On comprend alors que le plus petit potentiel fournissant la même section efficace que le vrai potentiel fera l'affaire ; c'est un pseudopotentiel et il n'est pas unique.

La seule différence réelle existant entre les différents modèles de potentiel réside dans la technique utilisée pour construire $W_0(r)$. Mais il faut aussi signaler le résultat suivant, qui donne tout son intérêt à la théorie des modèles de potentiels : les éléments de matrice d'un modèle de potentiel sont identiques aux éléments de matrice du vrai potentiel. Ces éléments de matrice sont indispensables au calcul des propriétés physiques :

$$\langle \Psi_k | V(r) | \Psi_k \rangle = \langle \chi_k | W(r) | \chi_k \rangle$$

2- CONSTRUCTION DU MODELE DE POTENTIEL DE SHAW

Heine et Abarenkov (H A) (1964) ont été les premiers à introduire et à discuter la procédure de construction d'un modèle de potentiel, mais c'est à Shaw et Harrison (1967) et à Shaw (1968-1969) que revient le mérite d'avoir présenté une théorie systématique et homogène, à laquelle est empruntée une grande partie de ce qui suit.

La construction de ces modèles se fait en trois étapes. On bâtit tout d'abord le modèle sur un ion libre, de sorte que l'influence des électrons de conduction est ignorée et on appelle cette quantité "modèle de potentiel de l'ion non écranté $W_0(r)$". Ensuite on place l'ion dans le métal ce qui a pour effet de modifier la valeur des paramètres sans changer la forme générale de

son expression. Enfin il faut prendre en compte l'effet du nuage d'électrons de conduction dans lequel baigne l'ion,ceci fournit "le modèle de potentiel de l'ion écranté w(r)".

Dans le modèle de Heine et Abarenkov, on suppose qu'à l'extérieur d'une sphère de rayon R_M le potentiel de l'ion libre est coulombien et qu'à l'intérieur il se présente comme un puits carré de profondeur $A_l(E)$. Le rayon R_M du modèle, qui est supérieur au rayon de coeur Rc, mais inférieur au rayon atomique r_a ($V/_N = 4\pi\, r^3_a/3$) est le même pour tous les moments angulaires de nombre quantique l. La dépendance en énergie de la profondeur du puits montre que ce paramètre doit être ajusté sur la valeur de E. L'expression du modèle de potentiel de l'ion libre de H A est :

$$w_0^{HA} = -\frac{Ze^2}{r} - \sum_{l=0}^{\infty} \Theta(R_M - r).\left[A_l(E) - \frac{Ze^2}{r}\right] P_l \qquad \text{(B.2.1)}$$

Nous reconnaissons la fonction échelon Θ ainsi que l'opérateur projection qui donne la composante correspondant au nombre quantique l, dans l'espace des harmoniques sphériques Y_l^m.

$$P_l = \sum_{m=-l}^{l} |Y_l^m\rangle\langle Y_l^m|$$

La somme est réalisée sur toutes les valeurs de l, de zéro à l'infini, mais comme nous le verrons en déterminant les paramètres du modèle, on ne dispose pas de valeurs expérimentales permettant de calculer $A_l(E)$ pour $l > 2$. C'est pour cette raison que H A suggèrent de poser que tous les $A_l(E)$ pour $l > 2$, sont égaux à A_2, ce qui donne pour le potentiel de l'ion libre :

$$w_0^{HA} = -\frac{Ze^2}{r} - \Theta(R_M - r).\left[(A_0 - A_2)P_0 + (A_1 - A_2)P_1 + A_2\right] \qquad \text{(B.2.2)}$$

Shaw (1968) a proposé deux modifications au modèle de H A. La première consiste à remplacer le potentiel dans le coeur par $A_l(E)$, si les valeurs expérimentales sont disponibles ($l \leqslant l_0$). Pour les valeurs de l supérieures à la limite l_0, Shaw suggère d'utiliser le vrai potentiel $v_0(r)$. Cette hypothèse est une conséquence logique, car le vrai potentiel, quand $l > l_0$, est déjà suffisamment faible pour qu'il soit permis de le traiter comme une perturbation.

D'ailleurs si $l > l_0$, les fonctions d'onde partielles n'ont pas de noeud à l'intérieur du coeur. Pour la majorité des métaux normaux $l_0 = 2$, mais pour l'aluminium $l_0 = 1$ et pour le lithium $l_0 = 0$.

La seconde modification est une relation d'optimisation entre la profondeur des différents puits et leur largeur $R_l(E)$, ce qui rend le modèle plus souple et le choix du rayon moins arbitraire. De plus, la discontinuité non physique qui apparaissait dans le modèle de H A, est évitée. Cette relation est :

$$e^2 . Z = A_\ell(E) . R_\ell(E) \qquad \text{(B.2.3)}$$

Après ces deux transformations, le modèle de Shaw s'écrit :

$$w_0 = -\frac{Ze^2}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \Theta(R_\ell(E)-r)\left[A_\ell(E) - \frac{Ze^2}{r}\right] P_\ell - \sum_{\ell=\ell_0+1}^{\infty} \Theta(R_c - r)\left[v_0 - \frac{Ze^2}{r}\right] P_\ell$$

Cette expression se simplifie beaucoup car Shaw a montré que le dernier terme donne une contribution négligeable. Finalement le modèle optimisé de Shaw (O M P) de l'ion non écranté prend la forme suivante :

$$w_0 = -\frac{Ze^2}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \Theta\left(R_\ell(E)-r\right) . \left[A_\ell(E) - \frac{Ze^2}{r}\right] . P_\ell \qquad \text{(B.2.4)}$$

3- DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE DE L'ION LIBRE

Ayant à notre disposition une expression du modèle, il reste encore à déterminer ses paramètres, c'est-à-dire les $A_l(E)$. Ceux-ci sont recherchés dans l'esprit de la méthode du défaut quantique (Ham 1955) en ajustant les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde externe et interne au coeur de l'ion, ou plus exactement de part et d'autre de la valeur $r = R_M$, R_M étant le rayon unique du modèle de H A. En effet la recherche des paramètres est identique, tout au moins à ce stade, dans le modèle de H A et dans le O M P. Afin d'indiquer sommairement le procédé utilisé, développons en harmoniques sphériques la fonction d'onde χ_k du modèle :

$$\chi_k(r) = \sum_{\ell,m} \frac{\chi_\ell(r)}{r} . Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

La fonction d'onde radiale modifiée $\chi_l(r)$ du modèle satisfait la partie radiale de l'équation de Schrodinger pour le moment angulaire de nombre quantique l :

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_\ell(r) - \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - 2A_\ell(E) - 2E\right]\chi_\ell(r) = 0 \qquad \text{si } r < R_M \tag{B.3.1}$$

$$\frac{d^2}{dr^2}\Psi_\ell(r) - \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - 2\frac{Ze^2}{r} - 2E\right]\Psi_\ell(r) = 0 \qquad \text{si } r > R_M \tag{B.3.2}$$

Les équations sont écrites en unités atomiques ($\hbar$ = e = m = 1); de plus les A_l sont des quantités positives, et comme on peut le constater, les fonctions d'onde χ_l et Ψ_l sont identiques à l'extérieur du coeur. La solution de l'équation interne (B.3.1) s'exprime sous forme de fonctions de Bessel sphériques. Il n'est pas utile de la donner explicitement, il suffit de savoir que la solution ainsi que la dérivée logarithmique calculée en R_M, sont fonction de R_M, de A_l et de E :

$$\left(\frac{r}{\chi_\ell}\frac{d\chi_\ell}{dr}\right)_{R_M} = \frac{(\gamma_\ell . R_M) . j_{\ell-1}(\gamma_\ell . R_M)}{j_\ell(\gamma_\ell . R_M)} - \ell \qquad ; \gamma_\ell = \left[2(A_\ell + E)^{1/2}\right] \tag{B.3.3}$$

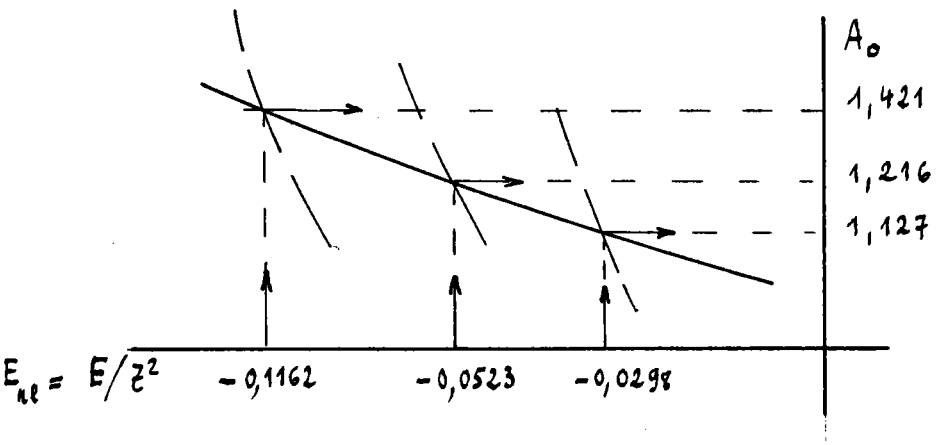
Quant à la solution de l'équation externe (B.3.2), qui est une fonction coulombienne sphérique (Messiah 1958, p 413), elle s'exprime sous forme de fonctions de Whittaker. Comme précédemment, retenons seulement que sa dérivée logarithmique est fonction de R_M et de E.

$$\left(\frac{r}{\Psi_\ell}\frac{d\Psi_\ell}{dr}\right)_{R_M} = f(R_M, E) \tag{B.3.4}$$

En identifiant les relations B.3.3 et B.3.4, on constate qu'aux couples de valeurs (E, R_M) correspondent des valeurs de A_l associées chacune à une fonction d'onde interne χ_l possédant un nombre différent de noeuds. Comme nous l'avons déjà indiqué, il faudra sélectionner la valeur A_l correspondant à la fonction d'onde exempte de noeud. A cette fonction d'onde est associé le puits le moins profond, donc la valeur de A_l la plus faible. Shaw (1968) a utilisé les résultats de Abarenkov pour construire un tableau, que nous reproduisons table I, et qui permet de déterminer, par interpolation et dans certains cas par extrapolation, les valeurs de A_l sélectionnées, en fonction de E.

L'énergie E, pour le calcul des paramètres A_l du modèle de potentiel de l'ion libre, est fournie par la valeur E_{nl} du terme spectroscopique de l'ion excité ne comportant qu'un électron de valence. Par exemple dans le cas de l'ion Al^{3+}, ce sera le terme spectroscopique Al^{2+}, l'électron supplémentaire étant nécessaire pour sonder le champ de l'ion. Nous reproduisons table II les termes d'énergie ionique E_{nl} qui permettront pour chaque corps, en liaison avec la table I, de déterminer la relation $A_l = f(E_{nl})$.

Supposons que nous désirions $A_0 = f(E_{nl})$ de l'ion libre aluminium. Nous tirons de la table II les trois valeurs d'énergie situées chacune sur trois branches différentes, à reporter en abscisse, et au moyen de la table I nous déterminons les trois valeurs de A_0 correspondantes, à reporter en ordonnée. Nous disposons ainsi d'une loi de variation de A_0 en fonction de E.



4- DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE DE L'ION DANS LE METAL.

Il reste maintenant à déterminer les paramètres du modèle de l'ion dans le métal. Pour cela nous devons choisir A_l sur la courbe $A_l = f(E)$ pour l'énergie appropriée. Ce sera en général l'énergie d'un électron de conduction se trouvant au niveau le plus haut dans la bande de conduction, puisque c'est ce qui est requis dans les calculs des propriétés de transport. Mais avant de passer à la détermination de E, voici quelques explications à propos de la relation $A_l(E)$. Il est à peu près admis que cette relation est linéaire, bien que dans certains cas une régression parabolique soit mieux adaptée (Bunyan 1977). Une courbe passant par deux ou trois points seulement peut, par extrapolation, conduire à des différences sensibles dans les valeurs de la pente (Ese et Reissland 1973 - Cowley 1976). C'est pourquoi les valeurs expérimentales choisies ainsi que la procédure doivent être clairement indiquées. Néanmoins, dans l'intervalle limité des énergies qui nous intéresse, on utilise généralement la relation linéaire :

$$A_\ell(E) = A_\ell(E_F) + (E - E_F)\left(\frac{\partial A_\ell}{\partial E}\right)_{E_F} \qquad \text{(B.4.1)}$$

Pour faire le choix de l'énergie E qui permettra de déterminer les paramètres A_l du modèle, considérons l'équation B.1.3 qui décrit un électron dans le métal :

$$\left[T + \sum_\alpha v_0(|\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha|) + V_e\right]|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle$$

Après séparation de l'hamiltonien pour faire apparaître le potentiel de l'ion seul, nous avons :

$$\left[T + v_0(r - R_\beta)\right]|\Psi_k\rangle = \left(E_k - \sum_{\alpha\neq\beta} v_0(r - R_\alpha) - V_e\right)|\Psi_k\rangle \qquad \text{(B.4.2)}$$

En faisant l'approximation du petit coeur, on peut considérer que la valeur propre (E_k - Δ E) reste constante sur la région du coeur de β ième ion. Celui-ci n'étant soumis qu'à la queue des potentiels v_0 ou w_0 des autres ions, on peut définir Δ E qui est appelé "décalage de coeur" (core shift) par la relation :

$$\Delta E = \sum_{\alpha\neq\beta} v_0(r - R_\alpha) + V_e = \sum_{\alpha\neq\beta} w_0(r - R_\alpha) + V_e \qquad \text{(B.4.3)}$$

Conformément à la définition du modèle de potentiel, écrivons l'équation du modèle sur un ion :

$$\left[T + w_0(E_k - \Delta E\,;\, r - R_\alpha)\right]|\chi_k\rangle = (E_k - \Delta E)|\chi_k\rangle \qquad \text{(B.4.4)}$$

Il a été spécifié que le modèle de potentiel w_0 de l'ion dans le métal, était une fonction de l'énergie (E_k - Δ E) par l'intermédiaire de ses paramètres A_l.

Revenons maintenant à la détermination de (E_k - Δ E) qui peut s'opérer de deux manières très différentes. Dans la première (Animalu 1965), on calcule séparément l'énergie E_k et le décalage de coeur Δ E. En ce qui concerne E_k, cette énergie doit être fournie dans la même échelle que les niveaux

E_{nl} de l'ion libre, c'est-à-dire dans une représentation où l'origine de l'énergie est celle de l'électron à l'infini et non le fond de la bande de conduction. Si E_0 est l'énergie du fond de bande, l'énergie E_k en absolu sera :

$$E_k = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad \text{(B.4.5)}$$

E_0 est calculé à partir des mesures d'énergie de cohésion (ou chaleur de vaporisation) par un procédé dû à Seitz (1940) et amélioré par Animalu (1965), dont voici le résultat. L'énergie totale d'un métal, qui est fournie par la valeur moyenne de l'hamiltonien de l'équation B.1.1, est égale à la somme de l'énergie de cohésion nécessaire à l'extraction d'un atome du métal, et de l'énergie d'ionisation capable d'amener un électron de valence à l'infini, multipliée par le nombre d'électrons de valence.

$$NZ\left[-E_{coh} - E_i\right] = \langle \mathcal{H} \rangle = NZ\left[E_0 + \frac{3}{5}\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \delta\right] \qquad \text{(B.4.6)}$$

$$\text{avec} \cdot \delta = NZ\left[E_x + E_c - \mu_x - \mu_c\right] - \frac{NZ}{2} \cdot 1{,}2\,\frac{Ze^2}{r_a}$$

E_i = moyenne des Z premières énergies d'ionisation > 0 ;
E_{coh} = énergie de cohésion par électron de conduction > 0.
Les quatre termes entre crochets dans l'expression de δ sont dus aux effets d'échange et corrélation du gaz d'électrons ; leurs expressions en unités atomiques sont :

$$E_x = -\,0{,}45817 / r_s$$

$$E_c \simeq \mu_c = -\,0{,}0575 + 0{,}0155 \ \mathrm{Ln}\, r_s$$

$$\mu_x = -\,0{,}612 / r_s$$

	$l=0$				$l=1$				$l=2$	
E/Z^2	ZR_l		A_l/Z^2		ZR_l		A_l/Z^2		ZR_l	A_l/Z^2
0.2958	1.450		0.6894							
0.2551	1.991		0.5020							
0.2222	2.532		0.3948							
0.1953	3.115		0.3210							
0.1730	3.735		0.2677							
0.1543	4.387		0.2279							
0.1385	5.083		0.1967							
0.1250	5.842		0.1712							
0.1133	6.628		0.1509		2.650		0.3773			
0.1033	7.421		0.1347		3.756		0.2662			
0.0945	8.298		0.1205		4.767		0.2097			
0.0868	9.196	2.066	0.1087	0.4840	5.809		0.1721			
0.0799	10.135	2.653	0.0987	0.3768	6.808		0.1469			
0.0739	11.151	3.296	0.0897	0.3033	7.805		0.1281			
0.0685	12.155	3.992	0.0823	0.2505	8.877		0.1126			
0.0637	13.236	4.766	0.0755	0.2098	9.954		0.1005			
0.0594	14.351	5.612	0.0697	0.1782	11.135		0.0898			
0.0555		6.517		0.1534	12.261		0.0816			
0.0520		7.496		0.1334	13.444	2.498	0.0744	0.4003	6.285	0.1591
0.0488		8.546		0.1170	14.706	3.587	0.0680	0.2788	8.192	0.1221
0.0459		9.644		0.1037		4.594		0.2176	9.873	0.1013
0.0432	2.087	10.864	0.4790	0.0920		5.657		0.1768	11.534	0.0867
0.0408	2.693	12.120	0.3712	0.0825		6.681		0.1497	13.070	0.0765
0.0385	3.365	13.437	0.2971	0.0744		7.728		0.1294	14.604	0.0685
0.0365	4.114	14.821	0.2431	0.0675		8.864		0.1128		
0.0346	4.956		0.2017			10.034		0.0997		
0.0328	5.898		0.1695			11.296		0.0885		
0.0312	6.936		0.1442			12.578		0.0795		
0.0297	8.074		0.1239		2.475	13.940	0.4039	0.0717	5.852	0.1709
0.0283	9.313		0.1074		3.533		0.2830		7.621	0.1312
0.0270					4.544		0.2200		9.259	0.1080

TABLE I - d'après Shaw (1968)

Element									E/z^2
	2s	3s	4s						
Lithium	0·1981	0·0742	0·0386						
Beryllium	0·1673	0·0668	0·0358						
	3s	4s	5s	3p	4p	5p			
Sodium	0·1889	0·0716	0·0376	0·1116	0·0509	0·0292			
Magnesium	0·1381	0·0586	0·0324	0·0975	0·0463	0·0271			
Aluminium	0·1162	0·0523	0·0298	0·0889	0·0434	0·0258			
	4s	5s	6s	4p	5p	6p			
Potassium	0·1595	0·0637	0·0344	0·1002	0·0469	0·0274			
Calcium	0·1091	0·0496	0·0286	0·0802	0·0401	0·0242			
							4d	5d	
Copper	0·2839	0·0874	0·0431	0·1442	0·0589	0·0338	0·0564	0·0316	
Zinc	0·1650	0·0643	0·0346	0·1093	0·0494	0·0284	0·0546	0·0307	
Gallium	0·1254	0·0541	0·0304	0·0920	0·0439		0·0524	0·0296	
Germanium	0·1050	0·0482	0·0281	0·0814	0·0404	0·0242	0·0507	0·0291	
Arsenic	0·0921	0·0440		0·0740			0·0488		
Selenium	0·0834	0·0412		0·0688			0·0476		
	5s	6s	7s	5p	6p	7p			
Rubidium	0·1535	0·0618	0·0336	0·0957	0·0453	0·0266	0·0653	0·0364	
							5d	6d	
Silver	0·2784	0·0845	0·0420	0·1417	0·0580	0·0320	0·0563	0·0314	
Cadmium	0·1553	0·0608	0·0331	0·1037	0·0471	0·0273	0·0531	0·0298	
Indium	0·1145	0·0502	0·0287	0·0844	0·0409	0·0229	0·0494	0·0281	
Tin	0·0936	0·0440	0·0259	0·0728	0·0369		0·0465	0·0267	
Antimony	0·0819	0·0409		0·0662	0·0352		0·0450		
Tellurium	0·0739	0·0386		0·0613	0·0338		0·0436		
	6s	7s	8s	6p	7p	8p			
Cesium	0·1431	0·0586	0·0323	0·0909	0·0435	0·0258	0·0768	0·0401	
Barium	0·0919	0·0437	0·0258	0·0679	0·0353	0·0219	0·0859	0·0395	
							6d	7d	
Gold	0·3390	0·0908	0·0441	0·2475	0·0639	0·0212	0·0566	0·0315	
Mercury	0·1723	0·0633	0·0335	0·1085	0·0473	0·0272	0·0519	0·0294	
Thallium	0·1218	0·0513	0·0291	0·0856	0·0405		0·0479	0·0273	
Lead	[illegible]	0·0445	0·0261	0·0725			0·0443	0·0258	
Bismuth	0·0823	0·0398	0·0239	0·0638	0·0320		0·0402	0·0244	

TABLE II - d'après Ese et Reissland (1973)

r_s est le rayon de la sphère du volume disponible pour un électron; il est lié à r_a et à k_F par les relations :

$$r_a = r_s \cdot Z^{1/3} \qquad \text{et} \qquad r_s \cdot k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$$

Le dernier terme de δ correspond à l'interaction de Coulomb entre un électron et une sphère uniformément chargée ; le coefficient ½ apparaît car ces interactions sont comptées deux fois. L'expression finale pour l'énergie en absolu d'un électron situé au niveau de Fermi est obtenue en substituant B.4.6 dans B.4.5 :

$$E_F = -E_{coh} - E_i + \frac{2}{5}\left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}\right) + \mu_x + \mu_c - E_c - E_x + 0{,}6 \cdot \frac{Ze^2}{r_a} \qquad \text{(B.4.7)}$$

Animalu a suggéré de remplacer la masse de l'électron par la masse effective de densité d'état, quand elle est disponible. Nous avons reporté sur la table III, tirée du travail de Ese et Reissland (1973), toutes les grandeurs expérimentales nécessaires au calcul.

Element	Z	m^*	Ω	r_a	r_s	k_F	E_i	E_{coh}	$-(\mu_{ex} + \mu_{cor})$	$-(E_{ex} + E_{cor})$	$-\epsilon_F$
Lithium	1	1·330	144·9	3·258	3·258	0·5890	0·1981	0·0582	0·2335	0·1798	0·0738
Beryllium	2	1·0	54·4	2·351	1·866	1·029	0·5059	0·0610	0·3807	0·2940	-0·0069
Sodium	1	1·096	254·5	3·931	3·931	0·4882	0·1889	0·0414	0·1975	0·1523	0·0794
Magnesium	2	1·0	155·9	3·339	2·650	0·7242	0·4168	0·0287	0·2797	0·2159	0·0449
Aluminium	3	1·0	111·3	2·984	2·069	0·9276	0·6525	0·0395	0·3475	0·2684	-0·004
Potassium	1	0·884	481·4	4·862	4·862	0·3947	0·1595	0·0360	0·1626	0·1265	0·0729
Calcium	2	1·0	293·5	4·123	3·272	0·5865	0·3305	0·0367	0·2326	0·1791	0·0608
Copper	1	1·0	78·9	2·661	2·661	0·7213	0·2839	0·1291	0·2787	0·2151	0·1470
Zinc	2	1·0	102·0	2·898	2·301	0·8342	0·5027	0·0247	0·3165	0·2446	0·0461
Gallium	3	1·0	131·4	3·154	2·187	0·8776	0·7010	0·0351	0·3310	0·2555	0·0866
Germanium	4	1·0	151·8	3·309	2·085	0·9206	0·9533	0·0311	0·3452	0·2666	0·1682
Arsenic	5	1·0	145·2	3·261	1·907	1·007	1·258	0·0194	0·3735	0·2884	0·2394
Selenium	6	1·0	181·6	3·513	1·933	0·9927	1·599	0·0127	0·3689	0·2849	0·4735
Rubidium	1	0·827	587·9	5·197	5·197	0·3693	0·1535	0·0301	0·1518	0·1191	0·0678
Silver	1	1·0	113·3	3·002	3·002	0·6393	0·2784	0·1100	0·2509	0·1936	0·1641
Cadmium	2	1·0	144·8	3·258	2·586	0·7423	0·4759	0·0215	0·2858	0·2207	0·0839
Indium	3	1·0	175·3	3·472	2·407	0·7972	0·6454	0·0308	0·3042	0·2352	0·0997
Tin	4	1·0	181·5	3·512	2·213	0·8674	0·8564	0·0287	0·3275	0·2529	0·1259
Antimony	5	1·0	204·0	3·652	2·136	0·8986	1·105	0·0191	0·3379	0·2610	0·2182
Tellurium	6	1·0	227·5	3·787	2·084	0·9209	1·401	0·0127	0·3453	0·2667	0·3718
Cesium	1	0·775	745·5	5·625	5·625	0·3412	0·1431	0·0300	0·1407	0·1113	0·0657
Barium	2	1·0	424·1	4·661	3·699	0·5188	0·2796	0·0335	0·2087	0·1608	0·0496
Gold	1	1·0	113·2	3·001	3·001	0·6395	0·3390	0·1307	0·2509	0·1936	0·2453
Mercury	2	1·0	157·8	3·352	2·661	0·7213	0·5364	0·0120	0·2787	0·2151	0·1499
Thallium	3	1·0	191·7	3·577	2·480	0·7738	0·6905	0·0228	0·2964	0·2291	0·1576
Lead	4	1·0	203·4	3·648	2·298	0·8350	0·8885	0·0183	0·3168	0·2448	0·1815
Bismuth	5	1·0	239·4	3·852	2·253	0·8520	1·109	0·0159	0·3224	0·2490	0·2741

TABLE III - d'après Ese et Reissland (1973).

Il reste encore à déterminer le décalage de coeur Δ E ; cette quantité a été calculée initialement par Animalu (1965) :

$$\Delta E = \mu_x + \mu_c + \frac{Ze^2}{2r_a}\left[3 - \frac{3}{4}\left(\frac{R_M}{r_a}\right)^2\right] \qquad (B.4.8)$$

Les deux premiers termes du deuxième membre vont s'éliminer dans (E_F - Δ E) et le dernier terme est fonction du rayon du modèle. En fait pour le modèle de Shaw, la condition d'optimisation implique que Δ E est fonction des A_l par l'intermédiaire de la relation $e^2.Z = R_l(E).\ A_l(E)$. En d'autres termes, Δ E n'est pas identique pour tous les nombres quantiques l et la recherche des A_l doit être faite après calcul de la quantité Δ E qui dépend elle-même des A_l. On procède donc par itérations successives de la manière suivante. Après avoir choisi arbitrairement une valeur initiale de A_l qui permet de calculer Δ E, on reprend Δ E pour calculer à son tour A_l. Le résultat est obtenu après trois ou quatre itérations.

Le dernier terme des relations B.4.6 et B.4.8 provient de l'interaction de Coulomb entre un électron de conduction et une sphère uniformément chargée. Considérant une sphère de volume atomique à la place d'un ion dans le métal, on peut admettre que les électrons de conduction et les ions qui l'entourent ont une contribution pratiquement nulle au potentiel dans la sphère, conséquence de la neutralité électrique. L'énergie potentielle de cette sphère de rayon r_a, contenant la charge Ze, peut facilement être calculée en appliquant le théorème de Gauss ; on trouve :

$$V = \frac{Ze^2}{r} \text{ si } r > r_a \qquad \text{et} \quad V = \frac{Ze^2}{2r_a}\left[3 - \left(\frac{r}{r_a}\right)^2\right] \text{ si } r \leqslant r_a \qquad (B.4.9)$$

Lors du décompte de l'énergie électronique réalisée dans la relation B.4.6, l'énergie électrostatique d'interaction électron-électron a été comptée deux fois dans ($\frac{3}{5}\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ + E_c + E_x)NZ. Il faut donc la retrancher une fois. Cette quantité qui est identique à l'interaction d'un électron avec la charge uniformément répartie dans la sphère atomique de rayon r_a, est représentée dans l'échantillon métallique par :

$$\frac{NZ}{2} \cdot \frac{\int_0^{r_a} \frac{Ze^2}{2r_a}\left[3 - \left(\frac{r}{r_a}\right)^2\right] \cdot 4\pi r^2 dr}{\int_0^{r_a} 4\pi r^2 dr} = 0{,}6\ \frac{NZ^2e^2}{r_a} \qquad (B.4.10)$$

Quant à l'énergie électrostatique contribuant au décalage de coeur ΔE (B.4.8), Animalu a suggéré de l'évaluer par la valeur moyenne de l'énergie d'une sphère uniformément chargée, de rayon R_M, pondérée arbitrairement par r^3, pour amplifier les effets qui se produisent près de la surface. On trouve :

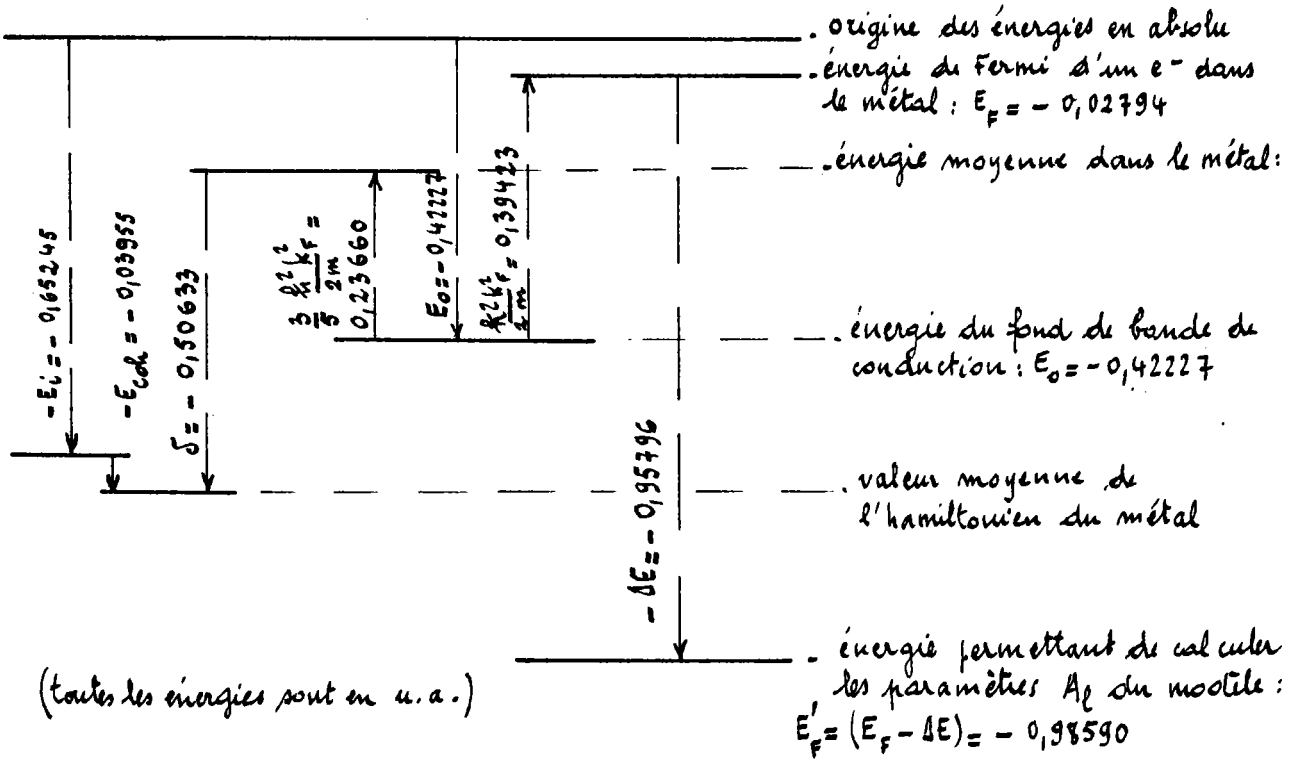
$$\frac{\int_0^{R_M} \frac{Ze^2}{2r_a}\left[3-\left(\frac{r}{r_a}\right)^2\right]\cdot 4\pi r^5\,dr}{\int_0^{R_M} 4\pi r^5\,dr} = \frac{Ze^2}{2r_a}\left[3-\frac{3}{4}\left(\frac{R_M}{r_a}\right)^2\right] \qquad \text{(B.4.11)}$$

Ballentine et Gupta (1971) ont proposé d'utiliser comme décalage de coeur l'expression :

$$\Delta E = \mu_x + \mu_c + \frac{Ze^2}{2r_a}\left[3-\frac{1}{6}\left(\frac{R_M}{r_a}\right)^2\right] \quad \text{si } l=0$$

$$\Delta E = \mu_x + \mu_c + \frac{Ze^2}{2r_a}\left[3-\frac{1}{3}\left(\frac{R_M}{r_a}\right)^2\right] \quad \text{si } l>0 \qquad \text{(B.4.12)}$$

Cowley (1976) qui a fait une étude comparative de ces deux expressions, préconise l'utilisation de la seconde. Nous avons représenté sur la figure ci-dessous le diagramme d'énergie pour l'aluminium à 940 K, en utilisant la méthode d'Animalu et les données expérimentales de la table III.



Signalons enfin qu'il existe une seconde méthode pour déterminer les paramètres A_1 du modèle (Taut et Paasch 1972). C'est une méthode de perturbations self-consistante, qui évite l'emploi des valeurs expérimentales. Elle s'impose d'emblée dans l'étude des alliages où ces valeurs ne sont pas disponibles. La démarche est la suivante. E_F est fourni au moyen de la théorie des perturbations au deuxième ordre, par rapport à l'origine des énergies en absolu. Mais le terme correctif du premier ordre contient une constante inconnue. Le décalage de coeur ΔE est lui-même calculé à une constante près qui est justement la constante inconnue se trouvant dans E_F, de sorte qu'elle disparaît quand on fait la somme $(E_F - \Delta E)$. La quantité $(E_F - \Delta E)$ dépend cependant du modèle, c'est-à-dire des A_1 que l'on cherche et qui sont eux-mêmes fonction de $(E_F - \Delta E)$. Aussi par une méthode self-consistante et par une procédure d'itération appropriée, la solution converge rapidement vers des valeurs uniques de $(E_F - \Delta E)$ et de A_1.

5- FACTEUR DE FORME NON ECRANTE - NON LOCALITE - DEPENDANCE EN ENERGIE

Lorsque par la suite nous déterminerons le facteur de forme écranté, nous aurons à résoudre l'équation B.1.4 du modèle de potentiel par la théorie des perturbations. Le modèle de potentiel sera traité comme une perturbation par rapport au modèle des électrons libres, de sorte que la fonction d'onde du modèle pourra être développée en ondes planes :

$$\langle r | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \tilde{k} \tilde{r}) \qquad \text{(B.5.1)}$$

D'autre part, nous aurons besoin des éléments de matrice $\langle k + q | W_0 | k \rangle$, quantités qui devront être explicitées en opérant une factorisation de la manière suivante :

$$\langle k+q | W_0 | k \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i(\tilde{k}+\tilde{q})\tilde{r}} . \sum_\alpha w_0(r - R_\alpha) . e^{-i\tilde{k}\tilde{r}} d\tilde{r}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_\alpha e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\alpha} . w_0(\tilde{k}, q) \qquad \text{(B.5.2)}$$

Le facteur de forme non écranté est défini par la transformée de Fourier :

$$w_0(\tilde{k},q) = N\langle k+q|w_0|k\rangle = \frac{N}{V}\int e^{-i(\tilde{k}+\tilde{q})\tilde{r}} \cdot w_0(r) \cdot e^{i\tilde{k}\tilde{r}}\, d\tilde{r} \qquad \text{(B.5.3)}$$

En physique du solide on définit le facteur de structure :

$$S(q) = \frac{1}{N}\sum_{\alpha} e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\alpha} \qquad \text{(B.5.4)}$$

tandis que dans l'étude des métaux liquides le facteur de structure, ou plutôt la fonction d'interférence qui peut être décrite en termes de fonction de distribution radiale, a pour expression :

$$a(q) = \frac{1}{N}\sum_{\alpha,\beta} e^{-i\tilde{q}(\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta)} = N.\left|S(q)\right|^2$$

Le facteur de forme non écranté du modèle O M P (B.2.4) peut s'écrire :

$$N\langle k+q|w_0|k\rangle = v(q) + f(\tilde{k},q) \qquad \text{(B.5.5)}$$

$$\text{avec} \quad v(q) = N\langle k+q|-\frac{Ze^2}{r}|k\rangle = -\frac{4\pi Z e^2}{q^2}\,\frac{N}{V} \qquad \text{(B.5.6)}$$

$$f(\tilde{k},q) = -N\sum_{l=0}^{l_0}\langle k+q|\Theta(R_l - r).\left[A_l - \frac{Ze^2}{r}\right]P_l|k\rangle \qquad \text{(B.5.7)}$$

On constate que l'expression B.5.6 n'est fonction que de la variable q ; on l'appelle "partie locale" du facteur de forme non écranté. L'expression B.5.7 qui est fonction de q et de $\tilde{k}$, caractérise la non localité, c'est pour cette raison qu'on l'appelle "partie non locale". Mais cette partie non locale dépend également de l'énergie à travers les paramètres $A_l(E)$.

D'ailleurs une autre manifestation de la dépendance en énergie ap-

paraît aussi dans l'expression de la densité des électrons de conduction. Cette quantité sera nécessaire au calcul du facteur de forme écranté, qui sera opéré dans le cadre de l'approximation du champ self-consistant. La vraie densité des électrons de conduction est fournie par :

$$n(r) = \sum_{k \leq k_F} \Psi_k^*(r) . \Psi_k(r) = \sum_{k \leq k_F} \chi_k^*(r) . \chi_k(r) + \rho(r) \qquad \text{(B.5.8)}$$

La relation précédente est exacte. Elle indique que la densité électronique calculée avec le modèle diffère de la vraie densité. Le complément $\rho(r)$ de densité de charge, négligé dans le modèle, provient de l'absence des oscillations de la fonction d'onde dans le coeur de l'ion. De cette densité de charge manquante on sait seulement qu'elle est nulle entre les ions, mais on ne connaît pas sa distribution dans le coeur de l'ion puisqu'elle est conditionnée par la vraie fonction d'onde, qui est elle-même inconnue. Néanmoins, Shaw et Harrison (1967) ont pu montrer, par une démonstration qui n'est pas sans rappeler celle de la règle de somme de Friedel, que la densité de charge totale manquante située dans le coeur de l'ion peut être exprimée en termes de modèle de potentiel uniquement.

$$\rho = \int_{\Omega_c} \rho(r) . d\tilde{r} = \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} d\tilde{r} \left[\Psi_k^*(r) . \Psi_k(r) - \chi_k^*(r) . \chi_k(r) \right]$$

$$\rho = - \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_c} d\tilde{r} \quad \chi_k^*(r) . \frac{\partial W(E_k)}{\partial E_k} . \chi_k(r) \qquad \text{(B.5.9)}$$

Dans son travail Shaw intègre sur le volume Ω_c de la sphère de rayon R_c, mais il serait certainement préférable d'intégrer sur la sphère de rayon R_M puisqu'on ajuste Ψ et χ en R_M. Dans la littérature anglo-saxonne, la densité de charge manquante est appelée "depletion hole", que nous traduisons par lacune de charge, et dans la théorie des pseudopotentiels "orthogonalisation hole". Nous voyons bien, dans la relation B.5.9, comment se manifeste la dépendance en énergie sur la lacune de charge, mais nous verrons encore plus loin qu'elle se manifeste aussi, de même que la non localité, à travers le concept de masse effective.

Dans le calcul du facteur de forme écranté, nous aurons besoin de la T F de la distribution de la lacune de charge dans le coeur de l'ion, aussi de-

vrons-nous choisir une distribution hypothétique, compatible avec l'image que l'on se fait de la répartition électronique dans le coeur de l'ion. Shaw a suggéré d'expliciter la quantité en question en fonction de la lacune de charge totale que l'on connaît et d'une fonction de modulation M(q), qui est une transformée de Fourier normée, définie de la manière suivante :

$$\rho(q) = \rho \frac{N}{V} M(q) \qquad \text{avec} \qquad M(q) = \int_{\Omega_c} d\tilde{r} \, \frac{\rho(r)}{\rho} \, e^{-i\tilde{q}\tilde{r}} \tag{B.5.10}$$

6- FACTEUR DE FORME ECRANTE DE HARTREE

Pour déterminer le facteur de forme écranté, nous allons utiliser l'approximation du champ self-consistant de Hartree sous une forme équivalente à celle que Bardeen a utilisée pour traiter l'interaction électron-phonon, c'est-à-dire en termes de fonction diélectrique (Harrison 1966, p 46). L'objectif est de calculer le potentiel self-consistant V_e dû à tous les autres électrons de conduction et responsable de l'écrantage, sans tenir compte des effets d'échange et de corrélation. V_e est lié à la densité électronique n(r) (B.5.8) par l'équation de Poisson, c'est pourquoi nous devons tout d'abord évaluer n(r) en résolvant l'équation B.1.4 par la méthode des perturbations. Modifions cette équation de la façon suivante :

$$\left[T + W \right] | \chi_k \rangle = E_k | \chi_k \rangle \qquad \text{avec} \qquad W = W_0 + V_e \tag{B.6.1}$$

Le modèle de potentiel écranté W, qui est la somme du modèle de potentiel non écranté W_0 et du potentiel des autres électrons de conduction V_e, va être traité comme une perturbation par rapport au modèle d'électrons libres, de sorte que la fonction d'onde du modèle peut être développée en ondes planes :

$$| \chi_k \rangle = | k \rangle + \sum_q a_q(\tilde{k}) \, | k+q \rangle \tag{B.6.2}$$

Les coefficients $a_q(k)$ du développement de la fonction d'onde sont des quantités du premier ordre, fournies par la théorie des perturbations :

$$a_q(\tilde{k}) = \frac{\langle k+q | W | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - |k+q|^2 \right]} \qquad \text{pour} \quad q \neq 0 \tag{B.6.3}$$

Dans la plupart des applications du modèle de potentiel, la connaissance des valeurs propres de l'énergie au deuxième ordre est suffisante, c'est pourquoi on ne conserve que le premier ordre dans le développement de la fonction d'onde. L'expression de l'énergie au second ordre est :

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k|W|k\rangle + \sum_q{}' \frac{\langle k|W|k+q\rangle\langle k+q|W|k\rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2-|k+q|^2\right]} \qquad \text{(B.6.4)}$$

L'indice prime sur la somme indique que le terme q = 0 doit être omis.

Généralement c'est la fonction d'onde du modèle qui est normée, de manière que $a_0(k)$ est nul (Harrison 1966, p 47). Mais ici on impose que la vraie fonction d'onde soit normée et que la fonction d'onde du modèle soit rigoureusement égale à la vraie fonction d'onde entre les coeurs des ions. Le coefficient $a_0(k)$ est alors obtenu en s'aidant de la relation B.5.9.

$$\int_V d\tilde{r}\left[\Psi_k^*\Psi_k - \chi_k^*\chi_k\right] = -N\int_{\Omega_c} d\tilde{r}\,\chi_k^*\,\frac{\partial W}{\partial E}\,\chi_k \qquad \text{(B.6.5)}$$

En normant à l'unité la vraie fonction d'onde, et après avoir substitué la relation B.6.2 dans B.6.5, nous obtenons en identifiant les termes du premier ordre :

$$\int_V d\tilde{r}.\Psi_k^*\Psi_k - \left[\langle k|k\rangle + 2\,a_0\langle k|k\rangle + \sum\sum_q{}' \text{c.c.}\right] = -N\int_{\Omega_c} d\tilde{r}\,\chi_k^*\,\frac{\partial W}{\partial E}\,\chi_k$$

$$a_0(\tilde{k}) = \frac{N}{2}\left\langle k\left|\frac{\partial W}{\partial E}\right|k\right\rangle_{\Omega_c} \qquad \text{(B.6.6)}$$

Les éléments de matrice $\langle k|\partial W/\partial E|k\rangle$ sont formellement traités comme des quantités du premier ordre. Nous noterons aussi en passant que l'expression au premier ordre de la lacune de charge est donnée par la relation B.5.9 sous la forme :

$$\rho = -\sum_{k\leq k_F}\left\langle k\left|\frac{\partial W}{\partial E}\right|k\right\rangle_{\Omega_c} \qquad \text{(B.6.7)}$$

Ces résultats permettent maintenant d'écrire l'expression de la densité électronique :

$$n(r) = \sum_{k \leq k_F} \chi_k^*(r) . \chi_k(r) \quad + \rho . \sum_\alpha \delta(\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha)$$

Nous utilisons la distribution de Dirac pour indiquer que la lacune de charge ρ est localisée sur l'ion.

$$n(r) \simeq \sum_{k \leq k_F} \left[\frac{1}{V} + \frac{2}{V} a_0(\tilde{k}) + \frac{2}{V} \sum_q{}' a_q(\tilde{k}) e^{i\tilde{q}\tilde{r}} \right] + \rho \sum_\alpha \delta(\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha) \qquad \text{(B.6.8)}$$

Après avoir substitué B.6.6 dans B.6.8, nous aboutissons à l'expression au premier ordre :

$$n(r) \simeq \sum_{k \leq k_F} \left[\frac{1}{V} + \frac{N}{V} \langle k | \frac{\partial W}{\partial E} | k \rangle_{\Omega_c} \right] + \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \sum_q{}' a_q(\tilde{k}) e^{i\tilde{q}\tilde{r}} + \rho \sum_\alpha \delta(\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha) \qquad \text{(B.6.9)}$$

Le terme entre crochets est constant. Il produit un fond continu uniforme de densité électronique, qui peut être négligé ici car il ne contribue pas au potentiel self-consistant V_e, contrairement aux deux termes suivants dont la distribution varie dans l'espace. Notons que le premier terme entre crochets compense exactement les charges ioniques positives, et que le second est annulé par la somme de toutes les lacunes de charge, quand il est intégré sur le volume V.

Il est avantageux, pour procéder au calcul du potentiel V_e, de prendre la transformée de Fourier de la partie oscillante de n(r) ; les relations utiles sont :

$$n(q) = \frac{1}{V} \int_V d\tilde{r} . n(r) . e^{-i\tilde{q}\tilde{r}}$$

et $$n(r) = \sum_q{}' n(q) \, e^{i\tilde{q}\tilde{r}}$$

$$n(q) = \frac{1}{V} \int_V d\tilde{r} . e^{-i\tilde{q}\tilde{r}} \left[\frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \sum_{q'}{}' a_{q'}(\tilde{k}) \, e^{i\tilde{q}'\tilde{r}} + \rho \sum_\alpha \delta(\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha) \right]$$

$$n(q) = \frac{2}{V^2} \sum_{k \leq k_F} \sum_{q'}{}' a_{q'}(\tilde{k}) \int_V d\tilde{r}\; e^{i(\tilde{q}'-\tilde{q})\tilde{r}} + \frac{\rho}{V} \sum_{\alpha} \int_V d\tilde{r}\; e^{-i\tilde{q}\tilde{r}} \delta(\tilde{r} - \tilde{R}_\alpha)$$

$$= \frac{2}{V^2} \sum_{k \leq k_F} \sum_{q'}{}' a_{q'}(\tilde{k}) \,.\, V.\, \delta_{qq'} + \frac{\rho N}{V} \cdot \frac{1}{N} \sum_{\alpha} e^{-i\tilde{q}\tilde{R}_\alpha}$$

$$n(q) = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} a_q(\tilde{k}) + \rho \frac{N}{V} S(q) \qquad \text{(B.6.10)}$$

Mais si on désire utiliser une distribution particulière de la lacune de charge dans le coeur de l'ion, il faut multiplier le dernier terme de la relation B.6.10 par la fonction de modulation $M_{(q)}$. Après avoir substitué B.6.3 et transformé la somme discrète sur tous les états occupés en une intégrale, on obtient :

$$n(q) = \frac{2}{V} \frac{2V}{8\pi^3} \int d\tilde{k} \frac{\langle k+q | W | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} + \rho \frac{N}{V} S(q) \,.\, M(q) \qquad \text{(B.6.11)}$$

Le modèle de potentiel W étant la somme de W_0 et de V_e, on peut remplacer l'élément de matrice dans l'intégrale, de manière à avoir :

$$n(q) = \frac{1}{2\pi^3} \int d\tilde{k} \frac{\langle k+q | W_0 | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]}$$

$$+ \frac{V_e}{2\pi^3} \int d\tilde{k} \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} + \rho \frac{N}{V} S(q) \,.\, M(q) \qquad \text{(B.6.12)}$$

Ayant maintenant à notre disposition la densité électronique en termes de potentiel non écranté W_0 et de potentiel self-consistant V_e, nous devons disposer d'une seconde relation pour éliminer la densité électronique. C'est justement l'équation de Poisson qui relie le potentiel V_e, responsable des variations spatiales de densité électronique, à n(r). Dans le système électrostatique non rationalisé, la relation de Poisson est :

$$\Delta V_e(r) = -4\pi e^2 n(r) \quad \Longrightarrow \quad V_e(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} n(q) \tag{B.6.13}$$

Substituons la relation B.6.12 dans B.6.13 en faisant apparaître la fonction diélectrique de Hartree $\mathcal{E}_H(q)$.

$$V_e(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \frac{1}{2\pi^3} \int d\tilde{k} \frac{\langle k+q | W_0 | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]}$$

$$+ \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \frac{V_e(q)}{2\pi^3} \left\{ -\frac{\pi^2 q^2}{2} \cdot \frac{2m}{\pi k_F \hbar^2 \eta^2} \left(\frac{4-\eta^2}{4\eta} \ln\left|\frac{2+\eta}{2-\eta}\right| + 1 \right) \right\} + \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho \frac{N}{V} S(q) M(q) \tag{B.6.14}$$

$$V_e(q) = \frac{1}{\mathcal{E}_H(q)} \left\{ \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int d\tilde{k} \frac{N \langle k+q | w_0 | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{N}{V} \rho M(q) \right\} \cdot S(q) \tag{B.6.15}$$

$$\text{avec} \quad \mathcal{E}_H(q) = 1 - \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int d\tilde{k} \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} = 1 + \frac{2m e^2}{\pi k_F \hbar^2 \eta^2} \left(\frac{4-\eta^2}{4\eta} \ln\left|\frac{2+\eta}{2-\eta}\right| + 1 \right) \tag{B.6.16}$$

$$\text{et} \quad \eta = q / k_F$$

Les éléments de matrice sous le signe somme ont été factorisés comme dans la relation B.5.2.La relation B.6.15 montre comment le potentiel V_e est exprimé en fonction de quantités connues, et notamment du facteur de forme non écranté. Pour obtenir le facteur de forme écranté, il ne reste plus qu'à ajouter au facteur de forme non écranté $w_0(k,q)$ le terme $v_e(q) = V_e(q) / S(q)$:

$$w(\tilde{k},q) = N \langle k+q | w | k \rangle = N \langle k+q | w_0 | k \rangle + v_e(q)$$

$$w(\tilde{k},q) = w_0(\tilde{k},q) + \frac{2e^2}{\pi^2 q^2 \mathcal{E}_H(q)} \int d\tilde{k} \frac{N \langle k+q | w_0 | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} + \frac{4\pi e^2}{q^2 \mathcal{E}_H(q)} \frac{N}{V} \rho M(q) \tag{B.6.17}$$

Simplifions l'intégrale de l'expression précédente, compte tenu des relations B.5.5 et B.6.16.

$$\frac{2e^2}{\pi^2 q^2 \varepsilon_H(q)} \left\{ v(q) \int d\tilde{k} \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} + \int d\tilde{k} \frac{f(\tilde{k},q)}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} \right\}$$

$$= \frac{v(q)}{\varepsilon_H(q)} \left[1 - \varepsilon_H(q)\right] + \frac{2e^2}{\pi^2 q^2 \varepsilon_H(q)} \int d\tilde{k} \frac{f(\tilde{k},q)}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]}$$

Le résultat final du facteur de forme écranté est :

$$w(\tilde{k},q) = \frac{v(q) + v_d(q)}{\varepsilon_H(q)} + f(\tilde{k},q) + g(q) \qquad \text{(B.6.18)}$$

Les quantités apparaissant dans le facteur de forme écranté sont définies par les relations B.5.6, B.5.7, B.6.16 et par :

$$v_d(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{N}{V} \rho\, M(q) \quad ; \quad g(q) = \frac{2e^2}{\pi^2 q^2 \varepsilon_H(q)} \int d\tilde{k} \frac{f(\tilde{k},q)}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} \qquad \text{(B.6.19)}$$

$v_d(q)$ est le potentiel local provenant de la lacune de charge et $g(q)$ est le terme d'écrantage de la partie non locale. On constate que l'écrantage de la partie locale est réalisé simplement en divisant celle-ci par la fonction diélectrique de Hartree, tandis que pour la partie non locale l'expression est plus complexe.

Pour clore ce paragraphe, définissons le potentiel d'écran $v_{sc}(q)$ étroitement lié au potentiel self-consistant, comme on le voit sur la relation suivante :

$$w(\tilde{k},q) = v(q) + v_d(q) + f(\tilde{k},q) + v_{sc}(q)$$

En identifiant cette relation avec B.6.18 on trouve :

$$v_{sc}(q) = \frac{1 - \varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} \left(v(q) + v_d(q) \right) + g(q) \qquad \text{(B.6.20)}$$

7- LA CARACTERISTIQUE ENERGIE-VECTEUR DE TRANSFERT (ENERGY WAVE-NUMBER CARACTERISTIC)

La caractéristique énergie-vecteur de transfert est relative à la contribution du terme de structure de bande à l'énergie totale d'un métal. C'est pourquoi, conformément à la procédure donnée par Harrison (1966, p 37) et Pick (1965), nous allons calculer l'énergie totale d'un métal en décomposant les termes de la façon suivante. L'énergie totale par ion est l'interaction directe interionique E_d, plus l'énergie électronique E_{el} évaluée au second ordre à partir de B.6.4 moins l'intéraction électron-électron E_{ee} qui a été comptée deux fois dans E_{el}. Ecrivons ces trois termes dans l'espace des moments. Le premier est :

$$E_d = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2 e^2}{|\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta|} = \frac{1}{2N} \sum_q{}' \frac{4\pi Z^2 e^2}{V q^2} \sum_{i \neq j} e^{i\tilde{q}(\tilde{R}_i - \tilde{R}_j)} + \frac{1}{2N} \sum_{q=0} \cdots \qquad \text{(B.7.1)}$$

Nous noterons la présence du terme q = 0 qui n'est pas écrit explicitement puisqu'il diverge, et qui devra être considéré en relation avec d'autres termes de E_{el} et de E_{ee}. On a divisé par N pour avoir la contribution par ion et le coefficient ½ provient de ce que les ions sont comptés deux fois lorsqu'ils sont pris deux à deux. Le second terme correspondant à l'énergie des électrons dans le champ des ions est :

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + N \langle k | w | k \rangle + N^2 \sum_q{}' \frac{|S(q)|^2 \langle k+q | w | k \rangle \langle k | w | k+q \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - |k+q|^2 \right]} \right] \qquad \text{(B.7.2)}$$

Pour obtenir l'énergie par ion, on divise par N la somme sur tous les états occupés de l'énergie $E_{(k)}$ donnée par la relation B.6.4. La factorisation des éléments de matrice a été effectuée selon B.5.2.

Dans l'approximation du champ self-consistant de Hartree, à l'aide de laquelle nous avons défini le facteur de forme écranté, nous avons été amenés à calculer l'énergie d'un électron dans le champ des ions et des autres électrons de conduction, aussi bien que dans le sien propre. De ce fait l'interaction de Coulomb entre une paire d'électrons a été comptée deux fois et pour obtenir l'énergie totale correcte, nous devons retrancher une fois l'énergie électron-électron E_{ee}. C'est le troisième terme :

$$E_{ee} = \frac{1}{2N} \int d\tilde{r}\; n(r).V_e(r) = \frac{V}{2N} \sum_q{}' \; n(q).V_e(q) + \frac{V}{2N} \sum_{q=0} \cdots \qquad (B.7.3)$$

Cette énergie est l'intégrale sur le volume de l'échantillon, du produit de la variation spatiale de la densité électronique totale (B.6.11) par le potentiel self-consistant des électrons de conduction (B.6.15). Nous noterons encore le terme q = 0 qui correspond à une densité de charge uniforme, et qui doit être combiné avec d'autres termes.

Mais ici nous nous intéressons uniquement à l'énergie de structure de bande par ion, qui est définie comme la somme du terme du second ordre de E_{el} et de la partie de E_{ee} relative à la densité de charge d'écran $n_{sc}(q)$. Le reste de E_{ee} sera traité avec d'autres termes comme on peut le voir relation (14)dans la publication de Shaw (1969 a).

$$E_{bs} = N \sum_{k \leq k_F} \sum_q{}' \frac{|S(q)|^2 \langle k+q|w|k\rangle\langle k|w|k+q\rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} - \frac{V}{2N} \sum_q{}' \; n_{sc}(q).V_{sc}(q) \qquad (B.7.4)$$

L'équation de Poisson B.6.13 nous permet de transformer le dernier terme en fonction du facteur de structure et du potentiel d'écran (B.6.20).

$$\frac{V}{2N} n_{sc}(q) V_{sc}(q) = \frac{V}{2N} \frac{q^2}{4\pi e^2} V_{sc}^2(q) = \frac{V}{2N} \frac{q^2}{4\pi e^2} |S(q)|^2 v_{sc}^2(q) \qquad (B.7.5)$$

L'énergie de structure de bande est finalement :

$$E_{bs} = \sum_q{}' |S(q)|^2 \left\{ N \frac{2V}{8\pi^3} \int d\tilde{k} \frac{\langle k+q|w|k\rangle\langle k|w|k+q\rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]} - \frac{V}{2N} \frac{q^2}{4\pi e^2} v_{sc}^2(q) \right\}$$

$$E_{bs} = \sum_q{}' |S(q)|^2 \; F(q) \qquad (B.7.6)$$

F(q) est appelée caractéristique énergie-vecteur de transfert ; elle dépend du volume mais non de la structure. Elle tend rapidement vers zéro aux grands q, et grâce à cela le calcul de l'énergie de structure de bande qui nécessite

l'intégration de F(q) sur l'espace des moments, n'a pas besoin d'être opéré trop loin ; 5 k_F est une limite supérieure admissible. Shaw a montré que F(q) tend vers une limite finie lorsque q tend vers zéro, ce qui l'a conduit à définir une caractéristique énergie-vecteur de transfert normée. Cette normation ne présente aucune difficulté à courtes longueurs d'ondes puisqu'on a vu que F(q) tend rapidement vers zéro aux grandes valeurs de q.

$$F(q) \underset{q \to 0}{\longrightarrow} -\frac{2\pi \tilde{Z}^2 e^2}{q^2} \frac{N}{V} \qquad \text{avec } \tilde{Z} = Z - \rho \tag{B.7.7}$$

Le signe tilde indique qu'il faut utiliser une valence effective modifiée par la lacune de charge.

Après avoir substitué les relations B.6.18 et B.6.20 dans B.7.6, on aboutit à la caractéristique énergie-vecteur de transfert normée :

$$F_N(q) = -\left(\frac{q^2}{4\pi \tilde{Z} e^2} \frac{V}{N}\right)^2 \left\{ \frac{1-\varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H(q)} \left[v(q) + v_d(q)\right]^2 \right.$$

$$\left. + 2\, g(q) \cdot \left[v(q) + v_d(q)\right] + \varepsilon_H(q) \cdot g^2(q) + h(q) \right\} \tag{B.7.8}$$

Les quantités sont définies par les relations B.5.6, B.5.7, B.6.16, B.6.19 et par :

$$h(q) = \frac{2e^2}{\pi^2 q^2} \int d\tilde{k} \frac{\left[f(\tilde{k},q)\right]^2}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - |k+q|^2\right]}$$

On peut introduire ici le potentiel effectif interionique grandeur maîtresse qui établit le lien entre la théorie des liquides et la théorie de l'état métallique. Pour cela séparons dans E_{bs} (B.7.6) la quantité qui dépend du volume et celle qui dépend de la structure, en utilisant la relation B.5.4 :

$$E_{bs} = \frac{1}{N^2} \sum_q{}' F(q) \left[\sum_{\alpha \neq \beta} e^{-i\tilde{q}(\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta)} + \sum_{\alpha = \beta} e^{-i\tilde{q}(\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta)} \right]$$

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha \neq \beta} \left[\frac{2}{N} \frac{V}{8\pi^3} \int d\tilde{q} \cdot F(q) \cdot e^{-i\tilde{q}(\tilde{R}_\alpha - \tilde{R}_\beta)} \right] + \frac{1}{N} \sum_q{}' F(q) \qquad \text{(B.7.9)}$$

En regroupant le terme entre crochets, qui dépend de la structure, avec l'interaction directe entre les ions fournie par B.7.1 on obtient, à condition d'utiliser aussi B.7.7, le potentiel effectif interionique sous la forme finale :

$$u(R) = \frac{\tilde{Z}^2 e^2}{R} \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_N(q) \frac{\sin qR}{q} dq \right] \qquad \text{(B.7.10)}$$

8- LES MASSES EFFECTIVES

Dans le paragraphe 6, nous avons calculé le facteur de forme écranté en utilisant des fonctions d'ondes du modèle,traitées par la théorie des perturbations au premier ordre (B.6.2). Corrélativement nous pouvions disposer de l'énergie au deuxième ordre (B.6.4). C'est d'ailleurs la correction du deuxième ordre à l'énergie qui a permis de calculer l'énergie de structure de bande et la caractéristique énergie-vecteur de transfert dans le paragraphe 7.

Cependant, un examen de l'élément de matrice $\left\langle k \left| \frac{\partial W}{\partial E} \right| k \right\rangle$ évaluant $a_0(k)$ (B.6.6), montre que celui-ci est trop grand pour que $a_0(\tilde{k})$,qui s'en déduit,puisse être considéré comme une quantité du premier ordre ; $a_0(\tilde{k})$ peut atteindre des valeurs de 0,2. Il en est de même des coefficients $a_q(\tilde{k})$. En effet dans le développement de la fonction d'onde du modèle, les coefficients $a_q(\tilde{k})$ sont calculés traditionnellement en utilisant l'énergie d'ordre zéro dans le dénominateur. Mais la correction du premier ordre à l'énergie est presque aussi importante que l'énergie d'ordre zéro, de sorte qu'il n'est plus justifié de ne conserver au dénominateur de la relation B.6.3 que l'énergie d'ordre zéro.Shaw (1969 b) a suggéré une nouvelle approche de la théorie des perturbations, donnant lieu à de nouvelles expressions pour l'énergie des états électroniques, le facteur de forme écranté et la caractéristique énergie-vecteur de transfert.

Comme dans le paragraphe 6, résolvons l'équation B.6.1 en utilisant cette fois un développement en ondes planes de la fonction d'onde du modèle,

dans laquelle $a_0(\tilde{k})$ est une quantité d'ordre zéro. La relation B.6.2 peut alors s'écrire :

$$|\chi_k\rangle = \left(1 + a_0(\tilde{k})\right)\left\{|k\rangle + \sum_q{}' b_q(\tilde{k})\,|k+q\rangle\right\} \quad \text{avec} \quad b_q(\tilde{k}) = \frac{a_q(\tilde{k})}{1 + a_0(\tilde{k})} \qquad \text{(B.8.1)}$$

La suite est une série de manipulations algébriques que l'on trouvera dans la publication de Shaw et que nous nous contenterons de signaler.

Tout d'abord il faut multiplier à gauche, successivement par $|k\rangle$ et par $|k+q\rangle$ l'équation B.6.1, dans laquelle on a pris soin de remplacer $|\chi_k\rangle$ par sa nouvelle expression B.8.1. Nous avons deux équations analogues à :

$$\langle k|\left(\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + W(E_k)\right)|\chi_k\rangle = \langle k|\,E_k\,|\chi_k\rangle \qquad \text{(B.8.2)}$$

Ensuite nous devrons faire l'hypothèse selon laquelle le modèle de potentiel W est une fonction linéaire de l'énergie :

$$W(E_k) = W_0 + E_k \cdot \frac{\partial W}{\partial E_k} \qquad \text{(B.8.3)}$$

Les deux équations B.8.2 se transforment alors en deux nouvelles expressions :

$$E_k\left[1 - \langle k|\frac{\partial W}{\partial E}|k\rangle - \sum_{q'}{}' b_{q'}\,\langle k|\frac{\partial W}{\partial E}|k+q'\rangle\right]$$

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \langle k|W_0|k\rangle = \sum_{q'}{}' b_{q'}\,\langle k|W_0|k+q'\rangle \qquad \text{(B.8.4)}$$

$$E_k\left[b_q\left(1 - \langle k+q|\frac{\partial W}{\partial E}|k+q\rangle\right) - \langle k+q|\frac{\partial W}{\partial E}|k\rangle - \sum_{q'\neq q}{}' b_{q'}\langle k+q|\frac{\partial W}{\partial E}|k+q'\rangle\right.$$

$$\left. + b_q\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\tilde{k}+\tilde{q})^2 - \langle k+q|W_0|k+q\rangle\right]\right. = \langle k+q|W_0|k\rangle + \sum_{q'\neq q}{}' b_{q'}\langle k+q|W_0|k+q'\rangle$$

$$\text{(B.8.5)}$$

Afin de simplifier l'écriture, Shaw introduit deux quantités $m_E(\tilde{k})$ et m_k définies par :

$$m_E(\tilde{k}) = 1 - \langle k | \frac{\partial W}{\partial E} | k \rangle \qquad \text{et} \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k | W_0 | k \rangle \tag{B.8.6}$$

Shaw appelle ces deux quantités "masses effectives" bien que seule la seconde soit justifiable de ce nom. La première, avec l'indice E, est une manifestation de la dépendance en énergie et la seconde, avec l'indice k, une manifestation de la non localité du modèle. Après avoir tiré la valeur de l'énergie de la relation B.8.4 , et qui en première approximation est :

$$E_k^0 \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_k m_E(\tilde{k})}$$

et après avoir utilisé la relation B.8.3 sous la forme suivante :

$$\langle k+q | W(E_k^0) | k \rangle = \langle k+q | W_0 | k \rangle + E_k^0 \langle k+q | \frac{\partial W}{\partial E} | k \rangle \tag{B.8.7}$$

on peut écrire B.8.5 sous la forme approchée suivante et tirer $b_q(\tilde{k})$.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2 m_k m_E(\tilde{k})} \cdot b_q \cdot m_E(\tilde{k}+\tilde{q}) - b_q \frac{\hbar^2 (\tilde{k}+\tilde{q})^2 \cdot m_E(\tilde{k}+\tilde{q})}{2 m_{k+q} m_E(\tilde{k}+\tilde{q})} \simeq \langle k+q | W(E_k^0) | k \rangle$$

$$b_q(\tilde{k}) \simeq \frac{\langle k+q | W(E_k^0) | k \rangle}{m_E(\tilde{k}+\tilde{q}) \left[E_k^0 - E_{k+q}^0 \right]} \tag{B.8.8}$$

Les simplifications qui sont faites en tronquant bon nombre de termes dans les relations B.8.4 et B.8.5 ne sont justifiées, à postériori, que par les résultats numériques probants qu'elles fournissent. L'expression de $b_q(\tilde{k})$, bien que similaire à celle de $a_q(\tilde{k})$ (B.6.3) diffère par deux points. Premièrement l'élément de matrice est évalué à l'énergie E_k^0 et deuxièmement le dénominateur est modifié par les masses effectives.

Après avoir substitué $b_q(\tilde{k})$ dans la relation B.8.4, on obtient une nouvelle expression de l'énergie des états électroniques :

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_k m_\varepsilon(\tilde{k})} + \sum_q{}' \frac{\langle k | W(E_k^\circ) | k+q \rangle \langle k+q | W(E_k^\circ) | k \rangle}{m_\varepsilon(\tilde{k}) . m_\varepsilon(\tilde{k}+\tilde{q}) . \left[E_k^\circ - E_{k+q}^\circ \right]} \tag{B.8.9}$$

En comparant cette expression à la relation B.6.4 on peut voir que la correction du premier ordre de B.6.4 est absorbée dans le premier terme E_k^0 de l'expression B.8.9.

La procédure pour calculer le facteur de forme est la même que celle du paragraphe 6. Evaluons tout d'abord $a_0(\tilde{k})$ de la même manière que pour B.6.6, mais en utilisant la relation B.8.1.

$$\langle \chi_k | \chi_k \rangle = \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle + N \langle \chi_k | \frac{\partial W}{\partial E} | \chi_k \rangle = 1 + \langle \chi_k | \frac{\partial W}{\partial E} | \chi_k \rangle$$

$$\left[1 + a_0(\tilde{k}) \right]^2 = 1 + \langle k | \frac{\partial W}{\partial E} | k \rangle_V \left[1 + a_0(\tilde{k}) \right]^2$$

$$\left[1 + a_0(\tilde{k}) \right]^2 = \frac{1}{1 - \langle k | \frac{\partial W}{\partial E} | k \rangle_V} = \frac{1}{m_\varepsilon(\tilde{k})} \tag{B.8.10}$$

L'expression de la lacune de charge (B.6.7) se transforme à cause de B.8.10 en :

$$\rho^* = - \sum_{k \leq k_F} \frac{1}{m_\varepsilon(\tilde{k})} \langle k | \frac{\partial W}{\partial E} | k \rangle_{\Omega_c} \tag{B.8.11}$$

Afin de distinguer les nouveaux résultats, incluant les corrections de masses effectives, des anciens, nous utiliserons le signe étoile. En poursuivant les mêmes calculs que dans le paragraphe 6, nous allons substituer B.8.1 dans B.6.8 afin d'obtenir la nouvelle densité électronique. La transformée de Fourier de la partie oscillante, qui correspond à la relation B.6.10, devient :

$$n^*(q) = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{1}{m_\varepsilon(\tilde{k})} b_q(\tilde{k}) + \rho^* \frac{N}{V} S(q) \tag{B.8.12}$$

L'expression du potentiel self-consistant dû aux autres électrons de conduction est :

$$V_e^*(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}\left[\frac{1}{2\pi^3}\int d\tilde{k}\,\frac{\langle k+q|W(E_k^o)|k\rangle}{m_\varepsilon(\tilde{k})\,m_\varepsilon(\tilde{k}+\tilde{q})\cdot[E_k^o - E_{k+q}^o]} + \rho^*\cdot\frac{N}{V}\cdot S(q)\cdot M(q)\right]$$

Il n'y a rien d'étonnant à ce que le potentiel self-consistant calculé ici diffère de l'expression B.6.14 puisque la fonction d'onde du modèle est modifiée. Après avoir introduit une fonction diélectrique étoilée, nous obtenons une expression de $V_e^*(q)$ similaire à B.6.15 :

$$V_e^*(q) = \frac{1}{\varepsilon_H^*(q)}\left\{\frac{2e^2}{\pi^2 q^2}\int d\tilde{k}\,\frac{N\langle k+q|w_o(E_k^o)|k\rangle}{m_\varepsilon(\tilde{k})\cdot m_\varepsilon(\tilde{k}+\tilde{q})[E_k^o - E_{k+q}^o]} + \frac{4\pi e^2}{q^2}\,\frac{N}{V}\,\rho^* M(q)\right\}\cdot S(q) \qquad \text{(B.8.13)}$$

$$\text{avec} \qquad \varepsilon_H^*(q) = 1 - \frac{2e^2}{\pi^2 q^2}\int d\tilde{k}\,\frac{1}{m_\varepsilon(\tilde{k})\cdot m_\varepsilon(\tilde{k}+\tilde{q})\cdot[E_k^o - E_{k+q}^o]} \qquad \text{(B.8.14)}$$

On peut poursuivre la similitude des calculs jusqu'à l'obtention du facteur de forme et de la caractéristique énergie-vecteur de transfert, mais nous devons remarquer que ces calculs sont très complexes à cause du grand nombre d'intégrales imbriquées. C'est pourquoi, après une évaluation numérique des masses effectives, Shaw a suggéré de considérer que :

$$\cdot\ m_\varepsilon(\tilde{k}) \simeq m_\varepsilon(\tilde{k}+\tilde{q}) \simeq m_\varepsilon(k_F) = cte$$

et que :

$$\cdot\ E_k^o - E_{k+q}^o \simeq \hbar^2/2m\,[k^2 - |k+q|^2] \qquad \text{(B.8.15)}$$

Ceci permet d'écrire la relation B.8.14 sous la forme :

$$\varepsilon_H^*(q) = 1 + \frac{1}{m_\varepsilon^2(k_F)}\left[\varepsilon_H(q) - 1\right] \qquad \text{(B.8.16)}$$

Après de longs calculs que nous ne reproduirons pas, Shaw montre que le facteur de forme écranté, avec correction de masse effective constante, peut s'écrire :

$$w^*(\tilde{k},q) = w(\tilde{k},q) + \Delta w^* \qquad \text{(B.8.17)}$$

La correction de masse effective est donnée par la relation suivante :

$$\Delta w^* = \left[\frac{1}{m_E^2(k_F)} - 1\right] \frac{v_{sc}(q)}{\varepsilon_H^*(q)} + \left[\frac{1}{m_E(k_F)} - 1\right] \frac{v_d(q)}{\varepsilon_H^*(q)}$$

$m_E(k_F)$ et $\varepsilon^*_H(q)$ sont définis par les relations B.8.6 et B.8.16 et les quantités $w(\tilde{k},q)$, $v_d(q)$ et $v_{sc}(q)$ le sont respectivement par les relations B.6.18, B.6.19 et B.6.20.

Avec la correction de masse effective constante, la caractéristique énergie-vecteur de transfert se présente sous la forme :

$$F_N^*(q) = \frac{1}{m_E^2(k_F)} \left(\frac{\tilde{Z}}{Z^*}\right)^2 F_N(q) + \left(\frac{\tilde{Z}}{Z^*}\right)^2 \Delta F_N^*$$

$$\Delta F_N^* = -\left(\frac{q^2}{4\pi \tilde{Z} e^2} \frac{V}{N}\right)^2 \left[\frac{1}{m_E^2(k_F)} \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon_H^*(q)} \left\{\left(\frac{1}{m_E^2(k_F)} - 1\right) v_{sc}^2(q) + 2 v_{sc}(q) . v_d(q) \left(\frac{1}{m_E(k_F)} - 1\right)\right\} + \frac{1-\varepsilon_H^*(q)}{\varepsilon_H^*(q)} v_d^2(q) \left(\frac{1}{m_E(k_F)} - 1\right)^2\right] \quad \text{(B.8.18)}$$

$F_N(q)$ est défini par la relation B.7.8. Nous devons noter la différence entre les deux valences effectives $\tilde{Z}$ (B.7.7) et Z^* qui est modifiée par la correction de masse effective constante de la masse suivante : $Z^* = Z - \rho / m_E(k_F)$. On prendra soin, pour calculer le potentiel effectif (B.7.10) de remplacer $\tilde{Z}$ par Z^*. (B.8.19)

9- L'ECHANGE ET LA CORRELATION

Il nous reste enfin à introduire les corrections d'échange et corrélation dans les calculs du facteur de forme et de la caractéristique énergie-vecteur de transfert. Un développement rigoureux du problème de l'écrantage, incluant les effets d'échange et corrélation, relève de la théorie de la fonction réponse (Pines et Nozières 1966 - Hedin et Lundvist (1969). Ici nous allons résumer l'essentiel en utilisant certains résultats du paragraphe 6. Imaginons que le gaz d'électrons soit soumis à un

champ extérieur faible $W_0(q)$; celui-ci induit une densité de charges n(q) qui est fournie par la théorie de la réponse linéaire, en fonction du potentiel total W(q) :

$$n(q) = \chi(q) . W(q) \tag{B.9.1}$$

$\chi(q)$ est appelée "fonction réponse de la densité électronique". Le potentiel total ressenti par une charge test hypothétique est fourni, conformément aux relations B.6.12 à B.6.15, par :

$$W(q) = W_0(q) + \frac{4\pi e^2}{q^2} n(q) = \frac{W_0(q)}{\varepsilon_H(q)} \tag{B.9.2}$$

Il est important de noter que si la charge test n'est pas un électron, il n'y a pas d'effet d'échange et corrélation . $\varepsilon_H(q)$ est la fonction diélectrique de Hartree qui est liée à la fonction réponse par la relation :

$$\varepsilon_H(q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(q) \tag{B.9.3}$$

Cette relation, qui est obtenue en substituant B.9.1 dans B.9.2, est identique à la relation B.6.16.

Si on désire prendre en compte les effets d'échange et corrélation, on doit, lorsque le gaz électronique est soumis à un faible champ extérieur $W_0(q)$, considérer le potentiel total $W^{XC}(q)$ ressenti par un électron et non plus par la charge test arbitraire. La relation analogue à B.9.2 est alors :

$$W^{xc}(q) = W_0(q) + \frac{4\pi e^2}{q^2} n^{xc}(q) - \frac{4\pi e^2}{q^2} G(q)\, n^{xc}(q) = \frac{W_0(q)}{\varepsilon(q)} \tag{B.9.4}$$

Le troisième terme du deuxième membre est la contribution au potentiel écrantant ressenti par la charge test lorsque celle-ci est un électron. Dans la théorie linéaire, ce terme est proportionnel à la densité électronique modifiée $n^{XC}(q)$ (Kohn et Sham 1965). Celle-ci est définie par une relation analogue à B.9.1 :

$$n^{xc}(q) = \chi(q) . W^{xc}(q) \quad \Longrightarrow \quad n^{xc}(q) = \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} n(q) \tag{B.9.5}$$

Le potentiel self-consistant, incluant les fluctuations dues aux effets d'échange et corrélation, et devant remplacer la relation B.6.15, sera obtenu en substituant B.9.5 dans B.9.4. On obtient donc $V_e^{XC}(q)$:

$$W^{xc}(q) = W_0(q) + V_e^{xc}(q) = W_0(q) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} \left[1 - G(q)\right] . n(q)$$

$$V_e^{xc}(q) = \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)} \left[1 - G(q)\right] . V_e(q) \qquad \text{(B.9.6)}$$

En outre, nous pouvons tirer facilement de B.9.4 et B.9.3 la relation qui relie la fonction diélectrique ε (q) à la fonction diélectrique de Hartree :

$$\varepsilon(q) = 1 + \left[\varepsilon_H(q) - 1\right] . \left[1 - G(q)\right] \qquad \text{(B.9.7)}$$

Un grand nombre d'expressions pour G(q) ont été proposées dans la littérature. Une première classe résulte de l'approximation de Hubbard-Sham (1965) qui s'écrit :

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \xi k_F^2} \qquad \text{(B.9.8)}$$

Le paramètre ξ est défini à partir de la règle de somme de compressibilité. Cependant cette approximation conduit à un résultat non physique en ce sens que la fonction de distribution radiale des électrons prend des valeurs négatives aux courtes distances. Singwi et al (1970) ont donné une détermination self-consistante qui pallie cette imperfection et dont l'expression analytique approchée est :

$$G(q) = A(r_s) . \left[1 - \exp\left(- \frac{B(r_s)}{k_F^2} q^2\right)\right] \qquad \text{(B.9.9)}$$

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

Récemment Ichimaru et Utsumi (1981) ont proposé une expression analytique pour G(q), ajustant de récents résultats de Monte-Carlo (Ceperley et Alder 1980) ainsi que des calculs microscopiques (Utsumi et Ichimaru 1980) et qui satisfait les conditions de la règle de somme de compressibilité et de corrélation à courte distance.

En répétant les calculs aboutissant aux relations B.6.17 et B.6.18, avec le potentiel self-consistant fourni par B.9.6, on obtient pour expression du facteur de forme écranté incluant les effets d'échange et corrélation mais sans correction de masse effective :

$$w^{xc}(\tilde{k},q) = w(\tilde{k},q) + \Delta w^{xc} \qquad \text{(B.9.10)}$$

avec $$\Delta w^{xc} = -\frac{G(q)}{\varepsilon(q)}\left[w(\tilde{k},q) - w_0(\tilde{k},q)\right]$$

Mais si l'on désire faire à la fois les corrections de masse effective et d'échange et corrélation, il faut utiliser le facteur de forme suivant :

$$w^{xc,*}(\tilde{k},q) = w^{*}(\tilde{k},q) + \Delta w^{xc,*} \qquad \text{(B.9.11)}$$

Dans cette expression, $w^{*}(\tilde{k},q)$ est fourni par la relation B.8.17,et $\Delta w^{XC,*}$ par :

$$\Delta w^{xc,*} = -\frac{G(q)}{\varepsilon^{*}(q)}\left[w^{*}(\tilde{k},q) - w_0(\tilde{k},q)\right]$$

La fonction diélectrique $\varepsilon(q)$ doit être modifiée pour prendre en compte la correction de masse effective avant celle d'échange et corrélation telle que :

$$\varepsilon^{*}(q) = 1 + \left[\varepsilon_H^{*}(q) - 1\right]\cdot\left[1 - G(q)\right] \qquad \text{(B.9.12)}$$

De la même façon que l'on vient de calculer le facteur de forme, il est possible de déterminer la caractéristique énergie-vecteur de transfert. Pour les calculs qui sont longs, nous renvoyons à la publication de Shaw (1970). Le résultat essentiel se présente sous la forme suivante :

$$F_N^{xc}(q) = F_N(q) + \Delta F_N^{xc}(q) \qquad \text{(B.9.13)}$$

$$\text{avec} \quad \Delta F_N^{xc}(q) = \left(\frac{q^2}{4\pi\tilde{Z}}\frac{V}{N}\right)^2 \frac{\varepsilon_H(q)}{\varepsilon(q)}\, G(q)\left[w(\tilde{k},q) - w_0(\tilde{k},q)\right]^2$$

$\varepsilon_H(q)$, $w(\tilde{k}, q)$ et $w_0(\tilde{k}, q)$ sont fournis par les relations B.6.16, B.6.18 et B.5.5, $F_N(q)$ et $\tilde{Z}$ par les relations B.7.8 et B.7.7 et enfin $G(q)$ et $\varepsilon(q)$ par B.9.9 et B.9.7.

Si on désire faire à la fois la correction de masse effective et celle d'échange et corrélation, il faut utiliser l'expression suivante :

$$F_N^{xc,*}(q) = F_N^{*}(q) + \Delta F_N^{xc,*}(q) \qquad \text{(B.9.14)}$$

Dans cette expression $F^*_N(q)$ est donnée par la relation B.8.18 et $\Delta F_N^{XC,*}(q)$ par :

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

Comme pour le facteur de forme B.9.11, la correction de masse effective doit être faite avant celle d'échange et corrélation.

BIBLIOGRAPHIE

ABRAMOVITZ M. et STEGUN I.A., 1972 Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications,New-York.
ALDER B.J. et WAINWRIGHT T., 1957 J. Chem. Phys. 27, 1209.1959 --- 31,459.
ANDERSEN H.C., CHANDLER D. et WEEKS J.D., 1972 J. Chem. Phys. 56, 3812.
ANIMALU A.O.E., 1965 Phil. Mag. 11, 379.
ANIMALU A.O.E. et HEINE V., 1965 Phil. Mag. 12, 1249.
APPAPILLAI M. et WILLIAMS A.R., 1973 J. Phys. F : Metal Phys. 3, 759.
ASANOVICH V.Y., KOZLOV V.A. et SCRYVALIN I.T., 1969 Phys. Met. et Metallogr. 28, 195.
ASHCROFT N.W., 1966 Phys. Lett. 23, 48.
ASHCROFT N.W. et LEKNER J., 1966 Phys. Rev. 145, 83.
ASHCROFT N.W., 1968 J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1, 232.
ASHCROFT N.W., 1977 Inst. Phys. Conf. Ser. 30, 39.
ASHCROFT N.W. et LANGRETH D.C., 1967 a Phys. Rev. 155, 682.
ASHCROFT N.W. et LANGRETH D.C., 1967 b Phys. Rev. 156, 685.
ASHCROFT N.W. et LANGRETH D.C., 1967 c Phys. Rev. 159, 500.
ASHCROFT N.W. et STROUD D., 1978 Solid State Physics 33.
ASCARELLI P., 1968 Phys. Rev. 173, 271.
AUSTIN J.B., HEINE V. et SHAM L.J., 1962 Phys. Rev. 127, 276.
BALLENTINE L.E. et GUPTA O.P., 1971 Can. J. Phys. 49, 1549.
BARKER J.A. et HENDERSON D., 1967 J. Chem. Phys. 47, 2856.
BARKER J.A. et HENDERSON D., 1971 Phys. Rev. A4, 806.
BARKER J.A. et HENDERSON D., 1976 Reviews of Modern Physics, 48, 587-671.
BARNARD R.D., 1972 Thermoelectricity in Metals and Alloys. Taylor et Francis, London.
BATH A. et KLEIM R., 1979 Revue de Physique Appliquée 14, 595.
BHATIA A.B. et THORNTON D.E., 1970 Phys. Rev. B 2, 3004.
BHATIA A.B. et RATTI V.K., 1976 J. Phys. F : Metal Phys. 6, 927.
BLAKEWAY R., 1969 Phil. Mag. 20, 965.
BOHM D. et STAVER T., 1952 Phys. Rev. 84, 836.
BORN M. et GREEN H.S., 1946 Proc. Roy. Soc. A 188, 10.
BRADLEY C.C., 1962 Phil. Mag. 7, 1337.
BRETONNET J.L., GASSER J.G., BATH A. et KLEIM R., 1982 phys. stat. sol. (b) 114, 243.
BROWN J.S., 1981 J. Phys. F : Metal Phys. 11, 2099.
BROWN C. et JARINSKI J., 1974 Phil. Mag. **30**, 21.
BUNYAN P.J., 1977 J. Phys. F : Metal Phys. 7, 1207.
CARNAHAN N.F. et STARLING K.E., 1969 J. Chem. Phys. 51, 635.
CEPERLEY D.M. et ALDER B.J., 1980 Phys. Rev. Lett. 45, 566.
COWLEY F.R., 1976 Can. J. Phys. 54, 2348.
CRAWLEY A.F., 1974 Int. Met. Rev. 19, 32.
CUMMINGS P.T., 1979 J. Phys. F : Metal Phys. 9, 1477.
CUMMINGS P.T. et STELL G., 1981 Molecular Physics 43, 1267.
CUMMINGS P.T. et EGELSTAFF P.A., 1982 J. Phys. F : Metal Phys. 12, 233.
CUSAK N.E., 1963 Rep. Prog. Phys. 26, 361.
DAGENS L., 1977 J. Phys. F : Metal Phys. 7, 1167.
DEVLIN J.F., LEENSTRA M.R. et VAN DER LUGT W., 1973 Physica 66, 593.
DUTCHAK Y.I. et STETS'KIV O.P., 1966 Phys. Met. et Metallogr. 22, 126.

EDWARDS S.F., 1962 Proc. Roy. Soc. A 267, 518.
EGELSTAFF P., 1967 "An Introduction to the Liquid State" Acad. Press New-York.
ESE O. et REISSLAND J.A., 1973 J. Phys. F : Metal Phys. 3, 2066.
EVANS R., GREENWOOD D.A. et LLOYD P., 1971 Physics Letters 35A, 57.
EVANS R. et SCHIRMACHER W., 1978 J. Phys. C : Sol. St. Phys. 11, 2437.
EVANS R. et SLUCKIN T.J., 1981 J. Phys. C : Sol. St. Phys. 14, 3137.
FABER T.E. et ZIMAN J.M., 1965 Phil. Mag. 11, 153.
FABER T.E., 1972 "An Introduction to the Theory of Liquid Metals", Cambridge University Press.
FELSCH W., KUSHNIR S.G. et SAMWER K., 1980 Conf. Int. Met. Liq. et Amorp. Journal de Physique, Colloque C8 Suppl. 8, 41, 630.
FERRAZ A. et MARCH N.H., 1979 Phys. Chem. Liq. 8, 271.
FRIEDEL J., 1954 Advan. Phys. 3, 446.
GASSER J.G. et KLEIM R., 1977 Inst. Phys. Conf. Ser. 30, 352.
GITIS M.B. et MIKHAILOV I.G., 1966 Soviet Phys. - Acoust. 11, 372.
GLAZOV V.M., CHIZHEVSKAYA S.N. et GLAGOLEVA N.N., 1969 Liquid Semi Conductors. Plenum Press, New-York.
GOPALA RAO R.V. et MURTHY A.K., 1975 Phys. Letters 51A, 3.
GOPALA RAO R.V. et SEN D., 1976 Chem. Phys. Letters 43, 455.
GOPALA RAO R.V. et SATPATHY B.M., 1982 Phys. stat. sol. (b) 110, 273.
GREENFIELD A.J., WISER N., LEENSTRA M.R. et VAN DER LUGT W., 1972 Physica 59, 571.
GUNTHERODT H.J., HAUSER E. et KUNZI H.U., 1977 Inst. Phys. Conf. Ser. 30, 324.
HAFNER J., 1977 Phys. Rev. A 16, 351.
HAM F.S., 1955 Solid State Phys. 1, 127.
HANSEN J.P. et MAC DONALD I.R., 1976 Theory of Simple Liquids. Acad.Press,New-York.
HARRISON W.A., 1966 Pseudopotentials Theory of Metals. Benjamin, New-York.
HARRISON W.A., 1969 Phys. Rev. 181, 1036.
HASEGAWA M. et WATABE M., 1972 Journal of the Physical Society of Japan, 32, 14.
HASEGAWA M., STOTT M.J. et YOUNG W.H., 1979 J. Phys. F : Metal Phys. 9, 1.
HASEGAWA M. et YOUNG W.H., 1981 J. Phys. F : Metal Phys. 11, 977.
HEDIN L. et LUNDQVIST S., 1969 Solid State Phys. 23, 1.
HEINE V. et ABARENKOV I.V., 1964 Phil. Mag. 9, 451. 1965 --- 12, 529.
HEINE V., 1970 Solid State Phys. 24, 1.
HIRSCHFELDER J.O., CURTIS C.F. et BIRD R.B., 1954 Molecular Theory of Glasses and Liquids. Wiley, New-York.
HODGES C.H., 1977 J. Phys. F : Metal Phys. 7, L 247.
HOSHINO K., 1980 J. Phys. F : Metal Phys. 10, 2157.
HOSHINO K., TAMAKI S. et WASEDA Y, 1981, J. Phys. F : Metal Phys. 11, L 179.
HOWE R.A. et ENDERBY J.E., 1973 J. Phys. F : Metal Phys. 3, L 12.
HUBBARD J., 1957 Proc. Roy. Soc. (London) A 240, 539. 1958 --- A 243, 336.
HULTGREN R., ORR R.L., ANDERSON P.D. et KELLEY K.K., 1973 Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. Wiley, New-York.
ICHIMARU S. et UTSUMI K., 1981 Phys. Rev. B 24, 7385.
IOANNIDES P., NGUYEN V.T. et ENDERBY J.E., 1975 J. Phys. E : Sci. Instrum. 8, 315.
ISHIGURO T. et TAMAKI S., à paraître dans J. Phys. F : Metal Phys.
ISIHARA A., 1968 J. Phys. A (Proc. Phys. Soc.) 1, 539.
JACOBS R.E. et ANDERSEN H.C., 1975 Chem. Phys. 10, 73.
JOHNSON M.D., HUTCHINSON P. et MARCH N.H., 1964 Proc. R. Soc. 282A, 283.
JONES H.D., 1971 J. Chem. Phys. 55, 2640.
JONES W., 1973 J. Phys. C : Solid State Phys. 6, 2833.
KACHHAVA C.M., 1972 Phys. Letters 39A, 265.
KEITA M., STEINEMANN S., KUNZI H.U. et GUNTHERODT H.J., 1977 Inst. Phys. Conf. Ser. 30, 655.
KINCAID J.M. et STELL G., 1978 Phys. Letters 65A, 131.
KIRKWOOD J.G., 1935 J. Chem. Phys. 3, 300.
KIRKWOOD J.G. et MONROE E., 1941 J. Chem. Phys. 9, 514.
KOHN W. et SHAM L.J., 1965 Phys. Rev. 140A, 1133.

KUBASCHEWSKI O., EVANS E.L. et ALCOK C.B., 1967 Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, Oxford.
KUMARAVADIVEL R. et EVANS R., 1976 J. Phys. C : Solid Stat. Phys. 9, 3877.
LAL S., PASKIN A. et LEONI F., 1975 J. Phys. F : Metal Phys. 5, 697.
LANDER J.J., 1948 Phys. Rev. 74, 479.
LANG N.D. et KOHN W., 1970 Phys. Rev. 120 B, 4556.
LAUBITZ M.J., 1969 Can. J. Phys. 47, 2633.
LEBOWITZ J.L. et PERCUS J.K., 1963 J. Math. Phys. 4, 116 et 1495.
LEBOWITZ J.L., 1964 Phys. Rev. 133 A, 895.
LEBOWITZ J.L. et PERCUS J.K., 1966 Phys. Rev. 144, 251.
LEONI F., LAL S. et PASKIN A., 1973 Lett. Al Nuevo Cim. 8, 1036.
LEVESQUE D. et WEIS J.J., 1977 Phys. Lett. 60 A, 473.
LUKES T. et JONES R., 1968 J. Phys. A (Proc. Phys. Soc.) 1, 29.
MANSOORI G.A. et CANFIELD F.B., 1969 J. Chem. Phys. 51, 4958.
MANSOORI G.A., CARNAHAN N.F., STARLING K.E. et LELAND T.W.Jr., 1971 J. Chem. Phys. 54, 1523.
MARCUS Y. , 1977 Introduction to Liquid State Chemistry. Wiley, London.
MARQUARDT D.W., 1963 J. Soc. Indust. Appl. Math. 11, 431.
MARWAHA A.S. et CUSAK N.E., 1966 Phys. Lett. 22, 556.
MATSUURA M. et SUZUKI K., 1975 Phil. Mag. 31, 969.
MESSIAH A., 1958 Mécanique Quantique. Dunod, Paris.
MIKHAILOWSKII B.I. et KHAR'KOV E.I., 1972 Ukr. Fiz. Zh. 17, 63.
MISHRA S.C. et SCRIVASTAVA P.L., 1982 Phys. stat. sol. b 109, 457.
MON K.K. et STROUD D., 1980 Phys. Rev. Letters 45, 817.
MON K.K., GANN R. et STROUD D., 1981 Phys. Rev. A 24, 2145.
MORIARTY J.A., 1970 Phys. Rev. B 1, 1363. 1972 --- B 5, 2006. 1977 --- B 16, 2537.
NEWPORT R.J., GURMAN S.J. et HOWE R.A., 1980 Phil. Mag. B 42, 587.
OBERLE R. et BECK H., 1979 Sol. State Comm. 32, 5103.
OLETTE M. et ANCEY-MORET M.F., 1967 Le vide 22, 213.
ORNSTEIN L.S. et ZERNIKE F., 1914 Proc. Akad. Sci. (Amsterdam) 17, 793.
ORTON B.R., 1975 Z. Naturforsch. 30a, 1500.
PERCUS J.K. et YEVICK G.J., 1958 Phys. Rev. 110, 1.
PERCUS J.K., 1962 Phys. Rev. Letters 8, 462.
PHILLIPS J.C. et KLEINMAN L., 1959 Phys. Rev. 116, 880.
PICK R., 1965 Thèse Paris.
PINES D. et NOZIERES P., 1966 The Theory of Quantum Liquids 1. Benjamin, New-York.
PRICE D.L., 1971 Phys. Rev. A 4, 358.
PYNN R., 1972 Phys. Rev. B 5, 4826.
RATTI V.K. et BHATIA A.B., 1977 J. Phys. F : Metal Phys. 7, 647.
REGNAUT C., 1981 Thèse Paris 6.
REGNAUT C., BADIALI J.P. et DUPONT M., 1980 Conf. Int. Met. Liq. et Amorp. Journal de Physique Colloque C 8 Suppl. 8, 41, 603.
REISS H., FRISCH H.L. et LEBOWITZ J.L., 1959 J. Chem. Phys. 31, 369.
RICE S.A. et GRAY P., 1965 The Statistical Mechanics of Simple Liquids. Interscience, New-York.
ROBERTS R.B., 1977 Phil. Mag. 36, 91. 1981 Phil. Mag. B 43, 1125.
ROLL A. et MOTZ H., 1957 Z. Metallkunde 48, 435 et 495.
ROLL A. et SWAMI N.K.A., 1961 Z. Metallkunde 52, 111.
ROSENBLATT G.M. et BIRCHENALL C.E., 1961. J. Chem. Phys. 35, 788.
SARKAR S.K. et SEN D., 1981 J. Phys. F : Metal Phys. 11, 377.
SEITZ F. 1949 Théorie Moderne des Solides. Dunod Paris.
SHAW R.W. Jr. et HARRISON W.A., 1967 Phys. Rev. 163, 604.
SHAW R.W. Jr. , 1968 Phys. Rev. 174, 769.
SHAW R.W.Jr., 1969 a J. Phys. C : Solid State Phys. 2, 2335.
SHAW R.W.Jr., 1969 b J. Phys. C : Solid State Phys. 2, 2350.
SHAW R.W.Jr., 1970 J. Phys. C : Solid State Phys. 3, 1140.
SHAW R.W.Jr. et HEINE V.,1972 Phys. Rev. B 5, 1646.

SHIMOJI M., 1977 Liquids Metals. Acad. Press, London.
SHYU W. et GASPARI G.D., 1967 Phys. Rev. 163, 667. 1968 --- 170, 687.
SHYU W., WEHLING J.H., CORDES M.R. et GASPARI G.D., 1971 Phys. Rev. B 4, 1802.
SILBERT M. et YOUNG W.H., 1976 Phys. Lett. 58 A, 469.
SILBERT M., UMAR I.H., WATABE M. et YOUNG W.H., 1975 J. Phys. F : Metal Phys. 5, 1262.
SINGH R.N., 1980 J. Phys. F : Metal Phys. 10, 1411. 1981 --- 11, 389.
SINGH R.N. et CHOUDHARY R.B., 1981 J. Phys. F : Metal Phys. 11, 1577.
SINGWI K.S., SJOLANDER A., TOSI M.P. et LAND R.H., 1970 Phys. Rev. B 1, 1044.
STELL G., 1963 Physica 29,517.
STROUD D., 1973a Phys. Rev. B 7, 4405. 1973b --- B 8, 1308.
STROUD D. et ASHCROFT N.W., 1971 J. Phys. F : Metal Phys. 1, 113. 1972 Phys. Rev. B 5, 371.
TAMAKI S., TSUCHIYA Y. et WASEDA Y., 1981 J. Phys. F : Metal Phys. 11, 1865.
TAUT M. et PAASCH G., 1972 phys. stat. sol. (b) 51, 295.
THIELE E., 1963 J. Chem. Phys. 39, 474.
THROOP G.J. et BEARMAN R., 1965 J. Chem. Phys. 42, 2408.
TOUGAS R., 1970 Phys. Chem. Liq. 2, 13.
UMAR I.H., MEYER A., WATABE M. et YOUNG W.H., 1974 J. Phys. F : Metal Phys. 4, 1691.
UTSUMI K. et ICHIMARU S., 1980 Phys. Rev. B 22, 1522 et 5203.
VASHISHTA P. et SINGWI K.S., 1972 Phys. Rev. B 6, 875.
VERLET L. et WEIS J.J., 1972 Phys. Rev. A 5, 939.
VOLTERRA V., 1959 Theory of Functionals. Dover, New-York.
WALLACE D.C., 1969 Phys. Rev. 187, 991.
WASEDA Y., 1977 Inst. Phys. Conf. Ser. 30, 230.
WASEDA Y., 1980 The Structure of Non Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids. Mc Graw-Hill, New-York.
WASEDA Y., JAIN A. et TAMAKI S., 1978 J. Phys. F : Metal Phys. 8, 125.
WASEDA Y., JACOB K.T. et TAMAKI S., 1979 Z. Naturforsch. 34a, 320.
WEBBER G.M.B. et STEPHENS R.W.B., 1968 Physical Acoustics, 4 B. Acad. Press New-York.
WEEKS J.D., CHANDLER D. et ANDERSEN H.C., 1971 J. Chem. Phys. 54, 5237.
WERTHEIM M.S., 1963 Phys. Rev. Letters 10, 321.
WILSON J.R., 1965 Metallurgical Review 10, 381.
WOOD W.W., 1968 J. Chem. Phys. 48, 415.
YOKOYAMA I., MEYER A., STOTT M.J. et YOUNG W.H., 1977 Phil. Mag. 35, 1021.
YOKOYAMA I., STOTT M.J., WATABE M. YOUNG W.H. et HASEGAWA M., 1979 J. Phys. F : Metal Phys. 9, 207.
YVON J., 1935 Actualité Scientifique et Industrielle 203. Hermann, Paris.
ZIMAN J.M., 1961 Phil. Mag. 6, 1013. 1964 Adv. Phys. 13, 89.
ZWANZIG R., 1954 J. Chem. Phys. 22, 1420.