



HAL
open science

Modélisation de l'interface métal liquide / solution ionique : contribution du métal aux propriétés électriques de la double couche électrochimique

Martin Luc Rosinberg

► **To cite this version:**

Martin Luc Rosinberg. Modélisation de l'interface métal liquide / solution ionique : contribution du métal aux propriétés électriques de la double couche électrochimique. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1983. Français. NNT : 1983PA066093 . tel-04552668

HAL Id: tel-04552668

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04552668>

Submitted on 19 Apr 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- Paris 6 -

par Monsieur Martin-Luc ROSINBERG

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

*Modélisation de l'interface métal liquide/solution ionique :
contribution du métal aux propriétés électriques de la
double couche électrochimique.*

soutenue le 15 Juin 1983

devant le jury composé de :

M. P.G. DE GENNES	Président
M. J.P. BADIALI	Examineur
M. J.P. HANSEN	"
M. J. OUDAR	"
M. R. PARSONS	"
M. J.M. SAVEANT	"



REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis de dédier ce travail à la mémoire de M. I. EPELBOIN qui m'a accueilli dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" dont il assumait la direction. Ce groupe est maintenant dirigé par M. M. FROMENT à qui j'exprime toute ma gratitude.

Je remercie vivement M. le Professeur P.G. DE GENNES qui a accepté d'examiner cette thèse et me fait l'honneur de la présider.

J'adresse tous mes remerciements aux Professeurs J.P. HANSEN et R. PARSONS pour le soin avec lequel ils ont analysé mon mémoire et accepté d'en être les rapporteurs.

Les Professeurs J. OUDAR et J.M. SAVEANT m'ont fait le plaisir de bien vouloir participer à mon jury de soutenance. Je les en remercie vivement.

Jean-Pierre BADIALI, Maître de Recherche au C.N.R.S., m'a initié au métier de chercheur. Durant toutes ces années, il m'a guidé, conseillé, et m'a constamment fait partager son souci de rigueur théorique. Je suis particulièrement heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance et mon amitié.

Je me dois d'associer à ces remerciements Christian REGNAUT et mes collègues de l'Equipe 1 pour leurs conseils et leurs encouragements.

Je tiens à remercier aussi chaleureusement le Professeur Jerry GOODISMAN pour sa fructueuse collaboration, en particulier lors de mon séjour à l'Université de Syracuse (USA), ainsi que le

Professeur L. BLUM de l'Université de Porto-Rico et F. VERICAT
(La Plata, Argentine) pour leur stimulante correspondance.

Je dois souligner également le plaisir que j'ai eu à
discuter et à travailler quelques semaines avec D. LEVESQUE et
J.J. WEIS du Laboratoire de Physique Théorique et Hautes Energies
de l'Université Paris-Sud d'Orsay.

Je remercie enfin le personnel technique du Laboratoire
pour son aide efficace lors de la réalisation pratique du
manuscrit, en particulier MM. R. VAESKEN et S. MAURO, ainsi que
Melle J. THOMAS et Mme D. CHEVANNE.

A mes parents.



T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	1
<u>IERE PARTIE : DESCRIPTION THEORIQUE DES SURFACES METALLIQUES LIQUIDES.</u>	5
<u>CHAPITRE I : QUELQUES ELEMENTS SUR LA THEORIE ELECTRONIQUE DES SURFACES METALLIQUES SOLIDES</u>	6
1. Les différents types de métaux	7
2. Métaux simples et théorie du pseudopotentiel	9
3. Le gaz d'électron inhomogène et le formalisme de la fonctionnelle de la densité	13
4. Le travail de sortie	15
5. Le modèle du jellium	18
6. Les effets du réseau cristallin	24
7. Conclusion	27
<u>CHAPITRE II : PROPRIETES DE SURFACE DES METAUX LIQUIDES</u>	29
1. Quelques données récentes sur les métaux liquides	31
1.1 Les propriétés de volume	31
1.2 Les propriétés superficielles	33
2. Extension de la théorie de Lang et Kohn aux surfaces métalliques liquides	36
2.1 Formulation du problème	36
2.2 Modèle simplifié	40
a. Calcul du dipole de surface et du travail de sortie	41
b. Calcul de l'énergie de surface	47

3. Vers un traitement self-consistant	52
3.1 La méthode de la fonctionnelle de la densité	52
3.2 L'utilisation des équations intégrales	57
4. Conclusion	59
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA IERE PARTIE</u>	61
<u>2EME PARTIE : MODELISATION DE L'INTERFACE METAL LIQUIDE /</u> <u>SOLUTION IONIQUE</u>	66
INTRODUCTION	67
<u>CHAPITRE III : ANALYSE CRITIQUE DE LA DESCRIPTION CLASSIQUE</u> <u>DE LA DOUBLE COUCHE</u>	69
1. Bref rappel	69
2. La couche diffuse : la théorie de Gouy-Chapman et éléments nouveaux	70
3. Couche interne et adsorption spécifique	74
4. La structure du solvant dans l'interface	76
5. Mise en évidence expérimentale du rôle du métal	78
6. Analyse du rôle du métal : l'interaction métal- solvant	81
6.1 Expression de la chute de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique	81
6.2 Analyse de Trasatti et discussion	84
6.3 Estimation de $\delta\chi_s^m$	86
7. Conclusion	87
<u>CHAPITRE IV : INTRODUCTION D'UN MODELE MICROSCOPIQUE POUR</u> <u>LE METAL</u>	89
1. Introduction : le "paradoxe" de Rice	89
2. Description du modèle de l'interface	93
3. Calcul du dipole de surface du métal en présence de la solution	99

3.1 Expressions de U_s^{el} et de $g^m(\text{dip})$ au potentiel de charge nulle	99
3.2 Effet du couplage électrostatique	100
3.3 Effet du couplage non-électrostatique	105
3.4 Superposition des deux types de couplage	107
4. Contribution du métal à la capacité de double couche au potentiel de charge nulle	108
4.1 Expressions de la chute de potentiel et des capacités $C^m(\text{dip})$ et $C(\text{ion})$	108
4.2 Résultats	112
5. Couplage entre le métal et l'orientation des molécules	121
6. Conclusion	128
<u>CHAPITRE V : MODELE MICROSCOPIQUE DE L'INTERFACE</u>	130
1. Introduction	130
2. La solution considérée comme un mélange d'ions et de dipôles	132
3. Modèle de l'interface	133
4. L'approximation sphérique moyenne (MSA)	135
5. Détermination du profil électronique	142
6. Chute de potentiel totale et capacité de l'interface	145
7. Application à l'interface métal/DMSO	147
7.1 Modélisation de la solution	147
7.2 Effet de la solution sur le profil électronique	151
7.3 Capacité de l'interface au potentiel de charge nulle	154
7.4 Influence de la concentration en sel : diagramme de Parsons-Zobel	155
8. Conclusion	157
9. Appendices	159
<u>CONCLUSION</u>	161
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA 2EME PARTIE</u>	166
<u>ANNEXES</u>	172

Annexe I : Density functional calculations for liquid metal surfaces.

Annexe II : Mean spherical approximation for charged hard spheres near a charged hard wall in a neutralizing background.

Annexe III : The mean spherical approximation for the surface density profile of the one-component plasma.II.

Annexe IV : Surface density profile of the one-component plasma.

Annexe V : On surface properties of the one-component plasma.

I N T R O D U C T I O N

La double couche électrochimique a été l'objet de nombreuses recherches, tant sur le plan expérimental que théorique, depuis le début du siècle. Cet intérêt constant pour un système somme toute assez complexe s'explique par le rôle important que joue la double couche dans tous les phénomènes d'adsorption et de transfert de charge, et en conséquence dans un grand nombre de phénomènes physiques, chimiques ou biologiques.

La plupart des concepts concernant la double couche ont été élaborés à partir de l'électrode idéalement polarisée, c'est-à-dire une interface métal - solution dans laquelle aucun courant ne circule lorsque le potentiel appliqué est maintenu constant. Bien que les phénomènes essentiels se déroulant à cette interface soient maintenant bien connus, sinon compris, et que de nombreux modèles semblent les décrire de manière satisfaisante, cette discipline connaît aujourd'hui un vaste remue-ménage. La raison en est que tous ces modèles que nous qualifierons de classiques sont restés à l'écart des progrès récents concernant aussi bien la physique des surfaces métalliques que celle des liquides ioniques et polaires.

La théorie classique de Gouy, Chapman et Stern, modifiée par Grahame, reste aujourd'hui le fondement de la plupart des travaux théoriques concernant la double couche. Dans cette théorie l'interface est divisée en trois régions : l'électrode métallique, considérée comme un milieu parfaitement conducteur, la couche interne constituée en l'absence d'adsorption spécifique par les molécules de solvant adjacentes à l'électrode, et la couche diffuse. La capacité de la double couche et la tension interfaciale sont les grandeurs les plus directement accessibles par l'expérience. Mais seule la capacité a fait l'objet d'études théoriques approfondies. Pour expliquer les variations observées expérimentalement en fonction de la tension appliquée

et de la concentration ionique, il est généralement admis que les phénomènes se déroulant dans la couche interne jouent un rôle essentiel.

Sans bouleverser de fond en comble cette description classique, les travaux théoriques de ces dernières années sur les interfaces chargées jettent toutefois un éclairage nouveau sur la question.

Du côté solution, nous disposons aujourd'hui de modèles microscopiques plus réalistes, permettant de décrire la structure tout aussi bien en phase homogène que face à un mur chargé. En particulier, il est possible maintenant de s'affranchir de la séparation a priori entre couche interne et couche diffuse.

En ce qui concerne le métal, il serait erroné d'affirmer que son rôle est négligé par les spécialistes de la double couche puisqu'on lui attribue un rôle déterminant dans l'orientation des molécules de solvant de la couche interne. Depuis Frumkin, il est admis qu'il existe une relation précise entre le travail de sortie du métal et le potentiel de charge nulle de l'électrode. Il n'en reste pas moins que dans la théorie classique, les particules du métal, ions et électrons, n'ont aucune contribution directe à la capacité de double couche.

L'objet essentiel de ce travail est une remise en cause de cette hypothèse. C'est une première tentative pour prendre en compte, d'un point de vue microscopique, le rôle du métal dans les propriétés de la double couche. Il nous faut d'abord préciser les limites de cette étude. Le théoricien des surfaces métalliques qui aborde les contrées de l'électrochimie est en effet placé devant un choix difficile : doit-il concentrer ses efforts sur l'interface entre une solution et un métal solide cristallin, ou bien sur l'interface solution-métal liquide ? Dans le premier cas, il peut profiter des progrès importants qui ont été accomplis au cours de la dernière décade dans la détermination théorique des propriétés électroniques superficielles des métaux cristallins. En contrepartie, il ne dispose en électrochimie que d'un nombre restreint de données expérimentales, portant le plus souvent sur des surfaces polycristallines plus ou moins bien définies. Ce n'est que très récemment que l'on est parvenu à préparer, dans de bonnes conditions, des surfaces monocristallines pour lesquelles peuvent être effectuées des mesures comme celle de la capacité de double couche. Par ailleurs, ces résultats

concernent des métaux nobles tels que l'or ou l'argent dont la description théorique est une tâche complexe loin d'être achevée.

S'il choisit de s'intéresser à l'interface solution-métal liquide, il dispose au contraire d'un très grand nombre de résultats expérimentaux et de nombreux modèles théoriques sur la structure du solvant au voisinage du métal. Celui-ci sera le plus souvent le mercure ou le gallium, que l'on peut décrire jusqu'à un certain point comme des métaux simples. Mais malheureusement pour lui, il est alors confronté au difficile problème des propriétés superficielles d'un métal liquide, problème qui, nous le verrons, est loin d'avoir trouvé une solution satisfaisante.

C'est néanmoins cette deuxième option que nous choisirons dans ce travail, en étant bien conscient qu'il ne peut s'agir d'élaborer une théorie donnant une description fine de tous les phénomènes observés, mais seulement de dégager les principales contributions, de retrouver les ordres de grandeur et d'examiner l'influence de divers paramètres.

La première partie de ce travail est donc consacrée aux propriétés de surface des métaux liquides.

Dans le premier chapitre, nous présentons les éléments principaux de la théorie électronique des surfaces métalliques solides, qui repose pour l'essentiel sur la méthode de la fonctionnelle de la densité appliquée au gaz d'électron inhomogène. Cette même méthode nous servira par la suite à l'étude de la surface d'un métal liquide lorsqu'il est ou n'est pas en contact avec une solution électrolytique. Les quantités que nous considérons sont le profil de densité électronique, l'énergie de surface et le travail de sortie.

Dans le deuxième chapitre, nous proposons une approche permettant de calculer ces mêmes quantités dans la phase liquide. A la lumière d'autres travaux récents sur la question, nous discutons ses limitations et faisons quelques pas en direction d'un traitement self-consistant des profils de densité ionique et électronique.

La deuxième partie du travail est consacrée à la modélisation de l'interface électrochimique.

Pour décrire de façon satisfaisante cette interface il faudrait pouvoir rendre compte d'un grand nombre de propriétés à partir d'un même modèle microscopique. Bien que certaines propriétés thermodynamiques (entropie, isotherme d'adsorption ...) fournissent des renseignements précieux, nous nous limitons ici à l'étude des propriétés électriques.

Dans le chapitre 3, nous réexaminons la théorie classique à la lumière des résultats nouveaux que nous apporte la mécanique statistique. En particulier, en ce qui concerne le rôle du métal, nous cherchons à faire la part entre les résultats bruts fournis par l'expérience et les interprétations ou les hypothèses qui sont faites usuellement.

Dans le chapitre 4 est présenté un premier modèle de l'interface, où le métal est traité à l'échelle microscopique, tandis que la solution reste décrite de manière classique. Le modèle ne suppose plus qu'il y a séparation spatiale entre les particules du métal et celles de la solution. La modification du dipôle de surface du métal, due à sa mise en contact avec la solution, ainsi que la capacité de l'interface, sont calculées au point de charge nulle pour un ensemble de métaux.

Enfin, dans le chapitre 5, une description microscopique de l'ensemble de l'interface est proposée, qui fait la synthèse entre un modèle récemment proposé dans la littérature pour décrire la solution et notre modèle pour le métal. La solution est alors décrite comme un mélange d'ions et de dipôles, sans séparation a priori entre couche interne et couche diffuse.

PREMIERE PARTIE

DESCRIPTION THEORIQUE DES
SURFACES METALLIQUES LIQUIDES



C H A P I T R E I

QUELQUES ELEMENTS SUR LA THEORIE ELECTRONIQUE DES SURFACES METALLIQUES SOLIDES

La théorie des surfaces métalliques cristallines est beaucoup plus simple et en conséquence beaucoup plus avancée que celle des surfaces liquides. En présentant d'abord les résultats concernant les solides, notre objectif est de montrer les possibilités, mais aussi les limites, des théories actuelles.

Nous nous intéressons ici à la classe particulière des métaux que l'on peut décrire par la théorie classique du pseudopotentiel ; aussi verrons-nous dans quelle mesure les métaux rencontrés en Electrochimie, et en particulier le mercure et le gallium, peuvent rentrer dans cette classe. Nous montrons ensuite comment le formalisme de la fonctionnelle de la densité, introduit pour le gaz d'électrons inhomogène , par Hohenberg et Kohn ¹ et Kohn et Sham ², permet de calculer le profil des électrons, tout d'abord dans le modèle du jellium, puis en introduisant le réseau cristallin. Nous indiquons les résultats obtenus pour l'énergie de surface et le travail de sortie, auquel nous consacrons un développement plus important étant donné son intérêt en Electrochimie.

1. LES DIFFERENTS TYPES DE METAUX

Si l'on considère les métaux à l'échelle microscopique, on est conduit à les classer suivant leur structure électronique.

Une première classe est constituée par les métaux simples, caractérisés par le fait que leurs électrons peuvent être, avec une bonne approximation, séparés en deux états : les électrons de conduction et les électrons de coeur. Les états de coeur sont situés bien en dessous de la bande de conduction. Typiquement, on peut ranger dans cette catégorie les alcalins et l'aluminium. Nous verrons qu'ils sont bien décrits par une théorie d'électrons presque libres. Ces métaux ont été largement étudiés au cours de ces dernières années et l'on sait décrire un grand nombre de leurs propriétés³.

Les métaux nobles (cuivre, argent et or), rencontrés en Electrochimie, se caractérisent au contraire par le fait qu'ils possèdent une bande d pleine dans la bande de conduction. La mécanique quantique montre que ce chevauchement d'états implique la création d'états hybrides s-d. On ne peut donc plus séparer leurs électrons en deux types. Si la structure de bande de ces métaux a été largement étudiée, leur description théorique est beaucoup plus complexe que celle des métaux simples et ce n'est que récemment qu'une approche permettant de calculer, comme dans le cas des métaux simples, plusieurs de leurs propriétés a été proposée⁴⁻⁶.

Les métaux de transition ont une bande d incomplète dans la bande de conduction. Alors que pour les métaux simples, nombre de propriétés telles que l'énergie de cohésion ou la tension superficielle peuvent être calculées avec des approximations grossières pour les états de coeur, ces mêmes quantités pour les métaux de transition dépendent fortement des états d. Les électrons de conduction peuvent alors être traités sans grandes précautions⁷.

A côté de ces trois grandes classes de métaux, il existe un certain nombre de cas intermédiaires dans lesquels les bandes d , quoique situées en dessous du bas de la bande de conduction, peuvent en altérer les propriétés. On peut penser que c'est le cas pour Hg et Ga que Moriarty⁸ a essayé de décrire en tenant compte d'une hybridation $s-d$. Le gallium a un numéro atomique de 31 et possède un certain nombre de caractéristiques tout à fait particulières (facteur de structure avec épaulement, polymorphisme, densité plus petite pour le solide que pour le liquide ...). Néanmoins, il a été montré⁹ qu'un grand nombre de ses propriétés peuvent être décrites à partir d'une théorie de métal simple. Le mercure possède comme le gallium un bas point de fusion, mais son numéro atomique est beaucoup plus élevé (80). Cela suggère que les effets de polarisabilité des coeurs peuvent être importants pour ce métal. Dans une étude récente, Rice et d'Evelyn¹⁰ ont inclus cet effet dans différentes théories de métal simple et ont cherché à déterminer la structure du métal liquide. Il apparaît qu'aucun calcul *ab initio* ne permet de rendre compte des mesures expérimentales. Ils proposent alors un modèle empirique de type métal simple. La difficulté de mettre en oeuvre une théorie tenant compte de l'hybridation $s-d$ et les faibles progrès enregistrés par le travail de Moriarty⁸ justifient la démarche de Rice et coll.

Nous considérerons donc Hg et Ga comme des métaux simples et nous ferons de même pour les autres métaux que nous étudierons, tout en sachant que des problèmes du même type peuvent se présenter comme par exemple dans le cas du zinc.

Il y a là incontestablement une limite à notre travail, qui peut pondérer les conclusions que nous tirerons concernant l'interface électrochimique.

2. METAUX SIMPLES ET THEORIE DU PSEUDOPOTENTIEL ¹¹

Nous venons de voir que dans le cas des métaux simples les électrons peuvent être séparés en électrons de coeur et électrons de valence. Les états de coeur sont localisés et l'approximation dite du "small core" admet que ces états propres ne sont pas modifiés quand on passe de l'atome isolé au métal. Les états de valence sont non localisés et toute la théorie va consister à les décrire. En utilisant l'hypothèse adiabatique, qui permet de séparer le mouvement des ions des états des électrons de conduction, on peut écrire l'hamiltonien total du métal homogène

$$H = H_e + T_i + V_{ii} \quad (1.1)$$

où H_e est l'hamiltonien des électrons de conduction, T_i et V_{ii} respectivement les énergies cinétique et potentielle des ions. L'approximation du champ self-consistant permet de séparer les états propres des différents électrons de conduction, et H_e devient une somme d'hamiltoniens monoélectroniques

$$h_e = t_e + V_{sx} + V_N \quad (1.2)$$

où t_e est l'opérateur énergie cinétique d'un électron de conduction, V_{sx} représente son interaction avec tous les autres électrons et contient les effets d'échange-corrélation, V_N est l'interaction avec les ions.

Les états propres $|\psi_k\rangle$ des électrons de conduction, solutions de l'équation

$$h_e |\psi_k\rangle = e_k |\psi_k\rangle \quad (1.3)$$

ont un comportement voisin de celui d'une onde plane en dehors de chaque site ionique, que l'on peut caractériser approximativement par une sphère de rayon R_c où sont localisés les états liés.

Les états $|\psi_k\rangle$ étant par définition orthogonaux aux états $|c\rangle$ des états liés, on peut introduire une pseudo fonction d'onde $|\phi_k\rangle$ telle que

$$|\psi_k\rangle = (1 - P) |\phi_k\rangle \quad (1.4)$$

où P est un opérateur projetant sur les états de coeur $P = \sum_c |c\rangle\langle c|$. Les

nouveaux états $|\phi_k\rangle$ obéissent à l'équation

$$(t_e + W) |\phi_k\rangle = e_k |\phi_k\rangle \quad (1.5)$$

où les e_k sont identiques à ceux de l'équation de Schrödinger (1.3). Les pseudo fonctions d'onde $|\phi_k\rangle$ sont identiques aux $|\psi_k\rangle$ en dehors des sites ioniques. W est le pseudopotentiel défini par

$$\begin{aligned} W &= W_N + W_{sx} \\ W_N &= V_N + (e_k - h_e) P \\ W_{sx} &= V_{sx} \end{aligned} \quad (1.6)$$

C'est en général un opérateur non local qui de plus dépend de la valeur propre de l'énergie e_k . On peut décomposer W_N en une somme de pseudopotentiels individuels centrés sur chaque site ionique et identiques

$$W_N = \sum_i w_N(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.7)$$

où \vec{r} et \vec{R}_i désignent les positions de l'électron et des ions. Le théorème de compensation ¹² ("cancellation theorem") montre que W est une interaction "faible" devant l'énergie cinétique t_e et l'on peut ainsi résoudre l'équation (1.5) à partir d'un développement en perturbation des états propres de l'opérateur t_e .

Au sein du métal ce développement, limité à l'ordre 2 en W , conduit à

$$\begin{aligned} e_k &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{q} \neq 0} a_{kq} \langle \vec{k} | W | \vec{k} + \vec{q} \rangle \\ |\phi_k\rangle &= |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{q} \neq 0} a_{kq} |\vec{k} + \vec{q}\rangle \end{aligned} \quad (1.8)$$

où les états $|\vec{k}\rangle$ sont les ondes planes ($\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$) et

$$a_{kq} = \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k} + \vec{q})^2]}$$

On voit que dans cette approche, dite OPW, et c'est là l'un de ses principaux intérêts, le pseudopotentiel, défini par (1.6), peut être calculé de façon "ab initio" puisque les états de coeur $|c\rangle$ sont supposés être les mêmes que pour l'atome isolé.

Dans ce travail, nous utiliserons une autre approche, très fructueuse elle aussi, celle des modèles de potentiel ¹², dans laquelle on construit un pseudopotentiel dont les paramètres sont définis à partir de certaines propriétés physiques expérimentales de l'atome. Le modèle de potentiel trouve son origine dans la théorie du défaut quantique ¹³ et Shaw ¹⁴ a montré les différences de principe qui existent entre les modèles OPW et les modèles de potentiel. L'un des plus utilisés est celui de Heine, Abarenkov ¹⁵ et Animalu ¹⁶, dans lequel l'interaction nue entre un ion et un électron s'écrit

$$W_N(r) = \begin{cases} -\sum_l A_l(E) P_l & r < R_M \\ -Ze^2/r & r > R_M \end{cases} \quad (1.9)$$

où P_l est le projecteur sur les moments angulaires d'ordre l . Les profondeurs de puits $A_l(E)$ sont ajustées pour donner les niveaux d'énergie spectroscopiques observés pour un électron supplémentaire dans le champ d'un ion isolé. Dans la suite, nous nous limiterons à un seul puits ¹² (le potentiel est alors local et indépendant de l'énergie)

$$W_N(r) = \begin{cases} A_0 & r < R_M \\ -Ze^2/r & r > R_M \end{cases} \quad (1.10)$$

A côté des modèles de potentiel on peut construire également des modèles empiriques de pseudopotentiels, dont les paramètres sont ajustés directement sur certaines propriétés du métal. Le modèle proposé par Ashcroft ¹⁷ ("empty-core potential") est très couramment utilisé. Il est défini par

$$W_N(r) = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -Ze^2/r & r > R_c \end{cases} \quad (1.11)$$

Ici, R_c le rayon du coeur, voisin du rayon cristallographique, est ajusté de façon à rendre compte de la résistivité du métal ¹², de son énergie de liaison ou de sa densité d'équilibre. Indiquons enfin le "point-ion potential"

de Harrison ¹¹ qui est simplement un potentiel coulombien avec une fonction delta répulsive, dont on peut ajuster l'intensité β

$$w_r(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \tilde{\beta} \delta(r) \quad (1.12)$$

Nous donnons dans le Tableau 1, pour les métaux étudiés dans ce travail, la densité électronique n (en terme de r_s le rayon de la sphère contenant un électron, défini par $\frac{4}{3} \pi n r_s^3 = 1$), et les valeurs des différents paramètres A_0 , R_M et R_C . Les unités sont celles que nous utiliserons, sauf indication contraire, dans la suite de ce travail, c'est-à-dire les unités atomiques : $e = \hbar = m = 1$. L'unité d'énergie est le Hartree ($4.359 \cdot 10^{-18}$ J) et l'unité de longueur le rayon de Bohr ($5.292 \cdot 10^{-11}$ m). Nous utiliserons également fréquemment comme unité d'énergie l'électron-volt ($27.2 \text{ eV} = 1 \text{ u.a.}$).

Métal	r_s	R_C	$-A_0$	R_M
Li	3.26	1.26 ^b	0.336	2.8
Na	3.93	1.70 ^b	0.305	3.4
K	4.86	2.21 ^b	0.240	4.2
Rb	5.20	2.61 ^c	0.224	4.4
Cs	5.63	2.93 ^c	0.205	4.8
Mg	2.65	1.39 ^c	0.78	2.6
Hg	2.66	0.915 ^d	0.97	2.6
Cd	2.59	1.25 ^a	0.88	2.6
Zn	2.30	1.27 ^c	0.99	2.2
In	2.41	1.32 ^d	1.32	2.4
Pb	2.30	1.47 ^d	1.92	2.1
Ga	2.19	1.05 ^e	1.44	2.4
Al	2.07	1.12 ^c	1.38	2.0

TABLEAU 1

Paramètres des métaux étudiés

Sources : a. Ref 12, b. Ref 18, c. Ref 19, d. Ref 20, e. Ref 9, f. Ref 16.

Une fois le pseudopotentiel déterminé, on peut alors calculer les propriétés du métal, qu'il soit solide ou liquide et que l'on se préoccupe de thermodynamique ou de structure. Entre autres, la théorie du pseudopotentiel permet de construire un potentiel effectif entre les ions, que nous rencontrerons dans le chapitre suivant. Le pseudopotentiel intervient naturellement dans la détermination des propriétés de surface comme nous allons le voir dans la suite.

3. LE GAZ D'ELECTRON INHOMOGENE ET LE FORMALISME DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Si dans une phase homogène la densité électronique moyenne est uniforme, il n'en est plus de même en surface et l'on conçoit que la première quantité à déterminer est le profil moyen des électrons dans le champ des ions distribués dans un demi-espace.

Le formalisme de la fonctionnelle de la densité, que nous résumons dans ce paragraphe, permet de traiter ce problème de manière relativement simple. Il s'agit en fait d'une extension de la méthode de Thomas-Fermi, en ce sens que la quantité fondamentale est la densité électronique locale $n(\vec{r})$.

Le point de départ est le théorème de Hohenberg et Kohn¹ qui nous dit que l'énergie \tilde{E} de l'état fondamental (qu'on supposera non dégénéré) du système de N électrons, plongés dans un champ extérieur $v(\vec{r})$ (créé ici par les ions du métal), est une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$ que l'on peut écrire

$$\tilde{E}[n(\vec{r})] = G[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.13)$$

où $G[n(\vec{r})]$ est une fonctionnelle unique de $n(\vec{r})$ (i.e. $G[n(\vec{r})]$ conserve la même forme, quel que soit $v(\vec{r})$). Alors, dans la classe des densités vérifiant la condition de normalisation

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1.14)$$

$\tilde{E}[n(\vec{r})]$ est minimum pour la densité exacte, i.e.

$$\delta \tilde{E} [n(\vec{r})] = 0 \quad (1.15)$$

En introduisant un multiplicateur de Lagrange, (1.15) peut s'écrire

$$\frac{\delta G [n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v(\vec{r}) = \mu_e \quad (1.16)$$

où $\frac{\delta G [n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$ indique la dérivée fonctionnelle de G par rapport à $n(\vec{r})$ et

μ_e est le potentiel chimique déterminé par (1.14).

Le problème est maintenant de préciser la forme de la fonctionnelle $G [n(\vec{r})]$, que l'on ne connaît malheureusement pas dans le cas général et qui contient les énergies cinétiques d'échange et de corrélation des électrons. On peut écrire

$$G [n] = T [n] + E_{xc} [n] \quad (1.17)$$

Le processus de minimisation nous fournit alors simultanément le profil $n(\vec{r})$ et $\tilde{E} [n]$ et par suite l'énergie de surface U_s du métal.

U_s est l'énergie nécessaire, par unité de la nouvelle surface formée, pour couper en deux le métal. On l'obtient donc en soustrayant de l'énergie totale du métal inhomogène l'énergie d'un système homogène correspondant. Elle est liée à la tension superficielle γ par la relation thermodynamique de Gibbs-Helmoltz

$$U_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (1.18)$$

U_s est une grandeur assez mal connue expérimentalement. Pour les métaux solides on la détermine en général en extrapolant à 0°K la tension superficielle γ du liquide.

Le formalisme de la fonctionnelle de la densité permet également de calculer le travail de sortie ϕ du métal. Comme cette grandeur est importante en Electrochimie, nous allons lui consacrer une place particulière.

4. LE TRAVAIL DE SORTIE

Le travail de sortie électronique Φ est l'énergie minimum nécessaire pour extraire un électron du métal et l'amener à l'infini, c'est-à-dire, dans le cas d'un solide cristallin, à une distance grande devant les paramètres du réseau, mais petite devant les dimensions de la face cristalline étudiée. D'un point de vue théorique, on peut alors considérer que le métal occupe le demi-espace $z < 0$.

Φ est une grandeur expérimentale variant assez peu avec la nature du métal ²¹. C'est ainsi que lorsqu'on passe du césium à l'aluminium, la densité électronique varie dans un rapport 20 alors que Φ ne varie que dans un rapport ~ 2 . A titre de comparaison, la tension superficielle de l'aluminium est environ 15 fois celle du césium. Pour un métal solide, Φ peut varier de quelques dixièmes d'eV suivant la face cristalline considérée.

Il est bien connu que le travail de sortie contient à la fois une contribution de surface et une contribution de volume. Cette décomposition est parfois source de confusion, y compris en Electrochimie; aussi nous paraît-il nécessaire de la préciser.

A partir du formalisme de la fonctionnelle de la densité, Lang et Kohn ²² montrent que le travail de sortie relatif à une face donnée s'écrit

$$\Phi = \phi(\infty) - \mu_e \quad (1.19)$$

où

$$\phi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.20)$$

Dans le cas où l'interaction électron-ion est décrite par un pseudopotentiel, on a

$$v(\vec{r}) = \sum_i w(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.21)$$

où la somme est étendue à tous les ions du métal (il s'agit en fait de w_N , le pseudopotentiel nu, mais pour simplifier l'écriture nous laisserons de côté à partir de maintenant l'indice N).

$\phi(\vec{r})$ n'est donc pas le potentiel électrostatique au point \vec{r} . On peut cependant écrire

$$\phi(\vec{r}) = \sum_i \frac{-Z}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_i \left\{ w(\vec{r} - \vec{R}_i) + \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \right\} \quad (1.22)$$

Les deux premiers termes représentent alors le potentiel électrostatique, tandis que le dernier terme est en général un potentiel à courte portée (cela est particulièrement évident avec le pseudopotentiel d'Ashcroft).

En conséquence, $\phi(\infty) = \lim_{r \rightarrow \infty} \phi(\vec{r})$ est le potentiel électrostatique loin du métal.

En prenant la moyenne de (1.16) au sein du métal où la densité moyenne est uniforme, on a

$$\begin{aligned} \mu_e &= \phi(-\infty) + \left\langle \frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\rangle \\ &= \phi(-\infty) + \bar{\mu}_e \end{aligned} \quad (1.23)$$

où

$$\bar{\mu}_e = \left\langle \frac{\delta(T + E_{xc})}{\delta n(\vec{r})} \right\rangle = \frac{1}{2} k_F^2 + \mu_{xc}(n)$$

k_F est le vecteur d'onde de Fermi et le symbole $\langle \rangle$ désigne une moyenne spatiale sur le métal. (Les contributions de structure de bande à μ sont très petites et peuvent être négligées.)

On a alors

$$\Phi = [\phi(\infty) - \phi(-\infty)] - \bar{\mu}_e \quad (1.24)$$

et en utilisant (1.22)

$$\Phi = \chi^m - \left\{ \bar{\mu}_e + \left\langle \sum_i \left[w(\vec{r} - \vec{R}_i) + \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \right] \right\rangle \right\} \quad (1.25)$$

où χ^m est la barrière électrostatique due à la vraie distribution des charges dans le système. Dans le cas d'un pseudopotentiel d'Ashcroft, le dernier terme, calculé par Lang et Kohn²³, est égal à $2\pi n R_c^2$, et l'on a bien décomposé Φ en une contribution de surface χ^m et une contribution de volume.

Il existe dans la littérature d'autres types de décomposition. Il est ainsi courant d'introduire comme système de référence un fond continu positif $n^+(\vec{r}) = n\theta(-z)$ (où $\theta(z)$ est la fonction échelon d'Heaviside) que l'on peut ajouter puis soustraire au réseau discret des ions. On écrit alors

$$\phi(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}') - n^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \delta v(\vec{r}) \quad (1.26)$$

où

$$\delta v(\vec{r}) = \sum_i w(\vec{r} - \vec{R}_i) + \int \frac{n^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.27)$$

Le même calcul que précédemment mène alors à l'expression ^{24,25}

$$\Phi = \chi^m - [\bar{\mu}_e + \langle \delta v(\vec{r}) \rangle] \quad (1.28)$$

où χ^m mesure la barrière de potentiel due à la distribution de charge $n(r) - n^+(r)$ et n^+ a donc plus la même définition que dans 1.25. Lorsqu'on néglige les variations de la densité électronique autour de chaque ion pour ne garder que la dépendance en z ^{24,25} (voir plus loin), on a alors

$$\chi^m = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} z [n(z) - n^+(z)] dz \quad (1.29)$$

et l'on voit que c'est une mesure de la relaxation du profil électronique par rapport au profil échelon.

$\langle \delta v(\vec{r}) \rangle$ est la moyenne de $\delta v(\vec{r})$ sur le volume du cristal semi-infini et l'on a pour un pseudopotentiel d'Ashcroft ²⁴

$$\langle \delta v(\vec{r}) \rangle = 2\pi n R_c^2 - \frac{\pi}{6} n d^2 \quad (1.30)$$

où d est la distance entre deux plans réticulaires parallèlement à la surface. C'est donc une quantité qui contient à la fois des contributions de volume et de surface.

Celles-ci peuvent être séparées en calculant la moyenne de $\delta v(\vec{r})$ sur une cellule de Wigner-Seitz approximée par une sphère de rayon r_s . On trouve ²⁴

$$\langle \delta v(\vec{r}) \rangle_{w.s.} = 2\pi n R_c^2 - \frac{3z}{10 r_s} \quad (1.31)$$

en prenant arbitrairement l'origine du potentiel au bord de la cellule. On a alors la décomposition

$$\Phi = \chi'^m - \left\{ \bar{\mu}_e + \langle \delta v(\vec{r}) \rangle_{w.s.} \right\} \quad (1.32)$$

où

$$\chi'^m = \chi^m - \frac{3z}{10r_s} \left(1 - \frac{5}{12} \frac{d^2}{r_s^2} \right)$$

qui correspond à celle utilisée par Heine et Hodges²⁶ et dans laquelle le potentiel de référence n'est donc plus le potentiel de Hartree moyen dans le métal. L'écart entre χ'^m et χ^m peut atteindre quelques volts et cela explique les différences observées suivant les auteurs dans les estimations de la barrière de potentiel en surface^{27,28}. Il convient d'être attentif à ce problème lorsque l'on compare, par exemple en Electrochimie, les potentiels de surface ou les potentiels chimiques correspondant à différents métaux²⁹.

5. LE MODELE DU JELLIUM

Le modèle le plus simple pour décrire la surface métallique est le modèle du jellium, dans lequel le réseau des ions est remplacé par un fond continu positif se terminant brutalement en surface $n^+(z) = n\theta(-z)$. On s'affranchit ainsi du difficile traitement tri-dimensionnel de l'équation (1.16) dans lequel le potentiel $v(\vec{r})$ dépend des positions \vec{R}_i de tous les ions du réseau.

Bien que rudimentaire, le modèle du jellium est fort instructif car il permet de séparer les propriétés liées directement au gaz d'électrons de celles qui font intervenir le réseau cristallin. Par ailleurs, les résultats qu'il donne pour certaines grandeurs (par exemple, le travail de sortie) sont satisfaisants dans certaines limites.

Considérons maintenant la résolution de l'équation (1.16) qui dans le modèle du jellium peut s'écrire

$$\phi(z) + \frac{\delta G[n(z)]}{\delta n(z)} = \mu_e \quad (1.33)$$

où $\phi(z)$ est le potentiel électrostatique total et ne dépend plus que de la distance z à la surface.

L'approximation la plus simple est l'approximation locale de Thomas-Fermi³⁰

$$G[n] = \int n(\vec{r}) t(n) d\vec{r} \quad (1.34)$$

où $t(n)$ est l'énergie cinétique moyenne par particule

$$t(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.35)$$

(1.33) peut alors être résolue en lui adjoignant l'équation de Poisson

$$\frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} = -4\pi [n(z) - n^+(z)] \quad (1.36)$$

Le profil électronique varie alors exponentiellement au sein du métal, sur une longueur caractéristique

$$\lambda_{TF} = 0.640 \sqrt{r_s} \quad (1.37)$$

Des approximations beaucoup plus satisfaisantes peuvent être obtenues en développant asymptotiquement la fonctionnelle $G[n]$ en une série de gradients de la densité³⁰

$$G[n] = \int d\vec{r} \left\{ g_0[n(\vec{r})] + g_2[n(\vec{r})] |\nabla n(\vec{r})|^2 + \dots \right\} \quad (1.38)$$

où g_0 est la densité d'énergie (cinétique + échange-corrélation) d'un gaz d'électrons homogène de densité n . On peut supposer qu'un tel développement peut être utile si la densité ne varie pas trop rapidement en surface (plus précisément, ne varie pas trop rapidement sur une distance de l'ordre de r_s).

On écrit, en général, $g_0(n)$ sous la forme

$$g_0(n) = n [t(n) + \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n)] \quad (1.39)$$

où ε_x est l'énergie d'échange moyenne par particule du gaz uniforme traité dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} = -\frac{0.458}{r_s(n)} \quad (1.40)$$

ε_c est l'énergie de corrélation moyenne par particule. Différentes approximations sont utilisées pour ce terme dans la littérature. Celle utilisée par Lang et Kohn²³ et Smith³¹ est la formule d'interpolation due à Wigner³²

$$\varepsilon_c(n) = -\frac{0.44}{r_s(n) + 7.8} \quad (1.41)$$

Nous utiliserons, comme d'autres auteurs¹⁹, l'approximation de Pines-Nozieres³³

$$\varepsilon_c(n) = \frac{1}{2} \left[-0.115 + 0.031 \ln r_s(n) \right] \quad (1.42)$$

plus aisée à manipuler dans les calculs. (Notons que les différentes formules d'interpolation existantes ne diffèrent pas de plus de 10 % dans la limite des r_s correspondant aux métaux du Tableau 1.)

Le traitement le plus "self-consistant" de $G[n]$ ^{2,30} traite de manière exacte la partie de $G[n]$ correspondant à l'énergie cinétique, tout en prenant à l'ordre le plus bas le développement en gradient de la partie échange-corrélation.

Plus précisément, l'équation de Schrödinger à N électrons est remplacée par une équation "effective" à 1 électron

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}[n, \vec{r}] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.43)$$

où le potentiel local $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ est défini par

$$v_{\text{eff}}[n, \vec{r}] \equiv \phi(\vec{r}) + \frac{\int E_{xc}[n]}{\int n(\vec{r})} \quad (1.44)$$

la fonctionnelle d'échange-corrélation étant définie par (1.17), dans laquelle T est maintenant l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction ayant la même densité $n(\vec{r})$ que le système étudié.

La densité $n(\vec{r})$ de l'état fondamental est donnée par la somme sur les états occupés (chacun contenant 2 électrons)

$$n(\vec{r}) = 2 \sum'_{\text{occupés}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.45)$$

et l'énergie totale s'écrit

$$\tilde{E}[n] = 2 \sum_{\substack{i \\ \text{occupés}}} \varepsilon_i - \int V_{\text{eff}}[n, \vec{r}] n(\vec{r}) d\vec{r} + \int \phi(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n] \quad (1.46)$$

Reste à déterminer la dépendance fonctionnelle de $E_{xc}[n]$. La plus simple approximation est l'approximation locale (LDA) ^{1,2,30}

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.47)$$

($\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_n$)

On peut alors résoudre de manière self-consistante l'équation de Schrödinger monoélectronique (1.43) avec $n(\vec{r})$ donné par (1.45). Les profils de densité obtenus pour $r_s = 2$ et $r_s = 5$ sont indiqués dans la figure 1. On constate en particulier à faible densité l'amplitude importante des oscillations de Friedel, dues à la raideur de la surface de Fermi en $k = k_F$. Pour les métaux tels que Ga et Hg, les valeurs de r_s sont respectivement de 2.19 et 2.66, et les profils correspondants sont donc sensiblement monotones.

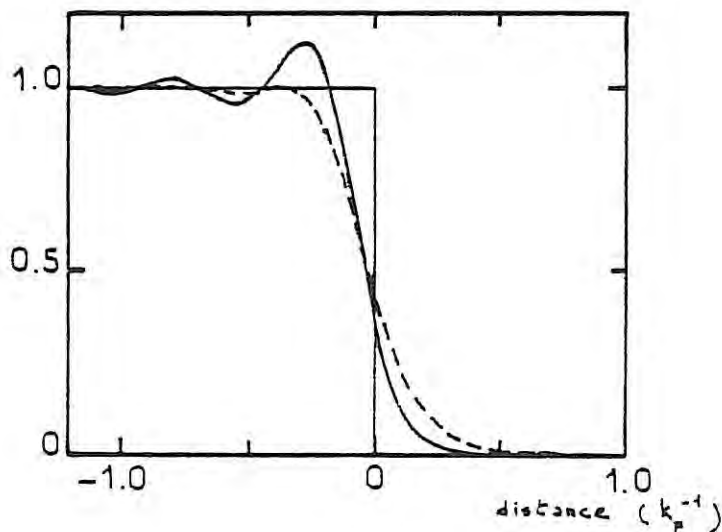


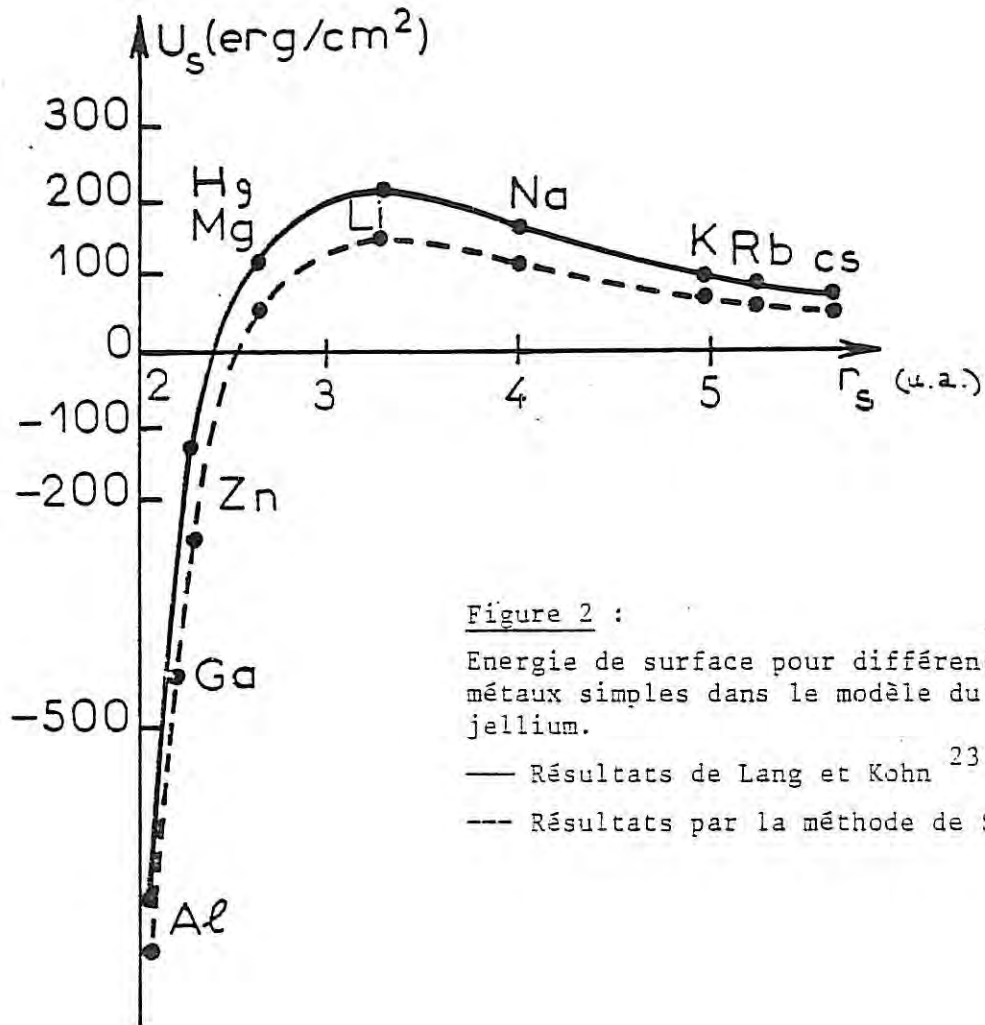
Figure 1 :

Profils électroniques self-consistants dans le modèle du jellium

$r_s = 2$ (---), $r_s = 5$ (—)

(Lang et Kohn, Ref 23)

La figure 2 nous donne les valeurs de U_s calculées pour quelques métaux simples. Nous voyons que pour les fortes densités, U_s devient négatif, ce qui est un défaut caractéristique du modèle du jellium.



L'approche de Lang, Kohn et Sham s'est révélée être une méthode très utile car on a pu montrer que l'approximation locale pour les termes d'échange-corrélation (LDA) est en fait une bonne approximation, en particulier pour déterminer le profil de densité et le travail de sortie ³⁴⁻³⁷. La prise en compte du terme suivant dans le développement en gradient ³⁸ ne fait d'ailleurs qu'aggraver les choses ²¹. Remarquons de plus que, d'une manière générale, le travail de sortie ϕ , contrairement à l'énergie de surface, est une grandeur qui se révèle très insensible aux différentes approximations utilisées pour la fonctionnelle de l'énergie ³⁷.

Une autre approche, permettant d'éviter la résolution self-consistante des équations de Kohn-Sham, a été proposée par Smith³¹. L'énergie cinétique n'est plus cette fois traitée exactement, mais en considérant les deux premiers termes du développement en gradient

$$G[n] = \int \left[g_0[n(\vec{r})] + \frac{1}{72 n(\vec{r})} |\nabla n(\vec{r})|^2 \right] d\vec{r} \quad (1.48)$$

Par ailleurs, au lieu de résoudre l'équation d'Euler (1.16), l'énergie de surface U_s est directement minimisée dans une classe de fonctions qui paramétrisent le profil de densité $n(z)$

$$n(z) = \begin{cases} n \left(1 - \frac{1}{2} e^{-\alpha z}\right) & z > 0 \\ \frac{1}{2} n e^{\alpha z} & z \leq 0 \end{cases} \quad (1.49)$$

On obtient alors une équation algébrique en α que l'on peut résoudre aisément. Les résultats, indiqués dans la figure 2 pour U_s et dans le tableau 2 pour ϕ et χ^m , sont en assez bon accord avec l'approche de Lang et Kohn, en particulier en ce qui concerne le travail de sortie, conformément à la remarque précédente..

Métal	$\chi_{L.K.}^m$	$\chi_{S.}^m$	$\phi_{L.K.}$	ϕ_S
Al	6.24	6	3.87	3.63
Mg	3.28	2.95	3.66	3.33
Na	0.91	0.79	3.06	2.94
Cs	0.42	0.26	2.49	2.65

TABLEAU 2

Dipôle de surface χ^m et travail de sortie ϕ calculés par Lang et Kohn (L.K., ref 22) et par Smith (S., ref 31) (en eV).

Le profil de densité (1.49) ne permet pas de décrire d'éventuelles oscillations (type Friedel), mais cela est un défaut de la méthode elle-même car on peut montrer ³⁹ que tout développement en gradient de l'énergie cinétique "efface" les oscillations dans le comportement asymptotique de $n(z)$. Cela explique sans doute le désaccord sur χ^m avec le calcul de Lang et Kohn dans le cas des métaux de faible densité comme le césium.

La prise en compte du terme d'ordre supérieur dans le développement en gradient de l'énergie cinétique ⁴⁰ améliore l'accord avec les résultats de Lang et Kohn en ce qui concerne l'énergie de surface mais non pour le potentiel de surface χ^m , ni pour ϕ .

Pour cette raison, et également en raison de la simplicité de sa mise en oeuvre, nous utiliserons l'approche de Smith dans les calculs des chapitres suivants concernant les métaux liquides et l'interface électrochimique.

6. LES EFFETS DU RESEAU CRISTALLIN

Bien que le modèle du jellium fournisse à lui seul des résultats intéressants, il néglige totalement l'aspect tri-dimensionnel de la surface réelle et présente le défaut de donner des énergies de surface négatives pour les métaux à forte densité.

Dans le traitement proposé par Lang et Kohn ²³, l'effet du réseau cristallin est réintroduit comme une perturbation au modèle du jellium, le potentiel perturbateur étant $\delta v(\vec{r})$, défini par (1.27), où apparaît le pseudopotentiel électron-ion $w(r)$ qui n'a pas été pris en compte dans le jellium. L'introduction du réseau cristallin fournit deux nouvelles contributions à l'énergie de surface. La première est l'énergie de clivage, c'est-à-dire l'énergie théorique qu'il faudrait fournir pour couper le métal en deux parties, en supposant que le réseau des ions reste inchangé et que la densité électronique ne relaxe pas. Définie ainsi, cette énergie peut s'écrire

$$U_{cl} = \bar{\alpha} z n \quad (1.50)$$

où $\bar{\alpha}$ est une constante sans dimension, qui ne dépend que de la structure de chaque face cristalline ⁴¹.

La seconde contribution, calculée au 1er ordre en $\delta v(\vec{r})$, s'écrit

$$U_{ps} = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta v(z) [n(z) - n\theta(-z)] dz \quad (1.51)$$

où $\delta v(z)$ est la moyenne de $\delta v(\vec{r})$ dans un plan parallèle à la surface.

En utilisant pour $w(r)$ le pseudopotentiel d'Ashcroft, Lang et Kohn obtiennent ainsi des énergies de surface positives pour tous les métaux et en bon accord avec les résultats expérimentaux.

La variation du travail de sortie par rapport au modèle du jellium est donnée par l'expression suivante

$$\delta \Phi = \int \delta v(\vec{r}) \delta n(z) d\vec{r} \quad (1.52)$$

où $\delta n(z)$ est calculé simplement comme la densité de charge induite à la surface du jellium par un champ électrique extérieur perpendiculaire à la surface et tel que $\int \delta n(z) dz = -1$ ⁴².

Le travail de sortie Φ dépend alors de chaque face cristalline.

Ce calcul de perturbation au 1er ordre en $\delta v(\vec{r})$ a été mis en doute par différents auteurs, en particulier Monnier et Perdew ²⁴, dans la mesure où $\langle \delta v(\vec{r}) \rangle$ est loin d'être une quantité petite pour la plupart des métaux. Par ailleurs, il est frappant de constater que le terme correctif sur U_s peut être plus grand que le terme non perturbé ³⁹.

Enfin, le profil électronique est celui obtenu pour le jellium et ne dépend donc pas de la face cristalline considérée.

Diverses approches ont donc été proposées ^{24, 25, 41, 43-46} qui traitent le terme $\delta v(\vec{r})$ non plus par un calcul de perturbation au 1er ordre mais plutôt comme un terme supplémentaire dans la fonctionnelle de l'énergie totale (i.e. on minimise l'énergie de surface avec U_{c1} et U_{ps}). Il ne s'agit toutefois pas de calculs tridimensionnels car on néglige, aussi bien en volume qu'à la surface, les variations de la densité électronique autour de chaque ion pour ne conserver que la dépendance en z . Monnier et Perdew ^{24,43} ou Sahni et Gruenebaum ²⁵ simulent l'effet de la surface par un potentiel

extérieur dont l'intensité est un paramètre ajustable déterminé par le processus de minimisation. Les énergies de surface variationnelles obtenues sont en général plus basses ²⁵ que celles de Lang et Kohn, ce qui semble montrer que cette approche est supérieure à la théorie de perturbation.

Il apparaît alors que la densité électronique dépend significativement de la face cristalline, ce qui modifie de manière importante le dipôle de surface χ^m , comme l'illustre le tableau 3. Cette variation est moins importante en ce qui concerne le travail de sortie (ϕ est calculé à partir de (1.28)). Cela résulte d'une compensation entre les variations de χ^m et de $\langle \delta v(\vec{r}) \rangle$.

Métal	Face	χ^m (eV)	$\langle \delta v(\vec{r}) \rangle$ (eV)	ϕ (eV)
Al	111	4.7	- 1.7	4
	100	7.2	0.2	4.7
	110	9.8	3	4.5
Na	110	1.2	0	3.3
	100	1.8	0.9	3
	111	2.1	1.5	2.7
Cs	110	1.1	0.7	2.8
	100	1.3	1.3	2.3
	111	1.5	1.8	2.2

TABLEAU 3

Résultats du calcul variationnel
de Perdew et Monnier (Ref 24)

Dans ce qui précède, nous avons laissé de côté le calcul de la relaxation du dernier plan cristallin, c'est-à-dire la modification de la distance d entre les derniers plans réticulaires, liée à la présence de la surface. Les calculs de cet effet ^{47,48} montrent en effet qu'il a très peu d'influence sur le travail de sortie ϕ en raison de l'écrantage électronique.

Des calculs self-consistants et tri-dimensionnels, dans lesquels le réseau cristallin et le pseudopotentiel sont inclus dès le début, ont été effectués par diverses méthodes pour les alcalins, les terres rares et l'aluminium⁴⁹⁻⁵². Pour les grandeurs que nous avons considérées, les résultats obtenus ne sont pas significativement différents de ceux que nous venons d'examiner⁵³. Dobson et Rose⁵⁴ ont également proposé récemment un calcul de perturbation où l'effet du réseau cristallin est pris en compte au 2e ordre en $\delta v(\vec{r})$.

7. CONCLUSION

Pour la suite de ce travail, et en particulier pour sa partie électrochimique, nous avons besoin d'une théorie de la surface métallique que l'on puisse étendre facilement aux surfaces liquides et qui permette également d'étudier les modifications de cette surface lorsqu'on la met en contact avec une solution électrolytique.

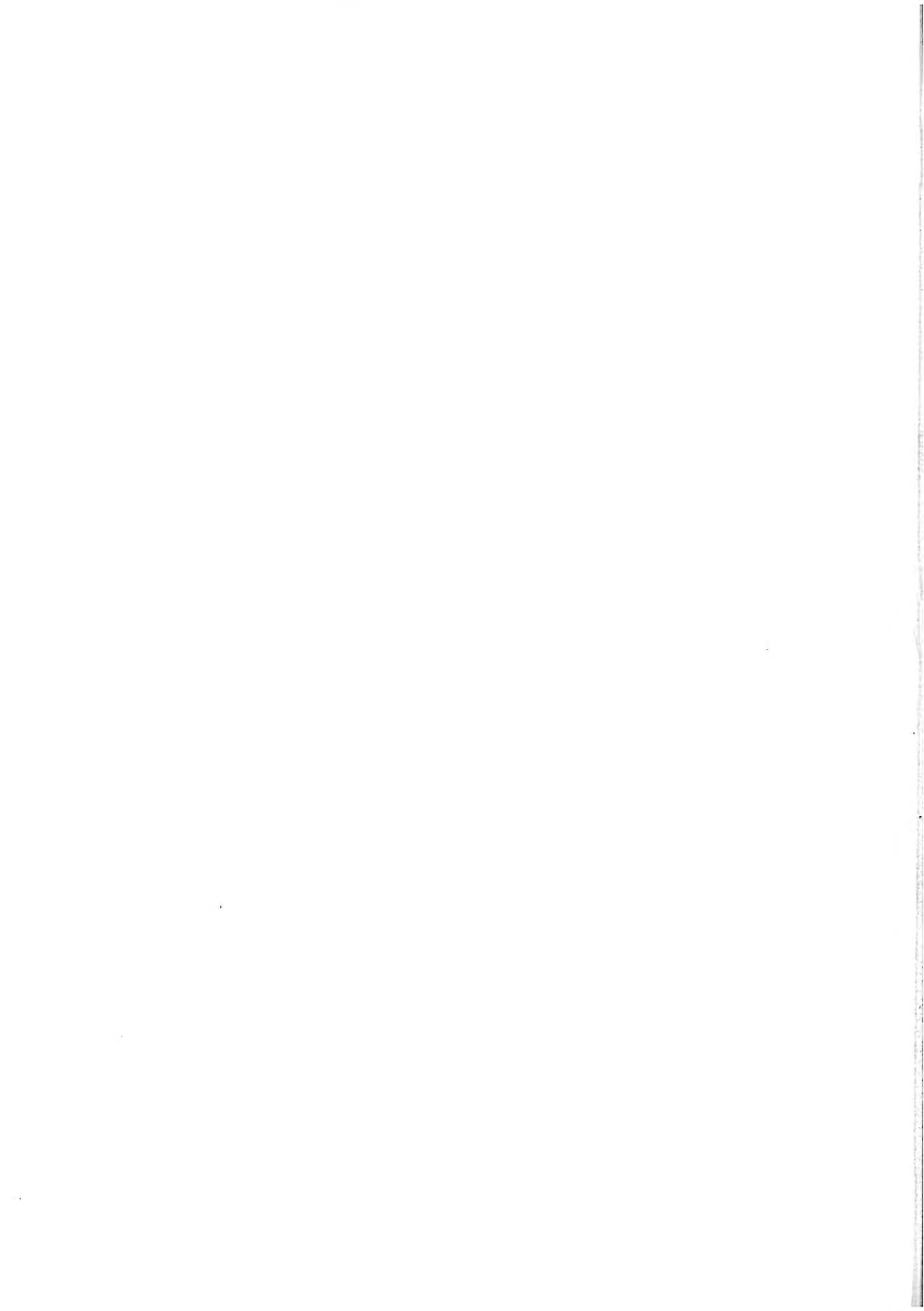
Les différents travaux passés en revue dans ce chapitre nous permettent maintenant de définir les grandes lignes de l'approche que nous allons proposer :

1. Nous supposons que les métaux considérés peuvent être décrits par la théorie du pseudopotentiel, comme les métaux simples.
2. Nous négligeons le réarrangement des électrons autour de chaque ion (l'équivalent de cette approche dans la phase homogène serait une théorie au 1er ordre en pseudopotentiel). En conséquence, nous ne considérons à un niveau microscopique les variations de la densité que dans la direction perpendiculaire à l'interface.
3. Le profil de densité électronique est paramétrisé dans une certaine classe de fonctions et déterminé par minimisation de l'énergie de surface.

4. La fonctionnelle de l'énergie est traitée par un développement en gradients de la densité pour la partie cinétique et dans l'approximation locale (LDA) pour les termes d'échange et de corrélation.

5. La contribution du pseudopotentiel à l'énergie de surface est incluse dans le processus de minimisation.

Nous avons vu que, pour un certain nombre de propriétés, on peut considérer que les ions sont situés aux noeuds d'un réseau que l'existence de la surface ne perturbe pas. Dans le cas des liquides, la détermination de la structure ionique est un problème nouveau que nous discutons dans le chapitre suivant.



CHAPITRE II

PROPRIETES DE SURFACE DES METAUX LIQUIDES

Comme nous l'avons indiqué au début du chapitre précédent, la structure superficielle des métaux liquides est beaucoup moins bien connue que celle des solides, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. Sur le plan théorique, la raison en est bien sûr le fait que les ions ne sont plus fixés rigidement sur les sites d'un réseau cristallin mais que leur arrangement doit être décrit par des fonctions de distribution vérifiant les équations de la mécanique statistique. La situation par ailleurs est nettement plus compliquée que dans les fluides simples comme l'argon, car le potentiel interionique "effectif" varie considérablement au voisinage de la surface, puisqu'il dépend de la densité des électrons de conduction. Sur le plan expérimental, nous souffrons de ne pas disposer de méthode d'accès direct à la structure de la surface, comparable à la diffraction des rayons X ou des neutrons pour les phases homogènes.

Dans ce chapitre, notre objectif est de proposer une théorie relativement simple de la surface des métaux liquides, que nous puissions ensuite appliquer à l'étude de l'interface électrochimique.

Dans un premier temps, nous rappelons quelques données sur les métaux liquides et nous discutons succinctement l'application à la surface de la théorie des pseudoatomes. Nous présentons ensuite notre approche en distinguant les différentes quantités calculées suivant qu'elles nécessitent ou non le traitement des corrélations inter-ioniques. Nous discutons enfin les résultats de notre théorie à la lumière des autres travaux récents sur la question et faisons quelques pas en direction d'un traitement self-consistant des profils de densité ionique et électronique.

Nous n'exposons dans ce chapitre que les grandes lignes d'une telle démarche. Nos travaux sur la question sont reportés en annexe.

1. QUELQUES DONNEES RECENTES SUR LES METAUX LIQUIDES

1.1 Les propriétés de volume

Dans les dernières années des progrès considérables ont été accomplis dans la connaissance des propriétés de volume des métaux simples liquides. Ces progrès tiennent à la fois aux raffinements de la théorie du pseudopotentiel et à l'utilisation des méthodes puissantes de la théorie des liquides. Ils permettent d'obtenir une bonne description des facteurs de structure expérimentaux mesurés par diffraction des rayons X ou des neutrons, et des principales grandeurs thermodynamiques. 3,9,55,56

Le calcul de l'énergie électronique au deuxième ordre en pseudopotentiel permet de réduire le problème du fluide à deux composants (ions et électrons) à celui d'un fluide de "pseudoatomes" neutres interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel de paires effectif.

L'hamiltonien effectif du système de N ions de valence Z , interagissant avec les NZ électrons, dans un volume Ω s'écrit alors ³

$$H_{\text{eff}} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + N u_0(n) + \sum_{i < j} V_{\text{eff}}(R_{ij}, n) \quad (2.1)$$

où l'on a regroupé les contributions électroniques et ioniques de manière à faire apparaître $u_0(n)$, terme indépendant de la structure et lié aux propriétés du gaz d'électrons, et V_{eff} , potentiel effectif interionique, somme de l'interaction directe entre les ions et de l'interaction indirecte résultant de la présence des électrons de conduction. Le premier terme de (2.1) correspond à l'énergie cinétique des ions. Suivant les propriétés considérées, c'est $u_0(n)$ ou V_{eff} qui va jouer un rôle déterminant. Ainsi l'énergie de cohésion des métaux liquides est déterminée en grande partie par le terme indépendant de la structure tandis qu'à un volume donné la structure ne dépend que de V_{eff} .

Le potentiel effectif étant très répulsif aux courtes distances et le facteur de structure expérimental présentant de grandes similitudes avec celui d'un fluide de sphères dures, le modèle des sphères dures est

choisi le plus souvent comme système de référence pour décrire les propriétés thermodynamiques et structurales des métaux liquides. Les propriétés du liquide réel sont alors déterminées par un calcul de perturbation.

Une méthode traditionnelle pour calculer les grandeurs thermodynamiques est la méthode variationnelle basée sur l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov^{57, 58} qui permet de borner supérieurement l'énergie libre F du système

$$F \leq F_{\text{ref}} + \langle V_{\text{eff}} - V_{\text{ref}} \rangle_{\text{ref}} + N u_0(\eta) \quad (2.2)$$

où F_{ref} désigne l'énergie libre du système de référence de même densité que le vrai système et $\langle \rangle_{\text{ref}}$ est une moyenne dans l'espace des configurations du système de référence. Dans le cas d'un fluide de sphères dures caractérisé par un seul paramètre, le diamètre σ ou, ce qui revient au même le taux d'empilement $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$, (2.2) s'écrit simplement

$$F \leq F_{\text{ref}}(\eta) + \frac{2\pi N}{\Omega} \int g_{\text{ref}}(r) V_{\text{eff}}(r) r^2 dr + N u_0(\eta) \quad (2.3)$$

où $g_{\text{ref}}(r)$ est la fonction de distribution radiale du fluide de sphères dures. Le principe variationnel consiste alors à choisir η afin de minimiser le membre de droite de l'inégalité.

Plus récemment⁵⁹⁻⁶⁴, il est apparu, au moins dans le cas des alcalins, qu'un meilleur système de référence (c'est-à-dire donnant une borne de l'énergie libre plus basse) était le plasma à un composant (OCP), caractérisé lui aussi par un seul paramètre

$$\Gamma = \frac{ze^2}{a kT}$$

où a est le rayon d'une cellule moyenne de Wigner-Seitz entourant un ion dans le liquide ($a = (3/4\pi\rho)^{1/3}$). Les propriétés de la phase homogène de ce système, comme celle du fluide de sphères dures, sont aujourd'hui bien connues, tant par des méthodes analytiques que par des calculs sur ordinateurs par la méthode de Monte Carlo [voir Baus et Hansen⁶⁵ pour une revue récente sur OCP]. D'autres méthodes, plus précises que la méthode variationnelle, permettent de déterminer l'énergie libre : en dehors de la simulation par ordinateur⁶⁶, il s'agit en particulier de l'approximation de la phase aléatoire optimisée de Andersen et al⁶⁷ (ORPA) dont le champ d'application a été étendu récemment aux métaux liquides⁹.

1.2 Les propriétés superficielles

En ce qui concerne maintenant l'étude des propriétés superficielles, la situation est bien moins favorable tant sur le plan théorique qu'expérimental. Pour la résumer, disons que l'on ne peut encore répondre de manière satisfaisante à ces quelques questions posées par Evans⁶⁸

1) Quelle est la forme et la largeur des profils de densités ionique et électronique en surface ? Y-a-t'il une certaine forme d'ordre local ?

2) Quelles interactions déterminent principalement la tension superficielle et sa variation très importante suivant les métaux ?

3) Quelle est la contribution de surface au travail de sortie électronique ?

Les seuls résultats expérimentaux permettant d'apporter des éléments de réponse à la première question sont les mesures de réflectivité des rayons X aux petits angles, effectuées par Rice et ses collaborateurs^{69, 70}. Elles concernent le mercure et plus récemment le césium. Ces mesures sont délicates et demandent à être confirmées. Par ailleurs, elles ne peuvent être interprétées que si l'on se donne une forme fonctionnelle a priori pour le profil de densité ionique $\rho(z)$. Dans le cas du mercure, les résultats ont tout d'abord été interprétés en choisissant une fonction monotone qui donne une largeur interfaciale de l'ordre de 3 diamètres atomiques⁶⁹. Mais une nouvelle analyse à partir d'un profil fortement structuré¹⁰ permet une aussi bonne description des courbes de réflectivité. Dans le cas du césium, il semble par contre être possible de discriminer entre diverses formes de profil⁷⁰.

Nous voyons donc qu'il n'est guère possible aujourd'hui de trancher à partir de l'expérience, sur l'existence ou non d'un ordre local à la surface des métaux liquides, même si un certain nombre d'autres mesures, en particulier des mesures d'ellipsométrie tendent à montrer l'existence d'une zone structurée en surface dans le cas de Hg^{71, 72}.

En ce qui concerne la tension superficielle liquide-vapeur, un grand nombre de résultats expérimentaux existent dans la littérature^{73,74} mais certains demandent à être pris avec précaution, en raison des difficultés des techniques expérimentales et des risques de contamination des surfaces. Nous verrons

** Un tel travail, ainsi qu'une comparaison entre le gallium et le mercure, est en cours d'achèvement au laboratoire (Bosio et coll.).

que l'ordre de grandeur et la variation très importante de γ suivant les métaux (~ 70 dyn/cm pour le césium mais ~ 900 dyn/cm pour Al) sont encore mal expliqués d'un point de vue microscopique.

Quant au travail de sortie ϕ , le point le plus intéressant à noter est qu'il ne varie que très peu à la température de fusion pour de nombreux métaux simples^{75,76}, ce qui tendrait à montrer que la surface du liquide est similaire à celle du solide polycristallin.

Comme cela a été dit plus haut, dans la phase homogène on peut décrire le métal liquide à l'aide de quasi-particules neutres, les pseudo-atomes. En surface par contre, on peut s'attendre à ce que les deux profils de densité, ionique et électronique, ne coïncident plus, créant ainsi le dipole de surface χ^m . On est donc confronté à un fluide à deux composants et on doit en toute rigueur calculer de manière self-consistante le comportement des ions et des électrons.

Au cours de ces dernières années, plusieurs nouvelles approches microscopiques de la surface des métaux liquides ont été proposées. La première est due à Evans^{77,79}. Il s'agit en fait d'une simple extension à la surface de la théorie des pseudoatomes. L'hamiltonien effectif des pseudo-atomes est supposé s'écrire en surface

$$H_{eff} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i u_0[n(z_i)] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [V_{eff}(R_{ij}; n(z_i)) + V_{eff}(R_{ij}; n(z_j))] \quad (2.4)$$

où l'énergie indépendante de la structure $u_0(n)$ et le potentiel effectif $V_{eff}(R_{ij}, n)$ sont calculés pour le système uniforme de densité électronique $n(z)$.

Evans calcule alors l'énergie de surface, la tension superficielle et la largeur du profil de densité (celui-ci étant supposé monotone). Les tensions superficielles obtenues sont en assez bon accord avec l'expérience pour Na, K et Al et les profils de densité ionique calculés sont très étroits (inférieurs au 1/3 du diamètre atomique). Cette théorie souffre néanmoins de graves inconvénients. Tout d'abord l'hamiltonien effectif

(2.4) ne repose sur aucun calcul microscopique prenant comme point de départ l'hamiltonien réel du système : rien n'indique qu'il soit possible en surface de faire apparaître un potentiel "effectif" entre les ions, du même type que celui existant dans la phase homogène. Deuxièmement, la densité électronique $n(z)$ n'est pas calculée dans le cadre de la théorie mais supposée déterminée par ailleurs : il ne s'agit donc pas d'un calcul self-consistent. Enfin un modèle strict de pseudoatomes neutres ne peut donner de chute de potentiel en surface et ne permet donc de calculer ni χ^m ni ϕ . Par ailleurs, la théorie donne d'assez mauvais résultats pour les énergies de surface de plusieurs métaux polyvalents.

Plus récemment, le modèle des pseudoatomes a été repris par Mon et Stroud⁸⁰ dans une approche différente se situant dans le cadre de la théorie des fluides classiques inhomogènes proposée par Ebner et al.⁸¹ Le calcul de la tension superficielle puis du profil de densité repose principalement sur une approximation locale de la fonction de corrélation directe inhomogène $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (voir plus loin pour la définition de cette fonction) du fluide de pseudo-atomes. Les résultats obtenus pour γ sont satisfaisants (bien que systématiquement sous-estimés) pour nombre de métaux simples et la largeur du profil de densité est en très bon accord avec l'estimation expérimentale de Lu et Rice⁶⁹ pour le mercure, si l'on analyse les résultats en supposant le profil monotone.

Néanmoins, la plupart des critiques que l'on peut faire au modèle d'Evans s'appliquent également à cette dernière approche, qui d'ailleurs n'éclaire guère sur la nature des processus microscopiques se déroulant à la surface du métal liquide.

Pour cela, il est nécessaire de partir de l'hamiltonien 'ab initio' du système. C'est une telle approche que nous allons exposer maintenant.

2. EXTENSION DE LA THEORIE DE LANG ET KOHN AUX SURFACES METALLIQUES LIQUIDES ^{82,83,84}

2.1 Formulation du problème

Une première extension des calculs de Lang et Kohn, résumés dans le chapitre précédent, au cas des métaux liquides a été proposée par Allen et Rice ⁸⁵, dans laquelle le métal est décrit par le modèle du jellium. Le profil du fond continu positif peut "relaxer", de même que le profil électronique. La signification physique de ces calculs est toutefois obscurcie par le fait qu'Allen et Rice travaillent à 0°K et négligent ainsi les contributions liées à l'entropie des ions : il n'est donc guère étonnant que le profil ionique obtenu tende à s'ajuster au profil électronique, puisque cette situation d'électroneutralité locale correspond au minimum de l'énergie à 0°K. Dans un deuxième article ⁸⁶, les effets discrets des ions en surface sont modélisés par les plans denses d'un réseau cubique dont les positions semblent refléter l'existence des oscillations de Friedel dans le profil électronique. Mais dans ce cas également, le calcul est limité à 0°K et peut difficilement être considéré comme une description réaliste de la surface d'un métal liquide.

La mécanique statistique du système à la température T est en fait déterminée par la connaissance de la fonction de partition canonique

$$\Xi = \text{Tr} \exp(-\beta H) \quad (2.5)$$

où la trace Tr doit être prise à la fois sur les coordonnées ioniques et électroniques ⁸⁴. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer permet de factoriser cette fonction et d'écrire

$$\Xi = \text{Tr}_{\text{ion}} \exp(-\beta H_{\text{eff}}) \quad (2.6)$$

avec

$$H_{\text{eff}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i < j} V(R_{ij}) + \tilde{E} [n(\{r\})] \quad (2.7)$$

$V(R_{ij})$ est le potentiel d'interaction directe entre les ions comprenant l'interaction coulombienne $\frac{z^2}{R_{ij}}$ et une éventuelle répulsion à courte distance non coulombienne $V_{nc}(R_{ij})$ du type Born-Mayer, liée au recouvrement des coeurs ioniques. Cette dernière interaction peut être simulée par un potentiel de sphères dures d'un diamètre $2R_{cc}$, où R_{cc} est le rayon cristallographique. Nous négligeons par ailleurs les effets attractifs de type Van der Waals liés à la polarisation des électrons de coeur ⁸⁷.

Même aux températures de fusion des métaux, le gaz d'électrons de conduction peut être considéré comme non dégénéré et $\tilde{E}[n(\{\Gamma\})]$ est l'énergie de l'état fondamental donnée par la théorie de la fonctionnelle densité (Eq 1.13). La densité électronique $n(\{\Gamma\})$ dépend évidemment de chaque configuration ionique $\{\Gamma\}$ mais le problème est encore plus compliqué que dans la phase homogène car $n(\vec{r}, \vec{R}_i)$ n'est pas simplement une fonction de $|\vec{r} - \vec{R}_i|$. (les ions étant traités classiquement, l'intégration sur les vitesses peut être effectuée immédiatement dans (2.6) et $\{\Gamma\}$ représente seulement les positions des ions).

Comme Lang et Kohn, nous introduisons donc un système de référence reflétant la symétrie du liquide parallèlement à la surface et pour lequel est calculée la densité électronique $n(z)$, l'énergie étant ensuite déterminée par un calcul de perturbation au premier ordre analogue à celui décrit dans le chapitre précédent lorsqu'on introduit la structure du réseau cristallin. Nous avons vu alors qu'il est important de vérifier que le potentiel perturbateur reste petit. Pour cela, il convient d'inclure d'une manière ou d'une autre l'effet du pseudopotentiel dans le processus de minimisation^{24,25}. C'est ce que nous ferons en prenant comme système de référence un gaz d'électron interagissant avec un fond continu positif de densité $n^+(z)$ par l'intermédiaire du pseudopotentiel $w(r)$: il ne s'agit donc pas à proprement parler d'un jellium.

Le potentiel perturbateur sera alors

$$\begin{aligned} \delta v'(\vec{r}) &= \sum_i w(|\vec{r} - \vec{R}_i|) - \int w(|\vec{r} - \vec{r}'|) n^+(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= \int w(|\vec{r} - \vec{r}'|) [\hat{\rho}(\vec{r}') - n^+(\vec{r}')] d\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.8)$$

où $\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$ est la densité ionique instantanée. Remarquons que $\delta v'(\vec{r})$ est différent du $\delta v(\vec{r})$ défini par (1.27) et sera petit "en moyenne" si la densité $n^+(z)$ est choisie proche du profil ionique d'équilibre $\rho(z)$. (dans ce chapitre $n^+(z) \rightarrow \rho = n/z$ dans la phase homogène)

Dans (2.7) l'énergie du gaz d'électron $\tilde{E}[n(\{\Gamma\})]$ peut alors s'écrire

$$\tilde{E}[n(\{\Gamma\})] = \tilde{E}_0[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) \delta v'(\vec{r}) \quad (2.9)$$

$$\text{ou } \tilde{E}_0[n] = G[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) w(|\vec{r} - \vec{r}'|) n(\vec{r}') \quad (2.10)$$

est l'énergie du gaz d'électron dans le système de référence.

Si $\delta v(\vec{r})$ est une petite perturbation, $n(\vec{r})$ peut alors être déterminé, dans le cadre du formalisme de la fonctionnelle densité, par la minimisation de $\tilde{E}_0(n)$ seulement

$$\frac{\delta \tilde{E}_0[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 \quad \text{avec} \quad \int n(\vec{r}) d\vec{r} = ZN \quad (2.10)$$

ce qui est équivalent à l'équation d'Euler-Lagrange

$$\frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} + \varphi(\vec{r}) + \int d\vec{r}' w_{nc}(|\vec{r} - \vec{r}'|) n(\vec{r}') = \mu_e \quad (2.11)$$

dans laquelle on a isolé la partie non-coulombienne du pseudopotentiel définie par

$$w(r) = w_{nc}(r) - Z/r \quad (2.12)$$

pour faire apparaître le potentiel électrostatique total vu par les électrons dans le système de référence

$$\varphi(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') - Z n^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.13)$$

(En rajoutant la self-énergie du fond continu positif, on ne change pas le minimum de $\tilde{E}_0(n)$ et l'on n'a plus à considérer que des quantités finies). L'hamiltonien effectif total du système s'écrit alors au premier ordre en perturbation

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= \sum_i' \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i < j} V(R_{ij}) + \tilde{E}_0[n_0] + \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) \\ &= \sum_i' \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i < j} V(R_{ij}) + G[n_0] - \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) \sum_i' \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) \sum_i' w_{nc}(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \end{aligned} \quad (2.14)$$

où $n_0(\vec{r})$ est la solution de (2.10) ou (2.11).

Ceci nous montre que le système de référence n'intervient pas explicitement dans l'expression de l'énergie au premier ordre mais seulement dans la détermination de $n_0(\vec{r})$.

Il s'agit pourtant bien d'un traitement au premier ordre et l'interaction entre les ions est l'interaction directe, contrairement à la théorie au second ordre en pseudopotentiel de la phase homogène dans laquelle cette interaction est écrantée par le réarrangement des électrons autour de chaque ions. En prenant pour profil de densité électronique celui calculé pour le système de référence, nous supposons implicitement que $n(\vec{r})$ ne dépend que faiblement des positions des ions.

Néanmoins le traitement que nous proposons n'est pas la stricte extension au liquide de la théorie de Lang et Kohn puisque nous incluons le pseudopotentiel dans le processus de minimisation de l'énergie électronique.

Reste à préciser le profil de densité $n^+(\vec{r}) = n^+(z)$ du système de référence. Le choix est en fait arbitraire dans la classe des profils de densité satisfaisant la condition d'électroneutralité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [Z n^+(z) - n_0 \theta(z)] dz = 0 \quad (2.15)$$

mais il convient de minimiser le potentiel perturbateur $\delta v'(\vec{r})$.

Dans un calcul de Monte-Carlo, il serait avisé de déterminer $n^+(z)$ pour chaque configuration instantanée des ions. Cela correspondrait d'ailleurs, comme le remarquent d'Evelyn et Rice¹⁰, à l'application correcte de l'approximation de Born-Hoppenheimer. Dans le calcul que nous proposons, $n^+(z)$ est déterminé une fois pour toute et le choix le plus raisonnable nous paraît être de prendre

$$n^+(z) = \rho(z) \quad (2.16)$$

c'est-à-dire le profil ionique d'équilibre⁸³. En effet, dans ce cas le potentiel perturbateur $\delta v'(\vec{r})$ est nul en moyenne statistique sur les configurations des ions et l'on peut espérer que le calcul de l'énergie au premier ordre est justifié.

L'hamiltonien effectif (2.14) nous montre alors que le problème de mécanique statistique est ramené à celui d'un fluide chargé à un composant placé dans un champ extérieur. Si l'on néglige la partie à courte distance $V_{nc}(R_{ij})$ du potentiel interionique, il s'agit plus précisément d'un

plasma classique à 1 composant (OCP) inhomogène plongé dans le champ extérieur défini par le dernier terme du membre de droite de (2.14). Il est en fait justifié de négliger $V_{nc}(R_{ij})$ car pour les métaux considérés (aussi bien les alcalins que les polyvalents) le potentiel coulombien entre les ions est suffisamment répulsif à courte distance pour que le potentiel de Born-Mayer ne joue aucun rôle. (i.e. $2R_{cc} < \sigma_0$ diamètre de sphère dure équivalent à OCP⁸⁸). Remarquons que le choix (2.16) implique un couplage entre les densités ionique et électronique, ce qui complique considérablement le problème de mécanique statistique.

Dans la phase homogène où $\rho(z) = \rho$ et $n_0(z) = n = Z_0$, notre système est équivalent au plasma électron-ion faiblement couplé décrit par Postogna et Tosi⁶⁰ : il permet de décrire avec une précision satisfaisante la compressibilité des métaux alcalins⁶³. Evans et Hasegawa⁸⁹ ont montré que les fonctions de corrélation directe ion-ion et électron-électron sont égales respectivement à celle de OCP uniforme et à celle du gaz d'électron uniforme, tandis que la fonction de corrélation directe électron-ion correspond à l'approximation classique de la phase aléatoire (RPA)

$$c_{\text{electron-ion}}(r) = -\beta w(r) \quad (2.17)$$

En surface, le calcul self-consistant des profils de densité est possible en principe : il suffirait de partir d'une fonction d'essai $\rho^{\text{in}}(z)$, de calculer le $n_0(z)$ correspondant par la minimisation de $\tilde{E}_0[n]$ (eqs. 2.10 ou 2.11) et de déterminer par une méthode quelconque de la mécanique statistique le nouveau profil ionique $\rho^{\text{out}}(z)$ correspondant à l'Hamiltonien (2.14). Il faudrait alors réitérer la procédure jusqu'à ce que l'on ait $\rho^{\text{in}}(z) = \rho^{\text{out}}(z)$. Nous choisirons quant à nous une résolution simplifiée (non self-consistante) permettant d'éviter cette longue procédure.

2.2 Modèle simplifié

Dans le modèle simplifié que nous proposons, nous allons faire l'hypothèse "a priori" que le profil de densité ionique est très étroit devant le profil de densité électronique et prendre pour $\rho(z)$ une fonction échelon

$$\rho(z) = \rho \theta(z) \quad (2.18)$$

Une telle hypothèse est difficile à justifier à l'avance. Nous avons vu que le modèle (critiquable) des pseudoatomes d'Evans ⁷⁹ donnait effectivement un profil ionique très étroit et nous verrons qu'il en est de même du traitement au deuxième ordre, beaucoup plus sophistiqué, d'Hasegawa et Watabe ⁹⁰. Mais il est clair que ce point reste aujourd'hui l'objet d'une controverse. Nous devons donc considérer (2.18) comme une hypothèse de calcul qui ne pourra être justifiée (partiellement d'ailleurs) que par les résultats qu'elle permettra d'obtenir. Elle a évidemment une incidence directe sur la valeur du dipole de surface χ^m défini dans le cas du métal liquide par

$$\chi^m = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} z [n(z) - z\rho(z)] dz \quad (2.19)$$

et qui ne dépend alors que de l'extension dans l'espace du profil électronique $n(z)$. (Notons que la définition (2.19) de χ^m n'est identique à celle correspondant au solide (Eq. 1.29) que si $Z_0(z) = n\theta(-z)$).

Nous allons tout d'abord considérer le calcul des quantités ne nécessitant pas la connaissance des corrélations inter-ioniques

a. Calcul du dipole de surface et du travail de sortie ⁹¹

La première étape du calcul consiste à calculer $n_0(z)$ par minimisation de $\tilde{E}_0[n]$ (eq. 2.10). Nous utiliserons la procédure de Smith ²⁹ et supposerons une forme fonctionnelle simple pour la densité électronique

$$n_0(z) = \begin{cases} n(1 - A e^{\alpha z}) & z \leq z_0 \\ n B e^{-\beta z} & z > z_0 \end{cases} \quad (2.20)$$

où A , B , z_0 sont déterminés de manière à garantir la continuité de n_0 et de sa dérivée en z_0 , et l'électroneutralité globale du métal

$$A = \frac{e^{\alpha/\beta} - 1}{1 + \alpha/\beta} \quad B = \frac{e^{\beta/\alpha} - 1}{1 + \beta/\alpha} \quad z_0 = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \quad (2.21)$$

Une forme telle que (2.20) plus générale que celle utilisée par Smith si $\alpha \neq \beta$ autorise une distribution d'électrons dissymétrique par rapport à $z=0$. Le potentiel de surface χ^m est alors donné par

$$\chi^m = 2\pi n \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \quad (2.22)$$

Comme Smith, au lieu de résoudre les équations de Kohn et Sham², nous minimisons directement $\hat{E}_0[n]$, ou, ce qui est équivalent, la partie de l'énergie de surface qui dépend des électrons, U_s^{el} .

α et β sont alors solutions de

$$\left[\frac{\partial U_s^{el}(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} \right]_{\beta} = 0 \quad \left[\frac{\partial U_s^{el}(\alpha, \beta)}{\partial \beta} \right]_{\alpha} = 0 \quad (2.23)$$

$$\text{où } U_s^{el} = U_{Kin} + U_{inh} + U_{xc} + U_{es} + U_{ps} \quad (2.24)$$

Remarquons que pour avoir l'énergie de surface totale, il faut rajouter à U_s^{el} la contribution provenant des corrélations ion-ion. Cette contribution sera calculée dans la suite.

Pour l'énergie cinétique, nous nous limitons au deux premiers termes du développement en gradient (cf. la discussion du 1er chapitre)

$$U_{Kin} + U_{inh} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int_{-\infty}^{+\infty} [n_0(z)^{5/3} - n^{5/3} \theta(z)] dz + \frac{1}{72} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[\nabla n_0(z)]^2}{n_0(z)} dz \quad (2.25)$$

Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous utilisons la formule d'interpolation de Pines-Nozieres (1.42)

$$U_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int_{-\infty}^{+\infty} [n_0(z)^{4/3} - n^{4/3} \theta(z)] dz \\ - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ n_0(z) \left[0.115 - 0.0311 \ln \left(\frac{3}{4\pi n_0(z)} \right)^{1/3} \right] \right. \\ \left. - n \theta(z) \left[0.115 - 0.0311 \ln \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \right] \right\} dz \quad (2.26)$$

La contribution électrostatique U_{es} à l'énergie de surface s'écrit simplement

$$U_{es} = \frac{1}{2} \int \frac{[z \rho(z) - n_0(z)] [z' \rho(z') - n_0(z')]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dz d\vec{r}' \quad (2.27)$$

puisque la contribution du système homogène est nulle. La dernière contribution U_{ps} (absente dans le modèle strict du jellium) provient du pseudopotentiel

$$U_{ps} = \int w_{nc} (|\vec{r} - \vec{r}'|) [\rho(z) n_o(z') - \rho(z) n \theta(-z')] dz d\vec{r}' \quad (2.28)$$

D'une manière générale nous prendrons comme forme de pseudopotentiel celle donnée par Heine et Animalu¹⁶ dont les paramètres ont été donnés dans le chapitre précédent (tableau 1), en ayant conscience des limites que cela représente dans la description de certains métaux, comme par exemple le mercure.

Dans le cas des alcalins, à titre de comparaison avec les théories concernant le solide, nous utiliserons le pseudopotentiel local d'Ashcroft qui convient assez bien pour ces métaux.

Compte tenu de (2.18) et (2.20), les différentes contributions à U_s^{el} peuvent être calculées aisément, et nous donnons ici les résultats dans le cas $\alpha = \beta$ (pour le cas général, se reporter à Badiali et al.⁹¹).

$$U_{kin} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{n^{5/3}}{\alpha} a_k$$

$$U_{inh} = \frac{1}{72} (\ln 2) n \alpha$$

(2.29)

$$U_{xc} = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} n^{4/3} \frac{a_x}{\alpha} - \frac{0.0155}{3} \frac{n}{\alpha} a_c$$

$$U_{es} = \frac{\pi n^2}{2\alpha^2}$$

$$U_{ps} = \begin{cases} 2\pi n^2 \left[\frac{1}{\alpha^2} - R_m^2 \left(\frac{A_0 R_m}{8z} + \frac{1}{6} \right) + \frac{A_0}{z\alpha^4} - \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{A_0 R_m^2}{2z} + R_m \right) - \frac{e^{-\alpha R_m}}{\alpha^2} \left(1 + \frac{A_0 R_m}{z} + \frac{A_0}{z\alpha} \right) \right] & \text{avec Heine-Animalu} \\ 2\pi n^2 \left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{R_c^3}{6} - \frac{R_c^2}{\alpha} - \frac{e^{-\alpha R_c}}{\alpha^2} \right] & \text{avec Ashcroft} \end{cases}$$

où $a_k = -0.57193$, $a_x = -0.33878$ et $a_c = -1.2754$

Le tableau 1 donne le résultat de la minimisation correspondant au cas $\alpha = \beta = \alpha_0$ ⁸³. Dans le cas général $\alpha \neq \beta$, les énergies ne sont modifiées que de quelques %. (les énergies de surface, exprimées en erg/cm² sont calculées à la température de fusion, α_0 est en unités atomiques, les valeurs entre parenthèses correspondant aux densités métalliques à T = 0°K)

Tableau 1

Paramètre du profil et différentes contributions
à l'énergie de surface électronique

Métal	α_0	U_J	U_{ps}	U_s^{el}
CS	0.574	79	- 131	- 52
Rb	0.617	91	- 148	- 56
K	0.704	97	- 138	- 41
Na	0.764	161	- 265	- 106
Hg	0.903(0.901)	269	- 879	- 610
Cd	0.818(0.815)	287	- 1723	- 1436
In	0.791(0.800)	348	- 3154	- 2536
Zn	0.854(0.861)	175	- 2699	- 2806
Ga	0.847(0.862)	87	- 4621	- 4534
Al	0.815(0.814)	250	- 5780	- 5531

$U_J = U_{Kin} + U_{inh} + U_{xc} + U_{es}$ correspond à l'énergie du jellium mais le profil dépend maintenant du pseudopotentiel. Nous remarquons que les profils obtenus sont notablement plus larges que ceux de Smith²⁹ et varient suivant les métaux : ceci est dû à l'inclusion du pseudopotentiel dans le processus de minimisation. Pour les alcalins les énergies U_J sont très proches de celles obtenues par Lang et Kohn²³ mais elles en diffèrent notablement pour les métaux à forte densité (voir figure 2 du chapitre I). La contribution du terme pseudopotentiel U_{ps} est toujours négative contrairement à ce qui se passe dans le cas des solides si bien que l'énergie de surface totale liée aux électrons est toujours négative, même pour les alcalins.

(La variation de α_0 correspondant à la variation de la densité avec la température est faible et nous prendrons en général dans la suite les densités déterminées à $T = 0^\circ K$).

Le dipole de surface peut alors être calculé à partir de (2.19). Il s'agit de la vraie barrière électrostatique à la surface du métal et le

travail de sortie est donc donné par (1.25). Il est clair que pour un métal liquide le symbole $\langle \rangle$ correspond à une moyenne statistique prise au sein du métal, et l'on a

$$\left\langle \sum_i \left[w(|\vec{r} - \vec{R}_i|) + \frac{z}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \right] \right\rangle = \lim_{z \rightarrow -\infty} \int w_{nc}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(z') d\vec{r}' \quad (2.30)$$

C'est une contribution exclusivement de volume et le travail de sortie vaut finalement

$$\bar{\Phi} = \chi^m - \bar{\mu}_e - \begin{cases} 2\pi n R_c^2 & \text{avec le pseudopotentiel d'Ashcroft} \\ 2\pi n R_m^2 \left(1 + \frac{2}{3} \frac{|A_0| R_m}{z}\right) & \text{avec Heine-Animalu} \end{cases} \quad (2.31)$$

Les tableaux 2 et 3 donnent les résultats obtenus pour χ^m et $\bar{\Phi}$. Dans le tableau 3 les résultats correspondants à $\alpha = \beta = \alpha_0$ (χ_0^m et $\bar{\Phi}^0$) sont comparés à ceux du cas général $\alpha \neq \beta$ (χ^m et $\bar{\Phi}$). Pour les alcalins, les densités métalliques sont celles de la température de fusion; pour les autres métaux, ce sont les densités à $T=0^\circ\text{K}$ (Voir remarque plus haut).

Tableau 2

Métal	$\bar{\mu}_e$	χ_0^m	$\bar{\Phi}^0$	$\bar{\Phi}^*$
Cs	- 2.16	1.28	1.81	1.90
Rb	- 2.35	1.37	1.94	2.20
K	- 2.35	1.29	2.07	2.30
Na	- 2.16	2.1	2.49	2.70

Tableau 3

Métal	α	β	$\bar{\mu}_e$	χ_0^m	$\bar{\Phi}_0^0$	χ^m	$\bar{\Phi}$	$\bar{\Phi}^*$
Hg	0.846	0.961	-0.46	5.34	3.48	5.37	3.51	4.50
Cd	0.764	0.874	-0.24	7.13	3.56	7.13	3.58	4.10
In	0.760	0.836	0.41	9.15	3.75	9.25	3.65	4.16
Zn	0.826	0.880	0.89	9.03	3.70	9.25	3.92	4.30
Pb	0.806	0.861	0.90	9.66	3.90	9.71	3.95	4.24
Ga	0.845	0.880	1.50	10.50	4.14	10.51	4.15	4.25
Al	0.803	0.825	2.28	13.91	4.52	13.92	4.51	4.20

(α, β sont en u.a., $\bar{\mu}_e, \chi_o^m, \phi^o, \chi^m, \phi$ en eV)

Les ϕ^* sont les valeurs expérimentales recommandées par Trasatti²⁹. Pour la plupart des métaux considérés, qui sont solides à la température ambiante, elles correspondent à des travaux de sortie polycristallins.

D'une manière générale, et en particulier pour les alcalins, les résultats que nous obtenons pour ϕ sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, le cas du mercure mis à part. Il s'agit à notre connaissance des seuls résultats existant à l'heure actuelle dans la littérature concernant le travail de sortie des métaux liquides.

Le fait que ϕ soit proche des valeurs expérimentales mesurées pour les solides polycristallins tend à renforcer l'hypothèse que la surface d'un métal liquide "ressemble" (au moins du point de vue des électrons) à celle du solide polycristallin correspondant.

Bien que ϕ varie peu suivant les métaux, il n'en est pas de même pour les différentes contributions définies par (2.31), conformément à la remarque générale que nous avons déjà faite pour les métaux solides. C'est ainsi que le dipole de surface χ^m varie d'un facteur 10 entre le césium et l'aluminium alors que ϕ n'est multiplié que par 2.5. Un tel résultat n'aurait pas été obtenu si l'on s'était contenté de calculer le profil électronique à partir d'un strict jellium, non perturbé par le pseudopotentiel. C'est pour cette raison également que nous trouvons des valeurs de χ^m nettement plus élevées que celles obtenues par Smith³¹ ou Lang et Kohn²², nos profils électroniques étant plus larges. Nos résultats sont par contre comparables à ceux de Perdew et Monnier²⁴. (cf. tableau 3 du chapitre I). Ces variations importantes de χ^m sont compensées par les variations des autres contributions, $\bar{\mu}_e$ et surtout le dernier terme de (2.31). Remarquons enfin que l'introduction d'un second paramètre $\beta \neq \alpha$ dans le profil électronique minimisé $n_o(z)$ modifie très peu les valeurs du dipole de surface et du travail de sortie.

Le désaccord concernant le mercure s'explique probablement par le choix du pseudopotentiel. Nous avons déjà indiqué que le pseudopotentiel de Heine-Abarenkov-Animalu n'était sans doute pas le meilleur choix en ce qui concerne ce métal et les paramètres A_o et R_m sont entachés d'une incertitu-

de non négligeable. A titre d'exemple, le tableau suivant montre les modifications de Φ et de χ^m lorsqu'on change dans un domaine raisonnable la profondeur du puits A_o et le rayon R_m

Tableau 4

R_m	$-A_o$	α	β	χ^m	Φ
2.6	0.97	0.846	0.961	5.37	3.51
2.6	0.95	0.826	0.943	5.61	3.50
2.6	1.00	0.880	0.988	5.01	3.53
2.5	0.97	0.828	0.943	5.59	3.47
2.7	0.97	0.871	0.982	5.10	3.51
3	0.97	0.992	1.067	4.10	3.99

Nous constatons qu'une variation significative du travail de sortie est tout à fait possible avec un autre choix des paramètres (A_o , R_m). Considérons maintenant le calcul des autres grandeurs de surface, qui dépendent des corrélations entre les ions.

b) Calcul de l'énergie de surface

Nous présentons dans ce qui suit une première tentative de calcul de U_s et de γ .

L'expression (2.14) de l'hamiltonien effectif des ions nous permet d'écrire la fonction de partition Z du système (eq.2.6) et de calculer les grandeurs thermodynamiques qui s'en déduisent.

Par exemple l'énergie interne du métal s'écrit

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) = \frac{3}{2} N kT + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' V(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho^2(\vec{r}, \vec{r}') + G[n_o] \quad (2.32)$$

$$+ \int d\vec{r} d\vec{r}' n_o(\vec{r}) w(|\vec{r}-\vec{r}'|) \rho_o(\vec{r}') + \frac{1}{2} \int \frac{n_o(\vec{r}) n_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

où apparait la fonction de distribution ionique à 2 corps $\rho^2(\vec{r}, \vec{r}')$, introduite selon la définition habituelle de la mécanique statistique ⁹².

On en tire la contribution des ions à l'énergie de surface du métal qui s'ajoute à la partie U_s^{el} déjà calculée :

$$U_s^{ion} = \frac{z^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \left\{ \left[\rho^2(\vec{r}, \vec{r}') - \rho^2 g_B(|\vec{r} - \vec{r}'|) \theta(-z) \right] - \left[\rho(z)\rho(z') - \rho^2 \theta(-z) \right] \right\} |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \quad (2.33)$$

où l'on a soustrait la contribution ionique à l'énergie électrostatique déjà prise en compte dans U_s^{el} (nous considérons maintenant que $V(R_{ij})$ est purement coulombien).

$g_B(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ est la fonction de distribution radiale du fluide homogène.

Compte tenu de l'hypothèse (2.18) sur $\rho(z)$, U_s^{ion} est en fait l'équivalent pour les liquides de l'énergie de clivage classique des solides utilisée par Lang et Kohn²³.

En regroupant les termes différemment, on peut écrire

$$U_s^{ion} = \frac{z^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \left\{ \rho(z)\rho(z') h(\vec{r}, \vec{r}') - \rho^2 \theta(-z) h_B(|\vec{r} - \vec{r}'|) \right\} |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \quad (2.34)$$

où $h(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de corrélation du fluide ionique inhomogène définie par

$$\rho^2(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(z)\rho(z') [1 + h(\vec{r}, \vec{r}')] \quad (2.35)$$

et $h_B(r) = g_B(r) - 1$

Nous voyons donc qu'il est nécessaire pour calculer U_s^{ion} de connaître les corrélations du fluide inhomogène et plus précisément, dans la voie que nous avons suivie (nous verrons que ce n'est pas la seule possible) de connaître $h(\vec{r}, \vec{r}')$. Il s'agit là malheureusement d'un domaine où l'on connaît très peu de choses à l'heure actuelle, même dans le cas des fluides simples tel que l'argon. On en est donc réduit à faire des hypothèses "a priori" sur la forme de $h(\vec{r}, \vec{r}')$.

La plus simple, très employée dans les liquides neutres en combinaison avec (2.18) est celle de Fowler^{93,94}

$$h(\vec{r}, \vec{r}') = h_B(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (2.36)$$

qui suppose en fait que l'essentiel des interactions se déroulent du côté liquide de l'interface liquide-vapeur.

On a alors simplement

$$U_s^{\text{ion}} = \frac{ze}{8} [1 - S(0)] \quad (2.37)$$

où $S(0)$ est la limite aux petits vecteurs d'onde du facteur de structure du liquide

$$S(0) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h_B(r) r^2 dr \quad (2.38)$$

Dans le cas des systèmes chargés, l'approximation de Fowler souffre malheureusement d'un grave défaut, car elle viole la condition d'électroneutralité locale ("perfect screening sum rule")

$$\int d\vec{r}' [ze\rho(z')g(\vec{r},\vec{r}') - n_0(z')] = -ze \quad (2.39)$$

qui exprime que la charge totale autour d'un ion doit être égale et opposée à celle de l'ion⁹⁵.

(dans 2.39 les corrélations ion-électron sont négligées puisque nous sommes au premier ordre en pseudopotentiel).

Pour les sels fondus Pastor et Goodisman⁹⁶ ont montré qu'un tel défaut d'électroneutralité pouvait avoir des conséquences importantes pour le calcul des grandeurs de surface.

Une forme possible de $h(\vec{r}, \vec{r}')$ est alors

$$h(\vec{r}, \vec{r}') = h_B(|\vec{r} - \vec{r}'|) f(z) f(z') \quad (2.40)$$

où f est une fonction inconnue déterminée à partir de (2.39). Croxton et McQuarrie⁹⁷ ont également proposé l'approximation (2.40) dans un traitement récent de la couche diffuse. En toute rigueur, il conviendrait d'utiliser pour $h_B(r)$ la fonction de corrélation de paires du système homogène correspondant à l'hamiltonien (2.14), c'est-à-dire celle du plasma électron-ion faiblement couplé⁶⁰.

Nous suivrons en fait la même démarche que Lang et Kohn²³ (implicitement d'ailleurs chez ces auteurs) qui consiste à utiliser pour le calcul de l'énergie de clivage la véritable structure du métal (à la relaxation du dernier plan cristallin près), c'est-à-dire celle calculée au deuxième ordre en pseudopotentiel. Nous prendrons donc pour $h(\vec{r}, \vec{r}')$ l'approximation

$$h_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ h_{\beta}(|\vec{r} - \vec{r}'|) f(z) f(z') & \end{cases} \quad (2.41)$$

où $h_{\beta}(r)$ est la fonction de corrélation de paires d'un système de sphères dures neutres de diamètre σ . Nous avons vu qu'un tel système peut représenter assez bien, en première approximation, la structure au deuxième ordre d'un métal liquide⁵⁵. Le diamètre σ peut être déterminé en prenant un taux d'empilement η égal à 0.45 pour tous les métaux.

(pour une autre discussion récente sur l'utilisation de l'approximation (2.41) voir Henderson et al.⁹⁸).

L'allure de la fonction $f(z)$ est donnée dans la figure suivante

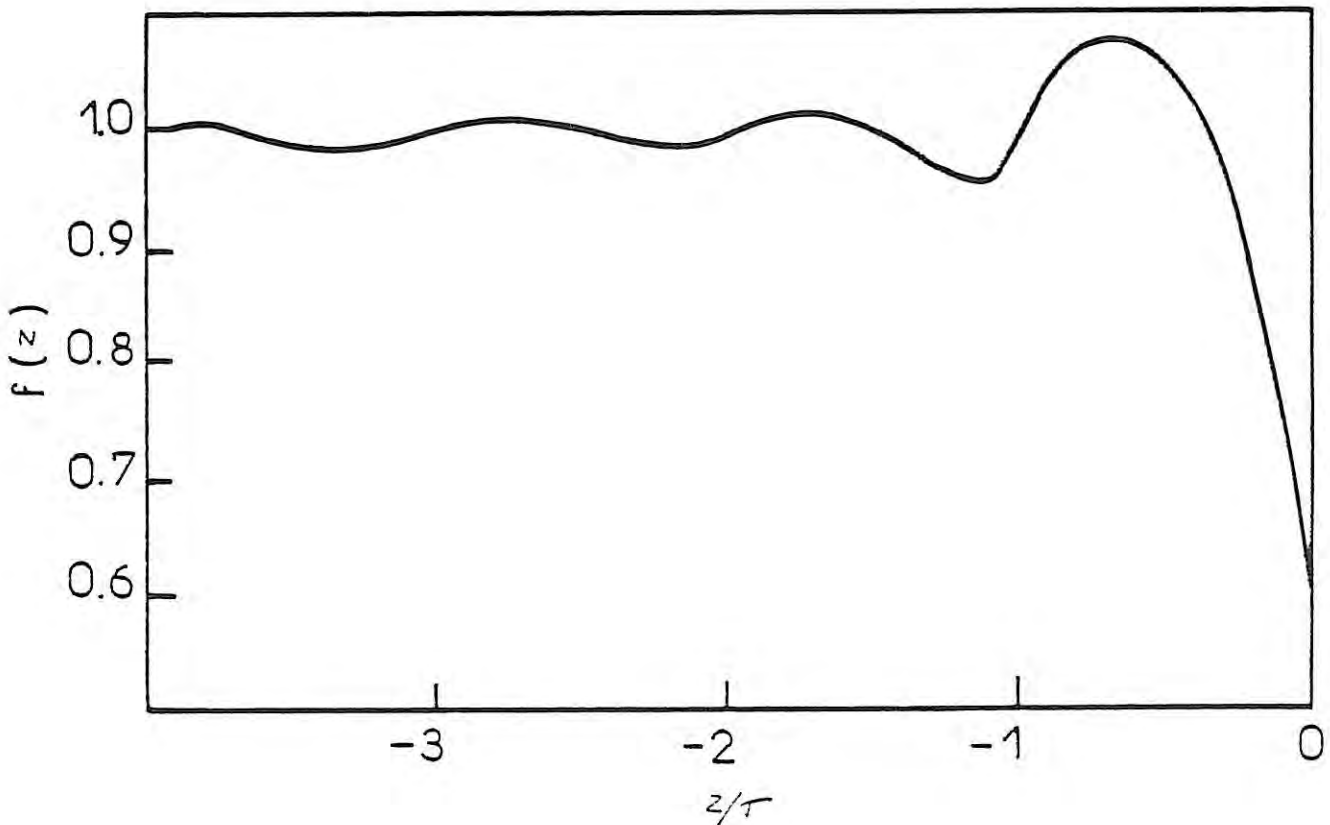


Figure 1 : Allure de la fonction d'électroneutralité $f(z)$.

U_s^{ion} peut alors être calculé et l'on peut montrer que l'on a

$$U_s^{\text{ion}} = \bar{\alpha} z v \quad (2.42)$$

où $\bar{\alpha}$ est une constante sans dimension qui ne dépend que de η . Pour $\eta = 0.45$ elle vaut 0.079. U_s^{ion} est bien l'équivalent pour le liquide de l'énergie de clivage classique des solides (1.50). (Cela n'est vrai que parce qu'on a supposé que le profil des ions est un profil échelon). Avec l'approximation de Fowler, on aurait $\alpha \approx 0.125$ et l'on voit donc que la prise en compte de la condition d'électroneutralité (2.39) diminue fortement U_s^{ion} et rapproche des valeurs de constantes de clivage calculées pour les solides cristallins^{23,41}.

Le tableau 5 donne le résultat final pour l'énergie de surface.

Tableau 5

Energie de surface (en erg/cm²). U_s^* est la valeur expérimentale (tirée de Shimoji M. "Liquid metals", Réf.55)

Métal	U_s^{ion}	U_s	U_s^*
Cs	152	100	88
Rb	189	133	110
K	231	190	142
Na	442	336	228
Hg	2998	2388	557
Cd	3132	1696	724
In	6046	3240	594
Zn	4411	1875	900
Ga	8626	4091	748
Al	8710	3180	1220

Si pour les alcalins, les énergies de surface obtenues sont qualitativement correctes, nous constatons qu'il n'en est plus de même pour les métaux plus denses, la contribution ionique U_s^{ion} devenant très grande.

On peut améliorer les choses en prenant pour η une valeur plus petite que 0.45, traduisant ainsi le fait que l'écrantage du potentiel interionique dépend de la densité électronique au voisinage de la surface. η est alors

un paramètre ajustable ⁸². Une telle démarche est proche dans son esprit de celle utilisée par Mon et Stroud ⁸⁰ dans leur calcul de la tension superficielle. Nous ne détaillerons pas ici les calculs concernant la tension superficielle (voir Réf. 83). Notons simplement que celle-ci est dominée au contraire par la contribution très négative des électrons, ce qui conduit à des valeurs de γ trop petites voire négatives.

Il apparait donc que le traitement au premier ordre que nous avons développé, s'il permet d'obtenir de bonnes valeurs pour le travail de sortie, est par contre nettement déficient lorsqu'il s'agit de calculer l'énergie de surface totale du métal ou la tension superficielle. L'origine de cette faillite se trouve-t-elle dans l'hypothèse d'un profil échelon pour $\rho(z)$, dans le traitement au premier ordre de l'écrantage ion-électron, ou bien dans l'approximation concernant les corrélations interioniques près de la surface ?

Pour tenter de répondre à cette question, il nous faut aller plus avant en direction d'un véritable traitement self-consistant des ions et des électrons.

3. VERS UN TRAITEMENT SELF-CONSISTANT

Nous avons vu plus haut qu'un calcul self-consistant des profils ionique et électronique était en principe possible dans le cadre de la théorie au premier ordre que nous avons proposée.

Une première tentative de calcul du $\rho(z)$ a été faite par Amokrane ⁹⁹ qui a cherché à résoudre les équations de la hiérarchie B.B.G.K.Y ⁹². Il obtient alors un profil non monotone, fort éloigné du profil échelon. Mais il ne s'agit pas là d'un véritable calcul self-consistant car le profil électronique est déterminé à partir du jellium semi-infini comme dans le calcul de Lang et Kohn. Par ailleurs, la résolution des équations de la hiérarchie présente de grandes difficultés tant théoriques (liées au calcul de $g(\vec{r}, \vec{r}')$) que numériques.

3.1 La méthode de la fonctionnelle de la densité

Le premier calcul réellement self-consistant a été proposé récemment par Evans et Hasegawa ⁸⁹.

Partant de l'hamiltonien (2.14), ces auteurs traitent le problème de mécanique statistique en utilisant la théorie de la fonctionnelle densité appliquée à un système de particules classiques¹⁰⁰ et plus particulièrement un système de particules chargées¹⁰¹. On peut alors montrer que la densité ionique d'équilibre minimise la fonctionnelle

$$\begin{aligned} \Omega_i[\rho] = & G_i[\rho] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{[z\rho(z) - n_0(z)][z\rho(z') - n_0(z')]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ & + \int d\vec{r} d\vec{r}' n_0(z) w_{nc}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(z') - \mu_i \int d\vec{r} \rho(z) \end{aligned} \quad (2.43)$$

où $G_i[\rho]$ représente la contribution non coulombienne à l'énergie libre intrinsèque et μ_i est le potentiel chimique des ions. Il s'agit là de l'équivalent classique de la théorie de Hohenberg et Kohn. L'intérêt de (2.43) est que $G_i[\rho]$ (comme $G[n]$) est une fonctionnelle unique de ρ , indépendante du champ externe et caractéristique du plasma à un composant. $\rho(z)$ est solution de l'équation d'Euler-Lagrange correspondante

$$\frac{\delta G_i[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = z\varphi(\vec{r}) + \int d\vec{r}' w_{nc}(|\vec{r} - \vec{r}'|) n_0(z') = \mu_i \quad (2.44)$$

tout à fait similaire à (2.11)

Le problème self-consistant se réduit donc à la résolution simultanée de (2.11) et (2.44).

La fonctionnelle $G_i[\rho]$ n'est malheureusement pas connue en général et Evans et Hasegawa³⁹ proposent d'utiliser un développement en gradient de la densité locale, comparable à celui utilisé pour le gaz d'électrons:

$$G_i[\rho] = \int d\vec{r} [g_{i1}(\rho(\vec{r})) + g_{i2}(\rho(\vec{r})) [\nabla \rho(\vec{r})]^2] \quad (2.45)$$

où $g_{i1}(\rho(\vec{r}))$ est la densité d'énergie libre d'un plasma uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ et $g_{i2}(\rho(\vec{r}))$ peut être calculé par la théorie de la réponse linéaire dans la limite où $\rho(z)$ varie lentement et ne diffère pas trop de ρ :

$$g_{i2}(\rho) = - \frac{kT}{2} \alpha(\rho) \quad (2.46)$$

où $\alpha(\rho)$ est le coefficient de q^2 dans le développement de la partie non-coulombienne de $c(q)$, la transformée de Fourier de $c(r)$, fonction de corrélation directe du plasma uniforme. Un tel développement en gradient de l'é-

nergie libre d'un fluide inhomogène, se situant dans la continuation des idées de Van der Waals ¹⁰², s'est révélé extrêmement utile dans la compréhension des phénomènes de tension superficielle ¹⁰³ et constitue la base de la plupart des théories actuelles sur l'interface liquide-vapeur dans la région critique ^{81,100,104,105}.

La densité d'énergie libre du plasma homogène $g_i(\rho)$ est maintenant bien connue par de nombreux calculs de Monte Carlo [voir Baus et Hansen ⁶⁵ pour une revue sur la question] et Slattery et al ¹⁰⁶ ont donné une expression analytique reproduisant très bien ces résultats. Par ailleurs Evans et Sluckin ⁶³ ont déterminé le coefficient $\alpha(\rho)$ dans (2.46) en s'ajustant sur la compressibilité isotherme de OCP.

L'équation (2.44) reste toutefois difficile à résoudre dans le cadre du développement en gradient (2.45) et Evans et Hasegawa ⁸⁹ préférèrent paramétriser le profil $\rho(z)$ par une fonction de type exponentiel et minimiser directement l'énergie libre totale du système, ou, ce qui est équivalent, la contribution superficielle à F par unité de surface $f^{ex} = \frac{F - F \text{ homogène}}{S}$.

Le minimum obtenu est alors la tension superficielle γ . Il faut donc ajouter à U_s^{el} (où l'on a tenu compte que $\rho(z)$ n'était plus une fonction échelon) la contribution de surface provenant de $G_i[\rho]$ et minimiser par rapport aux paramètres des deux profils.

Les calculs sont effectués pour les métaux alcalins du tableau 2. Les profils obtenus sont larges, aussi bien pour les électrons (compte tenu de la présence du terme pseudopotentiel U_{ps} dans la minimisation), que pour les ions. Etant donné la relaxation du profil ionique, les dipôles de surface χ^m sont plus faibles que ceux que nous avons obtenus (cf. tableau 2) et corrélativement les travaux de sortie sont en moins bon accord avec l'expérience que les nôtres. (Bien qu'Evans et Hasegawa ne donnent pas Φ dans leur article, cette grandeur peut être calculée aisément à partir de 2.31). Les tensions superficielles obtenues sont deux fois plus grandes que les valeurs expérimentales et ce résultat négatif amène Evans et Hasegawa à conclure à la faillite du calcul au premier ordre.

Cette conclusion nous semble toutefois prématurée. L'approche précédente est soumise en effet à deux hypothèses non contrôlées : l'utilisation a priori d'un profil monotone pour décrire la densité ionique, la validité du développement en gradient (2.45) dans le cas du plasma à un composant.

Reprenant les calculs précédents en introduisant un profil oscillatoire pour les ions, nous avons pu montrer ¹⁰⁷ que l'on pouvait obtenir une légère amélioration de la tension superficielle minimisée, qui reste néanmoins de l'ordre de deux fois supérieure à la valeur expérimentale (les χ^m sont également modifiés dans le bon sens).
 Reste le deuxième point : le développement (2.45) est-il valide pour OCP ?

Il semble en fait que tel ne soit pas le cas. Pour parvenir à cette conclusion ¹⁰⁸, nous avons comparé les résultats obtenus par le développement en gradient de la fonctionnelle de l'énergie libre aux résultats "exacts" obtenus par un calcul de Monte-Carlo ¹⁰⁹. Dans ce calcul sur ordinateur, le plasma est simulé par N ions ponctuels ($N = 329$ ou 679) plongés dans un fond continu sphérique de rayon $R_0 = \left(\frac{3N}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$, et le profil ionique ainsi que l'énergie de surface sont calculés pour des valeurs du paramètre Γ comprises entre 1 et 70. La validité d'une telle simulation a été contrôlée dans le cas d'un plasma à deux dimensions (avec interaction logarithmique) pour lequel une solution analytique exacte est connue quand $\Gamma = 2$ ¹¹⁰. Par ailleurs l'énergie d'Ewald et la fonction de distribution radiale calculées dans la sous-sphère de rayon $R_s = 0.4 R_0$ sont en bon accord avec les grandeurs correspondantes du plasma homogène, et confirment que nous simulons bien la surface d'un système infini et non celle d'un agrégat.

La comparaison avec les résultats de la méthode de la fonctionnelle densité dans l'approximation (2.45) montre sans ambiguïté que même dans le cas d'un profil monotone (pour $\Gamma = 1$), cette méthode donne des résultats erronés pour l'énergie de surface (U_s est deux fois trop faible) (Figure 2).

Bien que les métaux que nous considérons correspondent à des valeurs bien plus élevées de Γ (par exemple $\Gamma = 180$ pour le Césium), il n'y a aucune raison pour que ce désaccord disparaisse (il peut au contraire s'accroître avec l'apparition d'oscillations dans le profil car le développement en gradient est peu approprié à la description de profils oscillatoires).

On voit donc qu'il n'est pas possible, à la lumière des calculs self-consistants d'Evans et d'Hasegawa ⁸⁹, de conclure à la faillite de la théorie au premier ordre. Il convient plutôt de mettre en doute l'application

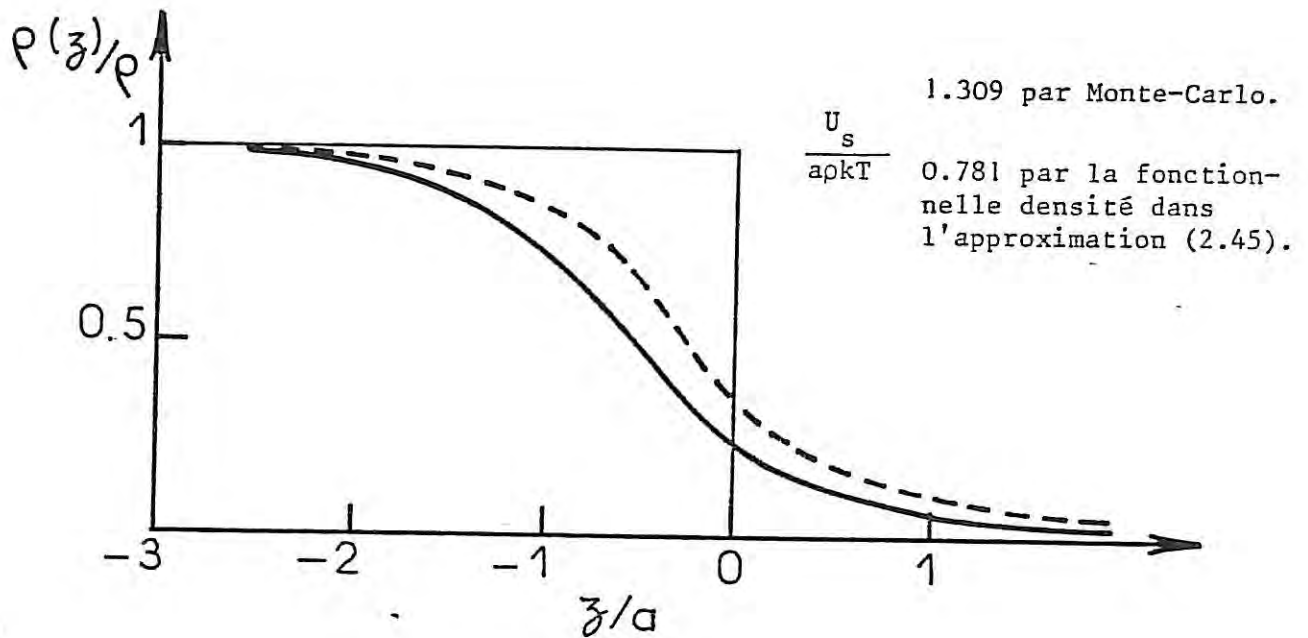


Figure 2 : Comparaison entre les profils ioniques pour $\Gamma = 1$ obtenus par Monte Carlo ¹⁰⁹ (—) et par la méthode de la fonctionnelle densité ¹⁰⁸ (- - -).

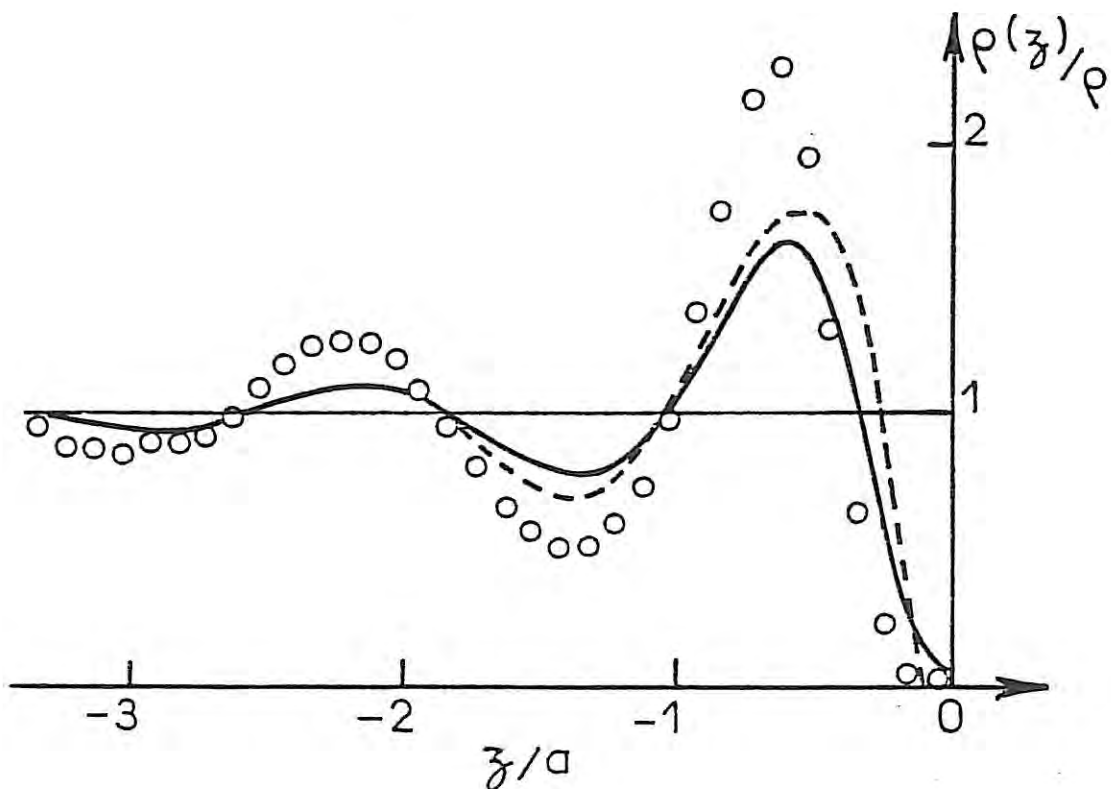


Figure 3 : Comparaison entre les profils ioniques pour $\Gamma = 30$ obtenus par Monte-Carlo ¹⁰⁹ (ooo) et par la résolution des équations intégrales HNC ^{109,110} (—) et MSA ^{109,117} (- - -).

de la méthode de la fonctionnelle densité (dans l'approximation 2.45) à un système tel que OCP (voir aussi une discussion analogue dans le cas d'un plasma face à un mur impénétrable ¹¹¹).

3.2 L'utilisation des équations intégrales MSA ou HNC ^{117,118}

On peut tenter également de résoudre l'équation d'Euler-Lagrange (2.44) en se ramenant à la résolution d'une équation intégrale de type connu.

En dérivant (2.44) par rapport à z on obtient ⁸⁹

$$\int \frac{\delta^2 G_i[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \frac{d\rho(z')}{dz'} dz' - z \frac{d\psi(z)}{dz} + \int d\vec{r}' n_0(z') \frac{d}{dz} w_{nc}(|\vec{r}-\vec{r}'|) = 0 \quad (2.47)$$

Or on peut montrer ¹⁰¹ que

$$\frac{\delta^2 G_i[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} = -kT \left[c(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{z^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right] + kT \frac{\delta(|\vec{r}-\vec{r}'|)}{[\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')]^{1/2}} \quad (2.48)$$

où $c(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de corrélation directe du fluide inhomogène liée à $h(\vec{r}, \vec{r}')$ par la relation intégrale d'Ornstein-Zernike ¹⁰⁰

$$h(\vec{r}, \vec{r}') = c(\vec{r}, \vec{r}') + \int d\vec{r}'' h(\vec{r}, \vec{r}'') \rho(\vec{r}'') c(\vec{r}'', \vec{r}') \quad (2.49)$$

(Dans la phase homogène cette relation définit la fonction $c_B(r)$ déjà rencontrée plus haut).

On en tire l'équation

$$kT \frac{d}{dz} \ln \rho(z) = z \frac{d\psi}{dz} + kT \int d\vec{r}' c_0(\vec{r}, \vec{r}') \frac{d}{dz} \rho(z') - \int d\vec{r}' n_0(z') \frac{d}{dz} w_{nc}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \quad (2.50)$$

$$\text{où } c_0(\vec{r}, \vec{r}') = c(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{z^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.51)$$

est la partie non-coulombienne de $c(\vec{r}, \vec{r}')$.

On reconnaît dans (2.50) l'équation dérivée par Wertheim ¹¹² dans la théorie des fluides inhomogènes. (appliquée ici à un système coulombien avec pseudopotentiel). Cette équation est en fait strictement équi-

valente à la première équation de la hiérarchie BBGKY. Son intérêt est de faire apparaître la fonction de corrélation directe $c(\vec{r}, \vec{r}')$. Bien que cette fonction ne soit pas mieux connue que $h(\vec{r}, \vec{r}')$, $c(\vec{r}, \vec{r}')$ peut néanmoins être le point de départ de fructueuses approximations.

La plus simple, analogue dans l'esprit à (2.37), est

$$c(\vec{r}, \vec{r}') = c_B(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (2.52)$$

(2.50) s'écrit alors

$$\begin{aligned} kT \ln [1 + h(z)] &= z \varphi(z) + kT \rho \int d\vec{r}' c_B(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(z') \\ &\quad - \int d\vec{r}' n_0(z') w_{nc}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \end{aligned} \quad (2.53)$$

où $h(z) = \rho(z)/\rho - 1$

qui est l'équivalent en surface de l'approximation des chaînes hypertres-sées HNC), très utilisée dans la théorie des liquides homogènes ¹¹³.

Si de plus, nous linéarisons cette équation

$$kT h(z) = z \varphi(z) + kT \rho \int d\vec{r}' c_B(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(z') - \int d\vec{r}' n_0(z') w_{nc}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (2.54)$$

nous obtenons l'approximation MSA (mean spherical approximation) qui a l'avantage d'être en général soluble analytiquement ¹¹⁴.

La fonction de corrélation directe du plasma homogène $c_B(r)$ nous est fournie par les calculs sur ordinateur ⁶⁵ ou par une expression semi-analytique introduite par Baus et Hansen ¹¹⁵ et utilisée sous une forme simplifiée par Evans et Sluckin ⁶³. Elle peut être également représentée avec une bonne approximation par la fonction de corrélation directe, calculée dans l'approximation MSA ¹¹⁶, d'un système de sphères dures chargées dans un fond continu ⁸⁸.

Dans le cas où $w_{nc}(r) = 0$ (pas de pseudopotentiel) et $n_0(z)$ est un profil exponentiel, nous avons résolu analytiquement l'équation MSA (2.54) lorsque le plasma est placé face à un mur impénétrable ¹¹⁷. L'équation (2.53) a également été résolue numériquement ^{109,110}. Les profils ioniques obtenus reproduisent qualitativement les traits essentiels des profils obtenus par simulation ¹⁰⁹. (Figure 3). Pour $\Gamma \geq 30$, les calculs de Monte-Carlo montrent que la présence du mur n'a plus qu'un effet négligeable sur le profil ionique.

Plus récemment, nous avons donné ¹¹⁸ la solution analytique de (2.54) dans le cas général, $n_0(z)$ restant fixé à l'avance. Bien que les résultats obtenus pour le profil de densité montrent que l'approximation MSA ((2.52) + linéarisation de (2.53)) est inadéquate dans le cas de l'interface liquide-vapeur, cette approche présente le considérable intérêt de fournir des résultats complètement analytiques. Par ailleurs des améliorations peuvent être envisagées (GMSA, "generalized mean spherical approximation") ¹¹⁹ permettant de corriger les défauts de cette approximation.

C'est là une étape nécessaire qu'il faudra franchir avant d'aborder le problème self-consistant dans son ensemble (résolution conjointe de (2.50) et (2.11)).

4. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons passé en revue un certain nombre des travaux théoriques récents consacrés aux surfaces métalliques liquides. Le tableau tracé nous semble confirmer ce que nous annonçons dans l'introduction, à savoir que la théorie est encore loin d'être parvenue à maturité.

La théorie au premier ordre que nous avons proposée et qui étend au liquide les idées de Lang et Kohn, nous a permis d'obtenir des valeurs du travail de sortie en bon accord avec les résultats expérimentaux, mesurés pour la plupart sur des solides polycristallins. Cet accord laisse penser qu'il existe une certaine similitude entre la surface du liquide et celle du solide polycristallin et l'on pourrait s'attendre à ce que la théorie au premier ordre, comme dans le cas des solides, puisse expliquer d'autres grandeurs de surface telles que l'énergie de surface et la tension superficielle. Le problème essentiel toutefois est que la structure du liquide reste indéterminée et que le profil ionique et surtout les corrélations au voisinage de la surface sont difficiles à calculer. La théorie simplifiée que nous avons présentée n'est pas self-consistante dans la mesure où le profil ionique est choisi à priori comme un profil échelon et n'est pas déterminé en même temps que le profil électronique. Malgré une première tentative intéressante ⁸⁹, un tel calcul reste aujourd'hui à faire et nous avons indiqué

que la résolution d'équations intégrales type HNC ou MSA pouvait être une voie prometteuse. Tant que ce travail n'aura pas été accompli, la prise en compte des termes d'ordre supérieur dans le calcul de perturbation en pseudopotentiel reste incertaine. Deux approches de ce type ont été proposées récemment dans la littérature ^{10,90,120}. L'hamiltonien effectif au deuxième ordre est alors construit à partir de l'hamiltonien 'ab initio' (et non posé a priori comme dans la théorie des pseudo-atomes d'Evans ⁷⁷) mais les résultats obtenus sont contradictoires en ce qui concerne la forme du profil de densité ionique. D'Evelyn et Rice ^{10,120} obtiennent par un calcul de simulation sur ordinateur un profil large et très structuré tandis que Hasegawa et Watabe ⁹⁰, par la méthode variationnelle de Gibbs-Bogoliubov, obtiennent un profil très étroit, proche du profil échelon. Notons, par ailleurs, que dans leurs calculs concernant le mercure, D'Evelyn et Rice ¹⁰ estiment qu'il est important de tenir compte de la transition métal-non métal dans la phase vapeur, effet qui est en général totalement négligé ^{77,78,90}.

En l'état actuel des choses, il nous semble donc raisonnable de nous en tenir au modèle simplifié que nous avons proposé, lorsqu'il s'agira dans la deuxième partie de ce travail de décrire les modifications de la surface métallique provenant de sa mise en contact avec la solution. On peut en effet espérer (et nous le vérifierons en partie) que l'ordre de grandeur de ces modifications n'est pas sensible au traitement plus ou moins approximatif de la surface métallique. Nous ne tenterons pas de calculer, par contre, la tension interfaciale de l'interface métal-solution.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 Hohenberg P. et Kohn W., Phys. Rev. 136B, 864 (1964).
- 2 Kohn W. et Sham L.J., Phys. Rev. 140A, 1133 (1965).
- 3 Ashcroft N.W. et Stroud D., Solid State Physics 33, 1, Acad. Press, New York (1978).
- 4 Harrison W.A., Phys. Rev. 181, 1036 (1969).
- 5 Moriarty J.A., Phys. Rev. B 5, 2066 (1973).
 Phys. Rev. B 16, 2537 (1977).
 Phys. Rev. B 26, 1754 (1982).
 Phys. Rev. B 10, 3075 (1974).
- 6 Dagens L., Phys. Stat. Sol. b 84, 311 (1977).
- 7 Allan G., Handbook of surfaces and interfaces, Ed. Dobrynski (1978).
- 8 Moriarty J.A., Phys. Rev. B 19, 609 (1978).
- 9 Regnaut C., Thèse Univ. Paris (1981).
- 10 Rice S.A. et D'Evelyn M.P., J. Chem. Phys. 78, 5081 (1983) ; 78, 5225 (1983).
- 11 Harrison W.A., "Pseudopotentials in the theory of metals", Ed. Benjamin W.A., New York (1966).
- 12 Heine V., Cohen M.L. et Weaire D., Solid State Physics 24, 249, Acad. Press, New York (1970).
- 13 Ham F.S., Solid State Phys. 1, 127 (1955).
- 14 Shaw R.W., Phys. Rev. 174, 769 (1968).
- 15 Heine V. et Abarenkov I., Phil. Mag. 9, 451 (1964).
- 16 Animalu A.O.E. et Heine V., Phil. Mag. 12, 1249 (1965).
- 17 Ashcroft N.W., Phys. Lett. 23, 48 (1966).
 J. Phys. C 2, 232 (1968).
- 18 Hasegawa M. et Watabe M., J. Phys. Soc. Jpn 32, 14 (1972).
- 19 Ashcroft N.W. et Langreth D.C., Phys. Rev. 155, 682 (1967).

- 20 Ashcroft N.W. et Langreth D.C., Phys. Rev. 159, 500 (1967).
- 21 Inglesfield J.E., Rep. Prog. Phys. 45, 223 (1982).
- 22 Lang N.D. et Kohn W., Phys. Rev. B 3, 1215 (1971).
- 23 Lang N.D. et Kohn W., Phys. Rev. B 1, 4555 (1970).
- 24 Monnier R. et Perdew J.P., Phys. Rev. B 17, 2595 (1978).
- 25 Sahni V. et Gruenebaum J., Phys. Rev. B 19, 1840 (1979).
- 26 Heine V. et Hodges C.H., J. Phys. C 5, 225 (1972).
- 27 Lang N.D. et Kohn W., Phys. Rev. B 8, 6010 (1973).
- 28 Nieminen R.M. et Hodges C.H., J. Phys. F 6, 573 (1976).
- 29 Trasatti S., in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Ed. Gerischer H. et Tobias C.W., Interscience, New York, Vol. 10 (1977).
- 30 Lang N.D., Solid State Phys. 28, 225 (1973).
- 31 Smith J.R., Phys. Rev. 181, 522 (1969).
- 32 Wigner E.P., Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- 33 Pines D. et Nozieres P., "The theory of quantum liquids", Benjamin, New York (1966).
- 34 Perdew J.P., Langreth D.C. et Sahni V., Phys. Rev. Lett. 38, 1030 (1977).
- 35 Langreth D.C. et Perdew J.P., Phys. Rev. B 15, 2884 (1977).
- 36 Wikborg E. et Inglesfield J.E., Solid State Comm. 16, 335 (1975).
- 37 Sahni V. et Gruenebaum J., Phys. Rev. B 25, 6275 (1982).
- 38 Geldart D.J.W. et Rasolt M., Phys. Rev. B 13, 1477 (1976).
- 39 Garcia-Moliner F. et Flores F., "Introduction to the theory of solid surfaces", Cambridge Univ. Press (1979).
- 40 Ma C.Q. et Sahni V., Phys. Rev. B 19, 1290 (1979).
- 41 Paasch G. et Hietschold M., Phys. Stat. Sol. b 83, 209 (1977).
- 42 Lang N.D. et Kohn W., Phys. Rev. B 7, 3541 (1973).
- 43 Perdew J.P. et Monnier R., Phys. Rev. Lett. 37, 1286 (1976).
- 44 Monnier R., Perdew J.P., Langreth D.C. et Wilkins J.W., Phys. Rev. B 18, 656 (1978).
- 45 Hietschold M., Paasch G. et Ziesche P., Phys. Stat. Sol. b 70, 653 (1975).

- 46 Kiejna A., Phys. Stat. Sol. b 105, 147 (1981).
- 47 Paasch G., Eschrig H. et John W., Phys. Stat. Sol. b 51, 283 (1972).
- 48 Perdew J.P. et Monnier R., J. Phys. F 10, L 287 (1980).
- 49 Appelbaum J.A. et Hamann D.R., Phys. Rev. B 6, 2166 (1972).
- 50 Wang C.S., Freeman A.J., Krakauer H. et Posternak M., Phys. Rev. B 23, 1685 (1981).
- 51 Ley L., Kerker G.P. et Martensson N., Phys. Rev. B 23, 2710 (1981).
- 52 Bohnen K.P. et Ying S.C., Phys. Rev. B 22, 1806 (1980).
- 53 Kiejna A., J. Phys. C 15, 4717 (1982).
- 54 Rose J.H. et Dobson J.F., Solid State Commun. 37, 91 (1981) ;
Dobson J.F. et Rose J.H., J. Phys. C 15, 7429 (1982).
- 55 Shimoji M., "Liquid metals", Academic Press, London (1977).
- 56 Evans R., in "Microscopic structure and dynamics of liquids", ed. J. Dupuy
et A.J. Dianoux (Nato ASI, Series B, 33) Plenum 1978 .
- 57 Lukes T. et Jones R., J. Phys. A 1, 29 (1968).
- 58 Mansoori G.A. et Canfield F.B., J. Chem. Phys. 51, 4958 (1969).
- 59 Ross M., De Witt H.E. et Hubbard W.B., Phys. Rev. A 24, 1016 (1981).
- 60 Postogna F. et Tosi M.P., Nuovo Cimento B 55, 399 (1980).
- 61 Mon K.K., Gann R. et Stroud D., Phys. Rev. A 24, 2145 (1981).
- 62 Chaturvedi D.K., Senatore G. et Tosi M.P., Lett. Nuovo Cimento 30,
47 (1981).
- 63 Evans R. et Sluckin T., J. Phys. C 14, 3137 (1981).
- 64 Young W.H., J. Phys. F 12, L19 (1982).
- 65 Baus M. et Hansen J.P., Phys. Rep. 59, 1 (1980).
- 66 Barker J.A. et Henderson D., Rev. Mod. Phys. 48, 587 (1976).
- 67 Andersen H.C., Chandler D. et Weeks J.D., J. Chem. Phys. 56, 3812 (1972).
- 68 Evans R., J. Phys. Coll. C8, 41, 775 (1980).
- 69 Lu B.C. et Rice S.A., J. Chem. Phys. 68, 5558 (1978).
- 70 Sluis D., D'Evelyn M.P. et Rice S.A., à paraître dans J. Chem. Phys.
- 71 Bloch S.A. et Rice S.A., Phys. Rev. 185, 933 (1969).

- 72 Guidotti D. et Rice S.A., Phys. Rev. B 15, 3796 (1977).
- 73 Allen B.C., in "Liquid metals chemistry and physics", Ed. S.Z. Beer, Dekker, New York (1972).
- 74 Murr L.E., "Interfacial phenomena in metal and alloys", Ed. Addison-Wesley Publishing Company (1975).
- 75 Norris C., in "Liquid metals", Ed. Evans R. et Greenwood D.A. (Inst. Phys. Conf. series n° 30) (1976).
- 76 Cotti P., Güntherodt H.J., Munz P., Oelhafen P. et Wullschlegler J., Solid State Comm. 12, 635 (1973).
- 77 Evans R., J. Phys. C 7, 2808 (1974).
- 78 Kumaravadivel R. et Evans R., J. Phys. C 8, 793 (1975).
- 79 Evans R. et Kumaravadivel R., J. Phys. C 9, 1891 (1976).
- 80 Mon K.K. et Stroud D., Phys. Rev. Lett. 45, 817 (1980).
- 81 Ebner C., Saam W.F. et Stroud D., Phys. Rev. B 14, 2264 (1976).
- 82 Amokrane S., Badiali J.P., Rosinberg M.L. et Goodisman J., J. Phys. Coll. 41, 783 (1980).
- 83 Amokrane S., Badiali J.P., Rosinberg M.L. et Goodisman J., J. Chem. Phys. 75, 5543 (1981).
- 84 Badiali J.P., Lepape A. et Goodisman J., Phys. Chem. Liq. 10, 243 (1981).
- 85 Allen J.W. et Rice S.A., J. Chem. Phys. 67, 5105 (1977).
- 86 Allen J.W. et Rice S.A., J. Chem. Phys. 68, 5053 (1978).
- 87 Mon K.K., Ashcroft N.W. et Chester G.V., Phys. Rev. B 19, 5103 (1979).
- 88 Gillan M.J., J. Phys. C 7, L1 (1974).
- 89 Evans R. et Hasegawa M., J. Phys. C 14, 5225 (1981).
- 90 Hasegawa M. et Watabe M., J. Phys. C 15, 353 (1982).
- 91 Badiali J.P., Rosinberg M.L. et Goodisman J., J. Electroanal. Chem. 130, 31 (1981).
- 92 Hill T.L., "Statistical mechanics", McGraw-Hill, New York (1956).
- 93 Fowler R.H., Proc. R. Soc. (London) A 159, 229 (1937).
- 94 Kirkwood J.G. et Buff F.P., J. Chem. Phys. 17, 338 (1949).
- 95 Gruber Ch., Lebowitz J.L. et Martin Ph. A., J. Chem. Phys. 75, 944 (1981).
- 96 Pastor R.W. et Goodisman J., J. Chem. Phys. 68, 3654 (1978).

- 97 Croxton L. et McQuarrie D.A., Mol. Phys. 42, 141 (1981).
- 98 Henderson D., Blum L. et Bhuiyan L.B., Mol. Phys. 43, 1185 (1981).
- 99 Amokrane S., Thèse 3e cycle, Paris (1980).
- 100 Evans R., Adv. Phys. 28, 143 (1979).
- 101 Evans R. et Sluckin T.J., J. Phys. C 13, L77 (1980) ; Mol. Phys. 40, 413 (1980).
- 102 Van Der Waals J.D., Z. Phys. Chem. 13, 657 (1894).
- 103 Cahn J.W. et Hilliard J.E., J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
- 104 Widom B., "Phase transitions and critical phenomena", Vol. 2, Ed. Domb C. et Green M.S., Academic Press (1972).
- 105 Yang A.J.M., Fleming P.D. et Gibbs J.H., J. Chem. Phys. 64, 3732 (1976).
- 106 Slattery W.L., Doolen G.D. et Dewitt H.E., Phys. Rev. A 21, 2087 (1980).
- 107 Goodisman J. et Rosinberg M.L., J. Phys. C 16, 1143 (1983).
- 108 Rosinberg M.L., Badiali J.P. et Goodisman J., à paraître dans J.Phys. C (1983).
- 109 Badiali J.P., Rosinberg M.L., Levesque D. et Weiss J.J., J. Phys. C 16, 2183 (1983).
- 110 Jancovici B., J. Physique-Letters 42, L223 (1981).
- 111 Alastuey A. et Weis J.J., à paraître dans J. Phys. C Letters (1983).
- 112 Wertheim M.S., J. Chem. Phys. 65, 2377 (1976).
- 113 Henderson D. et Blum L., J. Chem. Phys. 69, 5441 (1978).
- 114 Blum L., J. Chem. Phys. 81, 136 (1977).
- 115 Baus M. et Hansen J.P., J. Phys. C 12, L55 (1979).
- 116 Palmer R.G. et Weeks J.D., J. Chem. Phys. 58, 4171 (1973).
- 117 Badiali J.P. et Rosinberg M.L., J. Chem. Phys. 76, 3264 (1982).
- 118 Rosinberg M.L. et Badiali J.P., J. Chem. Phys. 78, 6325 (1983).
- 119 Henderson D. et Blum L., Can. J. Chem. 59, 1906 (1981).
- 120 D'Evelyn M.P. et Rice S.A., Phys. Rev. Lett. 47, 1844 (1981) ; Disc. Farad. Soc. (à paraître).



DEUXIEME PARTIE

MODELISATION DE L'INTERFACE METAL-LIQUIDE / SOLUTION IONIQUE



I N T R O D U C T I O N

La description classique de l'interface idéalement polarisée repose sur deux hypothèses importantes. La première consiste à supposer que, bien que contribuant à la valeur du potentiel de charge nulle, le métal n'a pas d'effet direct sur la capacité différentielle C : on ne peut déceler son influence que par l'effet qu'il produit sur les particules de la solution. La seconde hypothèse admet l'existence entre le métal et la couche diffuse décrite par le modèle de Gouy-Chapman d'une couche "interne" qui, en l'absence d'adsorption spécifique, serait constituée uniquement de molécules de solvant.

Comme nous l'avons indiqué au début de ce travail, nous disposons aujourd'hui des instruments théoriques permettant de tester la validité de ces hypothèses. La théorie électronique des surfaces métalliques, exposée dans les Chapitres 1 et 2, nous donne un moyen d'estimer la modification du potentiel de surface du métal lorsqu'il est mis en contact avec la solution et que la charge électrique varie. Parallèlement, du côté solution, l'utilisation des développements récents de la mécanique statistique des interfaces chargées permet de décrire la structure du fluide inhomogène en considérant à la fois les ions et les molécules de solvant à l'échelle microscopique, et en s'affranchissant ainsi de la séparation a priori entre couches compacte et diffuse.

Notre objectif dans cette Deuxième Partie est de présenter une description de l'interface métal-liquide / solution qui intègre ces deux aspects nouveaux.

Nous proposons tout d'abord dans le chapitre suivant une analyse des principaux résultats de la description classique de la double couche, en tentant d'isoler ce que l'expérience peut nous fournir comme indications directes sur le rôle du métal.

Dans le Chapitre 4, un modèle de l'interface est proposé, qui tient compte de la modification de la distribution de charges à la surface du métal

due à la présence de la solution. Pour bien mettre en évidence la contribution du métal aux propriétés de l'interface et en particulier à la capacité, nous gardons une description classique de la partie solution, en conservant la séparation traditionnelle entre couche diffuse et couche interne, et en prenant pour les paramètres décrivant le solvant les valeurs rencontrées usuellement dans les modèles de double couche. Il s'agira alors d'un modèle simplifié de l'interface.

Dans le dernier chapitre, nous nous affranchissons de cette dernière contrainte en introduisant un modèle microscopique de la solution et en traitant le problème dans son ensemble.

C H A P I T R E I I I

ANALYSE CRITIQUE DE LA DESCRIPTION CLASSIQUE DE LA DOUBLE COUCHE

Dans ce chapitre, nous nous proposons de rappeler brièvement quelques éléments essentiels concernant la description traditionnelle de la double couche. Notre but n'est pas de présenter une mise au point détaillée sur ce sujet -plusieurs revues récentes ont rempli ce but¹⁻⁴ - mais plutôt d'examiner la démarche qui permet d'atteindre à partir des données expérimentales les grandeurs physiques importantes. Nous analyserons ensuite les modèles qui décrivent ces grandeurs. Dans tout ce travail nous tenterons de voir dans quelle mesure les progrès récents concernant aussi bien les électrolytes que les métaux peuvent confirmer ou infirmer l'interprétation classique.

1. BREF RAPPEL

C'est en considérant la jonction de deux métaux que Helmholtz⁵ a le premier introduit la notion de double couche, qu'il a ensuite étendue à l'interface métal-électrolyte. La double couche est constituée, de son point de vue, par deux feuillets chargés, rigides et parallèles, l'un du côté métal et l'autre du côté solution, l'ensemble se comportant comme un condensateur. Constatant à partir de l'expérience que la capacité dépend de la charge, Gouy⁶ suppose au contraire que pour les solutions diluées la charge est distribuée dans la solution, la distribution d'équilibre résultant d'une compétition entre les forces électrostatiques et l'agitation thermique. Gouy et Chapman⁷ font alors la première théorie de cette couche diffuse dans laquelle la solution est décrite comme un système d'ions ponctuels, plongés dans un continuum diélectrique. Mais pour les solutions concentrées, leur théorie ne permet pas de décrire l'expérience, et Stern⁸ suggère qu'il faut tenir compte de la

taille finie des ions en introduisant entre la couche diffuse et le métal une couche interne constituée d'ions spécifiquement adsorbés et dans laquelle les propriétés du solvant peuvent différer de celles de la phase homogène. C'est reconnaître ainsi que les forces non électrostatiques peuvent jouer un rôle déterminant dans les propriétés de la double couche. L'adsorption spécifique a été l'objet de nombreux travaux, en particulier ceux de Frumkin⁹, Grahame¹⁰ et Parsons¹¹. Lorsqu'aucun ion n'est spécifiquement adsorbé, on considère alors que la couche interne est constituée par les molécules de solvant adjacentes à l'électrode¹⁰ et de nombreux modèles ont été proposés pour décrire leur comportement, à partir des idées développées dans les années 60 par Watts-Tobin, Mott¹², Barlow et Macdonald¹³.

Dans cette analyse classique de la double couche, il est clair que tous les éléments caractéristiques de l'interface sont ramenés aux propriétés de la couche interne. Mais pour y accéder, encore faut-il que la couche diffuse soit bien traitée, c'est-à-dire que la théorie de Gouy-Chapman soit valide. Nous allons tout d'abord examiner ce point.

2. LA COUCHE DIFFUSE : THEORIE DE GOUY-CHAPMAN ET ELEMENTS NOUVEAUX

Dans la théorie de Gouy-Chapman (GC), dans laquelle les ions sont ponctuels et le solvant caractérisé par une constante diélectrique ϵ , le profil de charge dans la couche diffuse est donné par le facteur de Boltzmann

$$q(z) = z e \rho \sinh [\beta z e \phi_d(z)] \quad (3.1)$$

où l'on a considéré le cas d'une électrode plane. Les ions ont une charge $\pm Ze$ et ρ est leur densité dans la phase homogène.

$\phi_d(z)$, le potentiel self-consistant, vérifie l'équation de Poisson

$$\frac{d^2 \phi_d(z)}{dz^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} q(z) \quad (3.2)$$

La résolution conjointe de (3.1) et (3.2) avec les conditions aux limites appropriées permet alors de déterminer la distribution des charges et du potentiel dans la couche diffuse.

Dans la version modifiée de cette théorie (GCM)¹⁴, telle que la propose Stern, la taille des ions n'intervient que par la distance d'approche minimum à l'électrode $\sigma/2$, où σ est le diamètre des ions (on suppose pour simplifier que les anions et les cations ont même diamètre).

$$\text{On a alors} \quad q(z) = 0 \quad \text{pour} \quad z < \sigma/2 \quad (3.3)$$

et la condition d'électroneutralité s'écrit

$$\int_{\sigma/2}^{\infty} q(z) dz = -q_m \quad (3.4)$$

où q_m est la charge superficielle portée par le métal.

La chute de potentiel totale est alors

$$\varphi(0) - \varphi(\infty) = \frac{2\pi}{\epsilon} q_m \sigma + \varphi_d(\sigma/2) - \varphi_d(\infty) \quad (3.5)$$

La capacité différentielle est définie par

$$C_d^{-1} = \frac{\partial[\varphi(0) - \varphi(\infty)]}{\partial q_m} \quad (3.6)$$

et on trouve

$$C_d = \frac{\epsilon}{4\pi} \kappa \frac{\sqrt{1 + b^2/4}}{1 + \kappa\sigma\sqrt{1 + b^2/4}} \quad (3.7)$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye

$$\kappa = \left(\frac{4\pi z e^2 \rho \beta}{\epsilon} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

et

$$b = \frac{4\pi \beta z e q_m}{\epsilon \kappa}$$

Au voisinage du potentiel de charge nulle ($b \rightarrow 0$), la capacité se réduit à

$$C_d = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\kappa}{1 + \frac{\kappa\sigma}{2}} \quad (3.9)$$

et le potentiel et la charge sont distribués suivant des lois exponentielles dans la couche diffuse

$$\varphi_d(z) = \varphi_d(\sigma/2) e^{-\kappa z} \quad \text{et} \quad q(z) = -q_m \kappa e^{-\kappa(z - \sigma/2)} \quad (3.10)$$

Les ions se distribuent donc dans la solution de manière à écranter l'effet de la charge placée sur le métal, la distance caractéristique d'écrantage étant κ^{-1} . Pour des concentrations élevées, tout se passe comme si la charge de la solution était localisée en $z = \sigma/2$. C'est un retour aux idées de Helmholtz.

Nous voyons donc que la théorie de Gouy-Chapman, même modifiée, repose sur des approximations se situant à deux niveaux différents. On peut d'une part s'interroger sur la validité du modèle physique lui-même, et d'autre part se demander si le problème de mécanique statistique correspondant est bien résolu. Il est clair en effet que l'utilisation de l'équation (3.1) équivaut à négliger à la fois la taille des ions et les corrélations interioniques.

Jusqu'à ces dernières années, on ne pouvait pas répondre séparément à ces deux questions et il était impossible de tester directement la validité de la théorie de Gouy-Chapman puisque la capacité de la couche diffuse n'est qu'une des composantes de la capacité mesurée. En général, on se contentait d'attribuer à la couche diffuse le comportement prévu par G.C., le reste des phénomènes étant rejeté dans la couche interne. Ceci pouvait d'ailleurs constituer une définition de la couche interne.

Avec l'extension aux surfaces des méthodes de la mécanique statistique développées pour l'étude des liquides, la situation s'est considérablement éclaircie. Dans ces travaux, la solution est décrite dans le cadre du modèle primitif, c'est-à-dire comme un système de sphères dures chargées dans un continuum diélectrique. L'électrode est une paroi rigide uniformément chargée. Ces méthodes peuvent être rangées en trois catégories. La première approche, dans la lignée des travaux de Kirkwood¹⁵, est la résolution d'une équation de Poisson-Boltzmann modifiée, dans laquelle le potentiel électrostatique est l'inconnue principale¹⁶⁻¹⁹. La seconde est l'application aux interfaces chargées des équations intégrales de la théorie des liquides : l'approximation sphérique moyenne (MSA)^{14,20} et celle des chaînes

hypertressées (HNC) ²¹⁻²⁴ . La dernière est la résolution directe de l'équation de Born-Green-Yvon (BGY) ²⁵ .

Mais le test le plus significatif de la théorie de Gouy-Chapman est la comparaison avec les simulations sur ordinateur de Torrie et Valleau ²⁶ . Ces simulations par la méthode de Monte-Carlo permettent en effet de traiter exactement le problème de mécanique statistique que la théorie de Gouy-Chapman se propose de résoudre. Les résultats de Torrie et Valleau montrent que pour des ions de même taille, monovalents, et pour des concentrations de 0.1 mole/l, la théorie GCM et Monte-Carlo coïncident de façon surprenante. La taille des ions n'a qu'un effet très faible sur les propriétés de la couche diffuse et n'intervient que pour déterminer la distance minimum d'approche des ions au plan chargé. La distribution du potentiel est moins satisfaisante que la distribution des particules, mais le désaccord avec Monte-Carlo ne dépasse pas 10 % jusqu'à 1 mole/l et des charges superficielles de 25 $\mu\text{c}/\text{cm}^2$. Cependant, les prévisions de la théorie GCM se dégradent fortement lorsque l'on considère des électrolytes 2:2 et 2:1 . Non seulement la théorie classique ne donne pas le bon comportement de la chute de potentiel en fonction de la charge, mais elle est gravement déficiente à faible concentration et faible charge. Il est à noter que des électrolytes 2:2 dans l'eau correspondent formellement à des électrolytes 1:1 dans des solvants de permittivité de l'ordre de 20.

Récemment, le cas des électrolytes avec des ions de taille différente a été également étudié ^{27,28} . Il apparaît qu'aux charges faibles, cet effet de taille n'est pas négligeable devant les effets coulombiens, la chute de potentiel étant différente de zéro même au point de charge nulle, sans qu'il soit besoin de faire appel à la notion d'adsorption spécifique.

Ainsi, à part dans le cas des sels monovalents en solution aqueuse, symétriques en taille et en charge, on peut avoir des doutes sur l'interprétation classique des phénomènes se déroulant dans la couche interne, celle-ci pouvant très bien absorber une part non négligeable des défauts liés à un traitement de la couche diffuse par la théorie de Gouy-Chapman.

3. COUCHE INTERNE ET ADSORPTION SPECIFIQUE

Nous avons vu que c'est dans la couche interne que se situe l'information électrochimique la plus intéressante puisqu'elle est le lieu des interactions spécifiques. Une structure particulièrement simple de cette couche correspond au cas où elle est dépourvue d'ions. On dit d'une telle interface qu'elle est sans adsorption spécifique (ionique). Toute la charge de la solution est alors distribuée dans la couche diffuse. En toute rigueur la couche interne est alors constituée de particules du métal et de molécules de solvant¹³. Traditionnellement, on considère que seules les molécules du solvant sont susceptibles de réagir à une variation de la charge électrique. Grahame¹⁰ suggère qu'en l'absence d'adsorption spécifique la capacité de la couche interne ne dépend pas de la concentration ionique mais seulement de la charge de l'électrode. Dans ce cas, la capacité totale C se décompose en une capacité C_i ne dépendant que de q_m , et une capacité C_d donnée par la théorie de Gouy-Chapman :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_d} \quad (3.11)$$

On peut alors envisager deux méthodes pour tester l'absence d'adsorption spécifique. La première, introduite par Grahame¹⁰, consiste à calculer $C_i(q_m)$ pour une concentration donnée, en retranchant $1/C_d$ du $1/C$ expérimental, puis à recalculer $1/C$ pour une autre concentration à partir de (3.11). Un autre test consiste à tracer $1/C$ en fonction de $1/C_d$ pour une charge donnée et différentes concentrations. La relation (3.11) montre que l'on doit avoir une droite de pente unité, l'ordonnée à l'origine fournissant $1/C_i$. Cette seconde méthode a été proposée par Parsons et Zobel²⁹. Il est évident que les deux méthodes doivent conduire aux mêmes conclusions lorsqu'on explore tout le domaine charge - concentration.

Une comparaison a été récemment effectuée entre les deux types d'analyse pour des solutions de NaClO_4 dans le diméthyl sulfoxyde face à une électrode de gallium³⁰. Il est intéressant de constater que les auteurs en concluent une défaillance de la théorie de Gouy-Chapman aux environs de 0.5 mole/l. Or, les solutions étudiées correspondent formellement à des sels de charge 1.3 dans l'eau et l'on a vu précédemment que pour ce genre de solutions on pouvait commencer à s'interroger sur la validité de la théorie de Gouy-

Chapman, à la lumière des résultats de Monte-Carlo. La théorie de Gouy-Chapman avait déjà été contestée pour des solutions aqueuses de perchlorates face à une électrode de gallium¹.

Il y a aujourd'hui un consensus général pour admettre que l'interface mercure - solution aqueuse de NaF constitue le système type dans lequel il n'y aurait pas d'adsorption spécifique. Les courbes $C_i(q_m)$ à différentes températures sont données dans la figure 1.

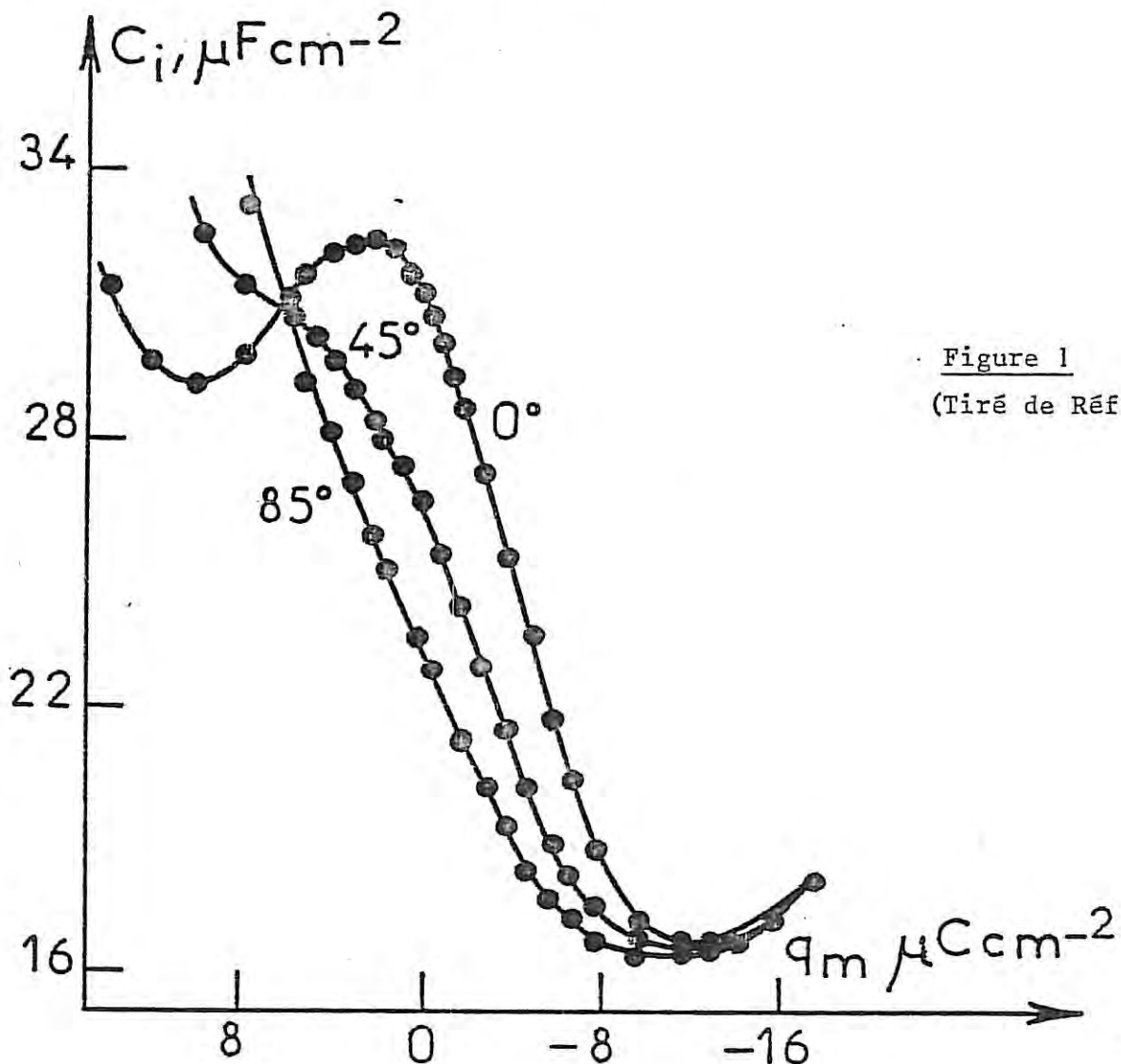


Figure 1
(Tiré de Réf.31)

L'une des caractéristiques principales de ces courbes est la présence d'une bosse ("hump") aux charges faiblement positives, qui disparaît quand la température augmente. Ce maximum de capacité a donné lieu à de nombreuses discussions et c'est un des points essentiels que les différents modèles de couche interne ont cherché à expliquer.

Avant d'examiner ces modèles, il nous semble important de revenir sur l'hypothèse que C_i , en l'absence d'adsorption spécifique, ne dépend que de la charge. Une telle hypothèse revient à admettre que les molécules de solvant dans la couche interne ne sont sensibles qu'à l'effet moyen de ce qui se passe en dehors de cette couche (dans le métal ou dans la couche diffuse). Cela revient à négliger toutes les corrélations qui peuvent exister entre les molécules de la couche interne et les ions de la couche diffuse par exemple. C'est une hypothèse importante, sous-jacente au modèle de Grahame.

4. LA STRUCTURE DU SOLVANT DANS L'INTERFACE

Dès ses premiers travaux, Frumkin³² avait suggéré que la structure du solvant au voisinage de l'électrode pouvait être différente de ce qu'elle est dans la phase homogène. Aujourd'hui on admet généralement que la forme des courbes $C_i(q_m)$ est déterminée avant tout par le comportement des molécules de solvant dans la couche interne. Dans la plupart des modèles proposés le métal n'intervient qu'indirectement par l'influence qu'il peut avoir sur l'orientation des molécules.

On peut considérer deux types d'approche de la couche interne. La première se veut une description microscopique dans laquelle les différentes interactions dipôle-dipôle, dipôle-métal ... sont prises en compte ; on calcule alors la polarisation moyenne de la couche pour une charge donnée et on en déduit la chute de potentiel puis la capacité $C_i(q_m)$. Cette approche se situe dans la lignée du modèle proposé par Watts-Tobin¹². Elle propose une description complète de la couche interne. La démarche de Trasatti^{4,33,34} est différente : il s'agit pour lui de tenter d'accéder directement à partir de l'expérience aux grandeurs caractérisant l'interaction métal-solvant, en s'affranchissant le plus possible des hypothèses inhérentes à tout modèle microscopique.

Examinons tout d'abord le premier type d'approche. Watts-Tobin¹³ fut le premier à analyser quantitativement le rôle du solvant dans la couche interne en introduisant un modèle dans lequel les molécules de solvant adjacentes à la surface du métal ne peuvent avoir que deux états d'orientation

possibles perpendiculairement à l'électrode. Ce modèle permet déjà de rendre compte de l'existence de la bosse dans la courbe de capacité interne $C_i(q_m)$ (Figure 1). Différentes versions de ce modèle ont été proposées dans la littérature ³⁵⁻³⁷. Une étape importante a été l'introduction de petits agrégats moléculaires -"clusters"- s'ajoutant aux molécules individuelles et de moment dipolaire plus petit ³⁸⁻⁴⁰. Pour Damaskin et Frumkin ³⁸ l'accroissement de C_i aux charges positives est alors associé à une chimisorption des molécules d'eau : cela permet de rendre compte des différences de comportement entre le gallium et le mercure. Dans ces modèles, la capacité de couche interne a deux composantes. La première, indépendante de la charge, correspond à la capacité K_{ion} qu'aurait la couche interne si les molécules n'avaient pas de moment dipolaire permanent. La couche est alors équivalente à un condensateur dans un milieu de faible permittivité : une valeur de 4 à 6 est souvent utilisée. La deuxième contribution à C_i provient de l'orientation des dipôles permanents ; elle dépend évidemment de la charge q_m .

Dans des modèles plus récents, Fawcett et coll. ^{41,42}, à la suite des travaux de Levine ³⁷, ont tenté d'éviter cette introduction d'une constante diélectrique effective de la couche interne en considérant des molécules de solvant polarisables placées dans le vide. La possibilité pour les molécules de s'orienter parallèlement à l'électrode a été également envisagée ⁴¹.

Ces modèles "moléculaires" permettent de décrire avec un succès remarquable une grande variété de courbes de capacité expérimentales, pour différents solvants, et en tenant compte des effets de température ^{43,44}.

Par contre, il faut bien dire que l'interprétation physique des phénomènes pris en compte est l'objet d'une considérable controverse. Par ailleurs, l'accord avec les résultats expérimentaux se paie parfois d'un nombre élevé de paramètres ajustables ou bien de certaines difficultés dans la justification physique des valeurs de ces paramètres ⁴⁵. Enfin, il a été montré également que le modèle à 2 orientations et plus généralement les modèles négligeant les interactions latérales entre dipôles souffraient d'un grave défaut de cohérence interne ⁴⁵⁻⁴⁷.

Dans tous ces modèles le métal se manifeste au travers de l'énergie d'adsorption, qui peut être différente suivant que l'on considère une molécule isolée ou un agrégat, une orientation ou son opposée. Ces énergies varient

beaucoup suivant les modèles. C'est pour tenter de caractériser plus directement l'interaction métal-solvant que Trasatti^{4,33,34} a proposé une autre analyse, moins microscopique, mais cherchant à intégrer un très grand nombre de résultats expérimentaux.

Avant de discuter ce point de vue, nous présentons les données expérimentales et le cadre théorique permettant de bien cerner le rôle du métal.

5. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DU ROLE DU METAL

Dans le cas des interfaces métal / solution aqueuse, l'influence du métal sur la capacité de double couche apparaît clairement dans le tableau suivant où les capacités de couche interne au point de charge nulle ont été obtenues en corrigeant les capacités expérimentales de la contribution de la couche diffuse calculée par la théorie de Gouy-Chapman⁴⁸ (pour le gallium il s'agit directement de la valeur expérimentale de la capacité mesurée dans 0.5 mole/l de Na₂SO₄).

Métal	C _i (μF/cm ²)
Au	23
Hg	28
Tl (Ga)*	33.5
Bi	36
Sn	39
Pb	40
Cd	52
In (Ga)*	60
Zn	100
Ga	135

TABLEAU 1 :

Capacité de couche interne au point de charge nulle pour différents métaux (tiré de Réf. 48).

*alliages liquides

On voit très nettement que la capacité de couche interne dépend de la nature du métal. Du Tableau 1 on peut extraire un ensemble homogène de données relatives à des électrodes liquides et on observe que

$$C_i^{\text{Hg}} < C_i^{\text{In(Ga)}} < C_i^{\text{Ga}}$$

Lorsque la charge varie, l'expérience nous fournit les variations de la capacité en fonction du potentiel. Mais la relation $C(E)$ est fort complexe et il est plus simple d'étudier, comme le fait Trasatti⁴⁹, la variation de la charge q_m avec le potentiel appliqué E , obtenue par intégration des courbes de capacité expérimentales. La figure 2 montre les courbes $q_m(E)$ pour un ensemble de systèmes dépourvus d'adsorption spécifique (les potentiels sont mesurés dans l'échelle standard de l'électrode à hydrogène).

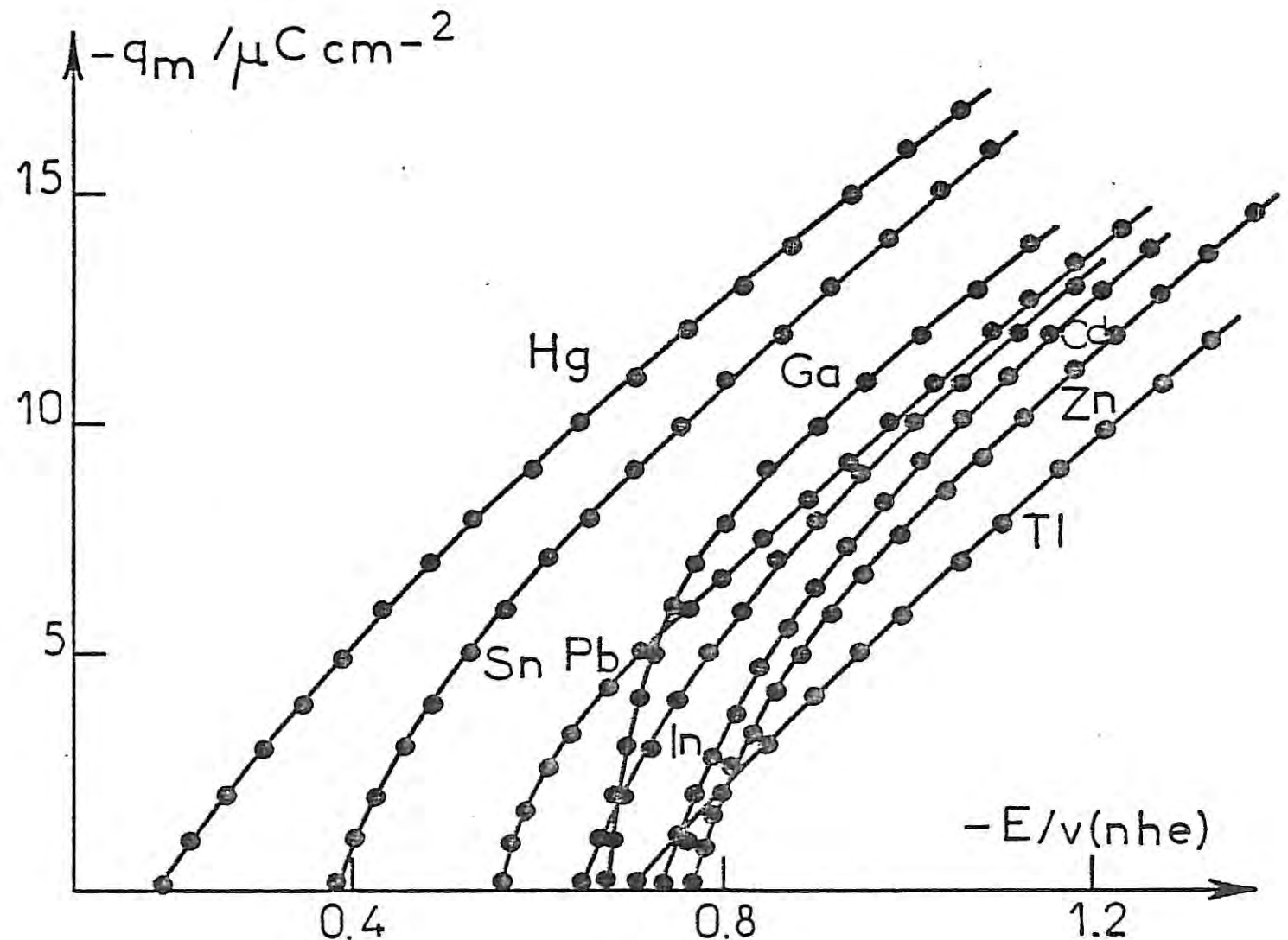


Figure 2

(Tiré de Réf.49)

Lorsque la charge portée par le métal devient suffisamment négative les courbes $q_m(E)$ deviennent sensiblement des droites parallèles, ce qui correspond au fait que la capacité tend vers une valeur proche de $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, indépendante de la nature du métal⁵⁰. Il y a cependant quelques exceptions, dont l'indium et les alliages indium-gallium. Le comportement de ce dernier système pour lequel on ne peut faire appel à une correction de rugosité de surface demeure inexpliqué.

On peut aussi observer directement le rôle du métal en travaillant sur des électrodes monocristallines et en étudiant pour un métal donné des électrodes correspondant à des orientations bien définies. Les résultats obtenus par les chercheurs du Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale de Bellevue montrent que pour les métaux nobles, cuivre, argent et or, la capacité de couche interne dépend de l'orientation cristallographique^{51,52}, bien que l'interaction métal - molécules d'eau semble qualitativement la même.

Les courbes $q_m(E)$ montrent également que le potentiel de charge nulle dépend de la nature du métal, comme cela est bien connu depuis Frumkin⁵³. Notons aussi qu'en travaillant sur des électrodes monocristallines d'or et d'argent il a été montré que le potentiel de charge nulle comme le travail de sortie dépendent de l'orientation cristallographique^{54,55}.

Enfin, il nous semble intéressant d'insister sur un point qui, à notre connaissance, a été peu discuté jusqu'à présent : aussi bien pour l'électrode de mercure que pour l'électrode de gallium la tension interfaciale mesurée le long de la courbe électrocapillaire est pratiquement celle de l'interface métal-vapeur à 10 ou 20 % près.

6. ANALYSE DU RÔLE DU MÉTAL : L'INTERACTION MÉTAL-SOLVANT

Nous allons voir à présent comment est analysé le rôle du métal tel qu'il se manifeste dans les courbes $q_m(E)$.

6.1. Expression de la chute de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique ^{3,49,56}

Considérons la cellule électrochimique de la figure 3, où M' indique un état électrique différent de M et où Réf désigne l'électrode de référence.

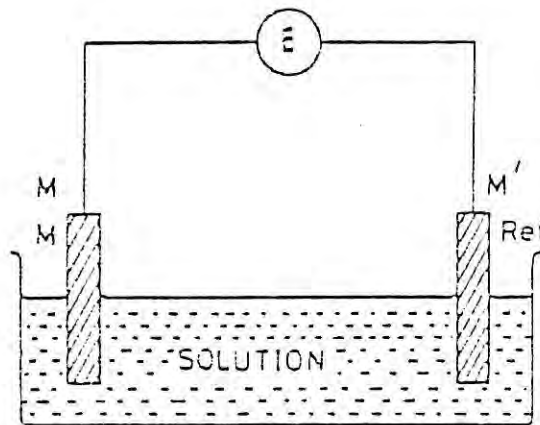


Figure 3

Le travail pour transférer un électron de l'électrode M à l'électrode de référence par le circuit extérieur doit être égal au travail pour le transférer à travers la solution (il y a équilibre électronique au contact Réf /M'). On en déduit la différence de potentiel E aux bornes de la cellule (potentiel de l'électrode M mesuré par rapport à l'électrode de référence Réf)

$$E = -\frac{\mu_e^m}{e} + \Delta_s^m \phi + \frac{\mu_e^{\text{Ref}}}{e} - \Delta_s^{\text{Ref}} \phi \quad (3.12)$$

où les μ_e sont les potentiels chimiques des électrons de l'électrode M ou de l'électrode de référence, et les $\Delta\phi$ les différences de potentiel "interne" entre les différentes phases. Les $\Delta\phi$ correspondent à la différence de potentiel réelle entre les électrodes M ou Réf et la solution, et conformément aux

notations utilisées dans la Première Partie de ce travail μ_e est la somme de $\bar{\mu}_e$ et d'un terme lié au pseudopotential ion-électron (Cf. Eqs 1.25 ou 2.31). Remarquons par ailleurs que E est le seul potentiel mesuré expérimentalement dans la cellule électrochimique. Néanmoins, quand la polarisation varie (donc la charge q_m), E et $\Delta_s^m \phi$ varient dans les mêmes proportions et les courbes expérimentales reflètent bien les variations de $\Delta_s^m \phi$ avec la charge ⁵⁶.

Explicitons à présent la différence de potentiel $\Delta_s^m \phi$. Avec les notations de Lange et Miscenko ¹¹ on a

$$\Delta_s^m \phi = g_s^m(\text{ion}) + g^m(\text{dip}) - g^s(\text{dip}) \quad (3.13)$$

Dans cette expression $g_s^m(\text{ion})$ se réfère à la contribution associée aux charges libres présentes dans le système. Par définition $g_s^m(\text{ion}) = 0$ pour $q_m = 0$. Les deux autres chutes de potentiel $g^m(\text{dip})$ et $g^s(\text{dip})$ se retranchent car elles correspondent à des systèmes qui se font face. Elles ont leur origine dans le fait que même au point de charge nulle les distributions des charges + et - ne coïncident pas à la surface du métal et que les molécules présentent une certaine polarisation.

Nous avons vu dans la Première Partie que le métal nu porte en surface un dipôle, lié au fait que les électrons peuvent en partie s'échapper de la surface. Si χ^m est le potentiel de surface du métal à l'interface métal - vide, en présence d'une solution il devient $\chi^m + \delta\chi_s^m$. $\delta\chi_s^m$ résulte des modifications induites dans le métal par la solution. On a par définition

$$g^m(\text{dip}) = \chi^m + \delta\chi_s^m \quad (3.14)$$

Du côté solution, on peut écrire par analogie

$$g^s(\text{dip}) = \chi^s + \delta\chi_m^s \quad (3.15)$$

où χ^s est le potentiel de surface à l'interface solution - air et $\delta\chi_m^s$ la perturbation introduite par le métal. Les deux grandeurs $g^m(\text{dip})$ et $g^s(\text{dip})$ peuvent ne pas être indépendantes et dépendre de la charge. Il n'est par suite pas évident de donner une définition précise de $g_s^m(\text{ion})$ qui peut dépendre à la fois du métal et du solvant. Dans le chapitre suivant, nous donnerons à toutes ces grandeurs des définitions à l'échelle microscopique. Nous verrons également ce que ces définitions peuvent avoir d'arbitraire.

Nous avons vu dans la Première Partie (Cf. Eqs 1.25 ou 2.31) que le travail de sortie électronique à l'interface métal - vide s'écrit

$$\Phi = e\chi^m - \mu_e^m \quad (3.16)$$

En reportant cette expression dans (3.12) il vient

$$E = \frac{\Phi}{e} + \delta\chi_s^m - g^s(\text{dip}) + g_s^m(\text{ion}) + \text{constante} \quad (3.17)$$

où la constante intègre les termes associés à l'interface solution - électrode de référence.

Cette relation importante constitue le point de départ pour une discussion théorique sur le rôle du métal^{56,57}.

Considérons tout d'abord la relation (3.17) au potentiel de charge nulle où elle s'écrit

$$E_{pzc} = \frac{\Phi}{e} + \delta\chi_s^m(q_m=0) - g^s(\text{dip})_0 + cte \quad (3.18)$$

(où $g^s(\text{dip})_0 = g^s(\text{dip})$ pour $q_m = 0$).

Cette relation montre bien qu'il existe une corrélation entre le travail de sortie électronique et le potentiel de charge nulle, comme l'avaient suggéré Frumkin et Gorodetzka⁵¹ dès 1928. L'expérience a montré depuis que la relation était sensiblement linéaire. Il apparaît que les métaux peuvent se diviser grossièrement en deux groupes : l'un correspondant aux métaux de transition, l'autre aux métaux sp, à l'exception de Ga et Zn^{49,56}. (Dans le cas de Zn, la détermination expérimentale du potentiel de charge nulle est particulièrement difficile car il se trouve dans une zone où commence la dissolution du métal⁴⁹.) Plusieurs lois empiriques ont été proposées pour rendre compte de ce comportement^{1,3}. Indiquons ici celles proposées par Trasatti⁵⁶

$$E_{pzc} = \Phi - 5.01 \quad (3.19 a)$$

pour les métaux de transition (Ti, Ta, Nb, Co, Ni, Fe, Pd),

$$E_{pzc} = \Phi - 4.69 \quad (3.19 b)$$

pour la plupart des métaux sp (Sb, Hg, Sn, Bi, In, Pb, Cd, Tl).

Mais ces relations représentent une moyenne sur un ensemble de métaux et n'apportent guère de renseignements sur les interactions spécifiques entre le métal et le solvant. Celles-ci peuvent être caractérisées en particulier par $g^S(\text{dip})_0$ qui est lié directement à l'orientation des molécules de solvant au voisinage de l'électrode, pour le potentiel de charge nulle. L'analyse de Trasatti consiste donc pour chaque métal à prendre en considération l'écart par rapport à la droite moyenne, de manière à en tirer des informations sur $g^S(\text{dip})_0$.

6.2. Analyse de Trasatti ^{4,56} et discussion

La relation (3.18) nous montre toutefois que les informations que l'on peut obtenir à partir de l'expérience concernent la quantité globale $[\delta\chi_s^m(q_m=0) - g^S(\text{dip})_0]$ ⁴⁹.

A moins de supposer que $\delta\chi_s^m(q_m=0)$ est indépendant de la nature du métal ^{56,58}, on ne peut accéder directement à $g^S(\text{dip})_0$.

Une voie plus indirecte est néanmoins possible ⁴, mais au prix d'autres hypothèses. Il faut pour cela considérer ce qui se passe aux charges fortement négatives.

Depuis les travaux de Frumkin et de ses collaborateurs ^{50,59} sur le gallium, il est généralement admis qu'aux charges très négatives la polarisation d'orientation des molécules est saturée, $g^S(\text{dip})$ devenant constant. Par ailleurs, à ces charges très négatives, la forte présence d'électrons libres à la surface du métal "efface" les différences chimiques entre les métaux : seules comptent alors les forces électrostatiques et il est raisonnable d'admettre que $g^S(\text{dip})$ devient indépendant de la nature du métal. Si l'on suppose de plus que $g_s^m(\text{ion})$ ne dépend pas non plus du métal, la différence $\Delta_{m_2}^{m_1} E_{q_m \ll 0}$ des potentiels relatifs à deux métaux s'écrit alors

$$\Delta_{m_2}^{m_1} E_{q_m \ll 0} = \Delta_{m_2}^{m_1} \frac{\Phi}{e} + [\delta\chi_s^{m_1}(q_m \ll 0) - \delta\chi_s^{m_2}(q_m \ll 0)] \quad (3.25)$$

L'hypothèse sur $g_s^m(\text{ion})$ est sous-jacente dans les modèles tels que ceux de Damaskin - Frumkin ³⁸ ou de Parsons ³⁹, dans lesquels la capacité

$K_{\text{ion}} = \left[\frac{\partial g_s^m(\text{ion})}{\partial q_m} \right]^{-1}$ est celle d'un condensateur à orientation fixée des molécules de solvant et indépendant de la nature du métal.

Les courbes $q_m(E)$ correspondant aux différents métaux, devenant parallèles aux charges suffisamment négatives (Figure 2), on en déduit que $\Delta_{m_2}^{m_1} E_{q_m \ll 0}$ ne dépend plus de la charge. Un tel résultat peut être obtenu à partir de (3.20) si l'on suppose^{56,58} que $\delta\chi_s^{m_1}(q_m \ll 0) \approx \delta\chi_s^{m_2}(q_m \ll 0)$. On a alors

$$\Delta_{m_2}^{m_1} E_{q_m \ll 0} = \Delta_{m_2}^{m_1} \frac{\Phi}{e} \quad (3.21)$$

Une telle relation est assez bien vérifiée expérimentalement⁵⁸. Elle peut être utilisée aussi pour déterminer par voie électrochimique le travail de sortie d'un métal. C'est ainsi que Trasatti⁵⁶ détermine le travail de sortie d'un ensemble de métaux en supposant connu celui du mercure ($\Phi = 4.5$ eV). Les résultats sont en assez bon accord avec les valeurs obtenues par des méthodes non électrochimiques.

Trasatti⁴ propose d'utiliser (3.20) pour obtenir les variations de $g_s(\text{dip})_0$ suivant les métaux. Mais il faut pour cela supposer que $\delta\chi_s^m$ ne dépend pas de la charge. On a alors en comparant à (3.18)

$$\Delta_{m_2}^{m_1} E_{p \neq c} - \Delta_{m_2}^{m_1} E_{q_m \ll 0} = - \Delta_{m_2}^{m_1} g^s(\text{dip})_0 \quad (3.22)$$

et Trasatti calcule le $g_s(\text{dip})_0$ d'un ensemble de métaux à partir de celui du mercure. Il construit ainsi une échelle d'hydrophilicité caractérisée par le degré d'orientation des molécules d'eau au potentiel de charge nulle : un métal est d'autant plus hydrophile en surface que la valeur correspondante de $g^s(\text{dip})_0$ est élevée. C'est par exemple le cas pour le gallium. Cette échelle semble confirmée par d'autres études, comme celle de l'adsorption d'espèces organiques neutres à la surface du métal.

Il n'est resté pas moins vrai que la démarche de Trasatti, si elle permet de s'affranchir du choix d'un modèle précis pour la couche interne, ne peut éviter l'emploi d'hypothèses que l'on se doit de discuter.

Nous avons vu que l'expérience ne nous fournit finalement d'informations directes que sur la quantité $[\delta\chi_s^m - g_s(\text{dip})]$. L'existence de $\delta\chi_s^m$ est liée par définition à la modification superficielle du métal résultant de

la présence d'une couche de molécules de solvant. Il est vraisemblable que la modification la plus importante est celle du nuage électronique à la surface du métal. C'est d'ailleurs sur cette idée que nous bâtissons le modèle microscopique de l'interface décrit dans les chapitres suivants. Dans ce cadre il semble difficile d'admettre que $\delta\chi_s^m$ puisse ne pas dépendre de la charge q_m . Un certain nombre de travaux théoriques concernant les surfaces métalliques sont consacrés précisément à ce type de problème⁶⁰⁻⁶². Une hypothèse moins restrictive consisterait à supposer que $\delta\chi_s^m$ varie peu avec la charge - c'est-à-dire que la capacité $[\partial\delta\chi_s^m / \partial q_m]^{-1}$ est très grande. Nous verrons dans le chapitre 4 qu'un tel argument ne peut être retenu.

De la même façon rien ne permet d'affirmer que $\delta\chi_s^m$ puisse être indépendant de la nature du métal. Une estimation de cette quantité a été faite dans le cas de quelques métaux au potentiel de charge nulle.

6.3. Estimation de $\delta\chi_s^m$ ($q_m=0$)

La relation (3.18) peut permettre de calculer $\delta\chi_s^m$ ($q_m=0$) à partir des mesures expérimentales de E_{pzc} et de ϕ pour peu que l'on connaisse par une voie indépendante $g^s(\text{dip})_0$ et la valeur de la constante liée à l'interface solution / électrode de référence. Un tel calcul a été effectué par Bockris et Habib⁶³ et Trasatti^{56,64}. La constante

$$\left[\frac{\mu_e^{\text{Ref}}}{e} - \Delta_s^{\text{Ref}} \phi \right]$$

pour l'électrode standard à hydrogène a été calculée par un cycle thermodynamique appliqué à la réaction chimique à l'électrode⁶⁵. La valeur obtenue est - 4.31 V.

Pour l'électrode de mercure, la question de savoir quelle était l'orientation privilégiée des molécules d'eau au potentiel de charge nulle a été pendant fort longtemps l'objet de discussions. On s'accorde aujourd'hui à considérer que l'oxygène est dirigé vers le métal. $g^s(\text{dip})_0$ est alors positif et de l'ordre de quelques centièmes de volts. D'après Trasatti⁴, une estimation raisonnable à partir de l'adsorption de substances organiques est $g^s(\text{dip})_0 = (0.07 \pm 0.02)$ V.

En prenant comme travail de sortie $\phi = 4.5$ eV et comme potentiel de charge nulle $E_{pzc} = -0.193$ V (nhe), on trouve $\delta\chi_{H_2O}^{Hg} = -0.31$ V.

Pour les électrodes de cadmium et de zinc, Bockris et Habib trouvent respectivement $\delta\chi_{H_2O}^{Cd} = -0.48$ V et $\delta\chi_{H_2O}^{Zn} = -0.40$ V³.

Il est à noter toutefois qu'il ne s'agit là que d'une estimation semi-empirique car ils utilisent pour $g^s(\text{dip})_0$ les résultats de leur modèle à 3 états⁶⁶, dont certaines hypothèses peuvent être discutées⁴.

Dans le cas de l'électrode d'or, c'est le travail de sortie ϕ qui a été mesuré⁶⁷ pour une surface nue et pour une surface recouverte de molécules d'eau. Il s'agit donc cette fois d'une mesure directe de $\delta\chi_s^m$. Les résultats montrent que ϕ est diminué proportionnellement au taux de recouvrement de la surface et que, pour une surface entièrement recouverte, la diminution est d'environ 1 volt.

De ces différentes estimations, nous retiendrons essentiellement que $\delta\chi_s^m (q_m=0)$ est vraisemblablement négatif et que son ordre de grandeur est de quelques dixièmes de volts.

7. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons cherché à analyser ce que l'on sait de la double couche en restant dans le cadre de la description classique qui sépare l'espace en une couche diffuse obéissant à la théorie de Gouy-Chapman et une couche interne composée essentiellement de molécules de solvant. Nous avons vu que les résultats concernant la couche interne ne peuvent être acceptés avec confiance que si on se limite à des électrolytes de type 1 : 1 dans des solvants de forte permittivité, et pour lesquels les ions solvatés auraient sensiblement le même diamètre.

Les résultats expérimentaux montrent que la capacité mesurée dépend de la nature du métal, mais tous les modèles de la couche interne négligent une contribution directe de celui-ci à la capacité. Au point de charge nulle

on peut estimer que la présence des molécules de solvant diminue le dipôle de surface porté par le métal de quelques dixièmes de volts. Mais aucune preuve expérimentale ne permet d'affirmer que cette modification est indépendante de la charge ou indépendante de la nature du métal.

Il nous paraît donc quelque peu illusoire de bâtir des modèles sophistiqués de la couche interne cherchant à décrire toutes les finesses des résultats expérimentaux, tout en laissant de côté l'étude de ce qui se passe à la surface du métal.

Tel est l'objet des modèles que nous proposons dans les chapitres suivants.

CHAPITRE IV

INTRODUCTION D'UN MODELE MICROSCOPIQUE POUR LE METAL

1. INTRODUCTION : LE "PARADOXE" DE RICE

A partir de la relation (3.13) exprimant la chute de potentiel $\Delta_s^m \varphi$ entre le métal et la solution, on peut calculer la capacité différentielle de l'interface

$$\frac{1}{C} = \frac{\partial \Delta_s^m \varphi}{\partial q_m} = \frac{1}{C(\text{ion})} + \frac{1}{C^m(\text{dip})} - \frac{1}{C^s(\text{dip})} \quad (4.1)$$

Dans cette expression $C(\text{ion}) = \left[\frac{\partial g_s^m(\text{ion})}{\partial q_m} \right]^{-1}$ est la contribution des charges libres présentes dans l'interface, $C^s(\text{dip}) = \left[\frac{\partial g_s^s(\text{dip})}{\partial q_m} \right]^{-1}$ provient de la polarisation d'orientation des molécules de solvant et $C^m(\text{dip}) = \left[\frac{\partial g_s^m(\text{dip})}{\partial q_m} \right]^{-1} = \left[\frac{\partial \delta \chi_s^m}{\partial q_m} \right]^{-1}$ est lié à la modification avec la charge du dipole de surface du métal.

Nous avons vu que dans l'approche classique, en l'absence d'absorption spécifique, $C(\text{ion})$ est la capacité de la couche interne, pour une orientation fixée des molécules de solvant. Par ailleurs $\delta \chi_s^m$ est supposé ne pas varier avec la charge et la contribution du métal à la capacité est donc négligée.

En fait, de façon plus ou moins explicite, deux hypothèses sont faites couramment dans la littérature quand il s'agit de calculer la capacité de l'interface. On suppose d'une part qu'il y a séparation spatiale entre le métal et la solution et d'autre part que le réarrangement des particules du

métal en présence d'une charge se fait sur une distance petite devant les autres distances caractéristiques de l'interface. Ce qui revient à considérer que le champ électrique ne pénètre pas dans le métal.

Les électrochimistes distinguent ainsi le cas de l'interface métal/solution de celui de l'interface semi-conducteur/solution dans laquelle la prise en compte d'un tel effet est indispensable à une description correcte des résultats expérimentaux.

Ces deux hypothèses ne sont pourtant jamais justifiées quantitativement. Cela est d'autant plus regrettable qu'un calcul simple comme celui proposé par Kuklin⁶⁸ nous montre qu'elles peuvent conduire à un résultat tout à fait paradoxal.

Si l'on admet en effet la séparation spatiale entre métal et solution, les chutes de potentiel dans les deux milieux s'additionnent simplement et l'on a

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C(\text{métal})} + \frac{1}{C(\text{solution})} \quad (4.2)$$

La chute de potentiel dans le métal vaut $\frac{4\pi}{\epsilon_m} q_m \lambda_m$ où λ_m est la distance sur laquelle pénètre le champ électrique dans le métal et ϵ_m est la constante diélectrique que l'on peut associer à la polarisabilité des coeurs ioniques. Nous avons vu dans la première partie que cette polarisabilité est en général négligée quand on étudie les métaux simples et la valeur de ϵ_m est proche de l'unité.

La capacité due au métal est alors

$$C(\text{métal}) = \epsilon_m / 4\pi \lambda_m \quad (4.3)$$

Si l'on décrit le gaz d'électrons par le modèle de Thomas-Fermi linéarisé qui donne déjà une première approximation du comportement réel des électrons, λ_m est égale à la longueur λ_{TF} définie par (1.37) et vaut environ 0.5 Å pour les densités électroniques usuelles.

Cela conduit à une capacité $C(\text{métal})$ de l'ordre de $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

La capacité expérimentale attribuée à la couche interne étant de $28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour l'électrode de mercure et de $135 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour l'électrode de gallium, on voit que $C(\text{métal})^{-1}$ n'est nullement négligeable dans (4.2) : bien au contraire, sa valeur est trop élevée. Il ne reste guère de place pour une capacité ayant pour origine le réarrangement des particules de la solution !

Nous avons repris ce type de calcul en utilisant le travail de News⁶¹ qui traite de manière plus correcte la réponse du gaz d'électrons à une charge superficielle. On trouve que la longueur d'écrantage λ_m est alors plus grande que longueur de Thomas-Fermi, et le phénomène que décrit Kuklin est encore amplifié.

Il s'agit là d'un résultat paradoxal pour tout électrochimiste. Il fut pourtant indiqué dès 1928 par O.K. Rice⁶⁹ qui appliquait à l'interface électrochimique la toute récente théorie des métaux due à Sommerfeld. Ce "paradoxe" fut discuté par Mott et Watts-Tobin¹² qui firent remarquer fort justement que la variation de la capacité de couche interne avec la température ou la polarisation anodique ne pouvait provenir exclusivement du métal. Il fallait donc mettre en cause le modèle utilisé par Rice d'une variation brutale du champ électrique à l'interface entre le métal et la solution. Mais il a fallu attendre ces toutes dernières années pour que cette idée soit reprise et soumise à un examen critique^{68,70,71}. L'étude systématique due à Kornyshev et al.⁷¹ décrivant le métal comme un milieu caractérisé par une fonction diélectrique non locale $\epsilon(z, z')$, montre sans ambiguïté que tout modèle supposant une séparation brutale entre métal et solution conduit nécessairement au résultat paradoxal de Rice : la capacité calculée pour le métal est plus petite que la capacité totale mesurée. Il faut donc admettre qu'il existe une région dans l'interface dans laquelle coexistent les électrons du métal et les particules de la solution, cette hypothèse étant d'ailleurs cohérente avec ce que l'on sait de l'interface métal/vide où la queue électronique s'étend à l'extérieur du squelette ionique. Elle n'est pas en contradiction avec la définition même de l'électrode

idéalement polarisée qui interdit seulement la présence des électrons du métal au sein de la solution.⁷²

Nous allons voir dans ce chapitre que cette hypothèse permet effectivement de résoudre le "paradoxe" de Rice, tout en autorisant une description correcte sur le plan microscopique de la surface du métal.

2. DESCRIPTION DU MODELE DE L'INTERFACE⁷³

Une fois admis qu'il n'y a pas de séparation spatiale entre le métal et la solution, il faut définir un modèle de l'interface permettant de mener les calculs à leur terme. Il est clair en effet que l'interface réelle entre un métal liquide et une solution électrolytique forme un système extrêmement complexe, dans lequel existent des corrélations à l'échelle microscopique entre les différentes particules, ions et électrons du métal, ions et molécules de la solution. Il ne peut être question pour le moment d'entreprendre un calcul complet prenant en compte l'ensemble de ces phénomènes et permettant de calculer les profils de densité de tous les types de particules. On peut néanmoins penser qu'en première approximation chaque milieu se comporte vis-à-vis de l'autre comme un champ extérieur, modifiant la répartition moyenne des particules.

C'est une telle approximation que nous adopterons dans notre modèle de l'interface : elle équivaut à négliger les corrélations microscopiques entre les particules du métal et celle de la solution. Mais il ne s'agit déjà plus de l'approche classique puisque nous autorisons une modification possible de la distribution des charges dans le métal, en fonction de ce qui se passe "en moyenne" dans la solution.

Le modèle que nous allons utiliser dans ce chapitre est représenté dans la figure suivante :

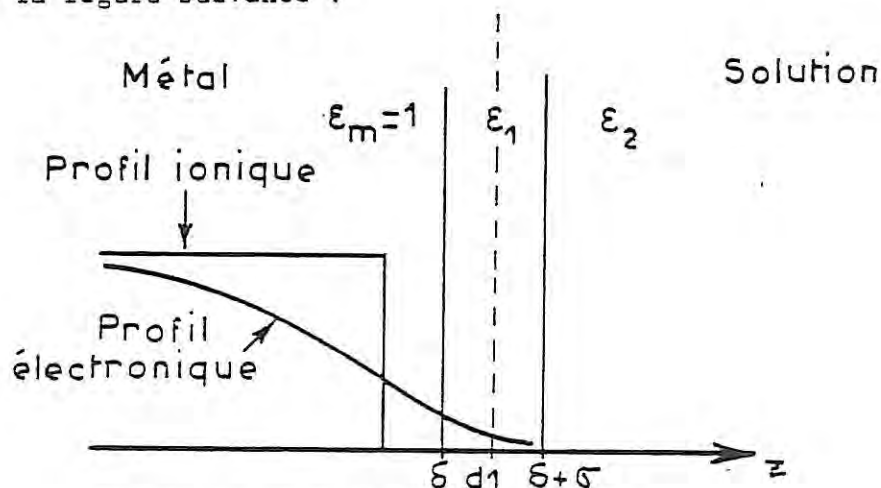


Figure 1 : modèle de l'interface.

Le métal liquide est décrit par le modèle simplifié que nous avons présenté dans le chapitre 2 et qui nous a permis de calculer de manière satisfaisante (sauf pour le mercure) le travail de sortie $\bar{\Phi}$ de l'interface métal-vide. Rappelons qu'il ne s'agit pas d'un strict modèle de jellium puisque le pseudo potentiel électron-ion est inclus dans le processus de minimisation de l'énergie de surface.

L'origine des coordonnées est prise au bord du profil ionique, supposé suffisamment étroit pour être assimilé à un profil échelon.

La solution est représentée de manière classique par une couche interne d'épaisseur σ et de constante diélectrique ϵ_1 , au delà de laquelle se trouve la couche diffuse de constante diélectrique ϵ_2 , que nous supposons bien décrite par la théorie de Gouy-Chapman. Les estimations de σ et de ϵ_1 , varient suivant les auteurs et les modèles⁴, étant entendu que seul le rapport $\frac{\epsilon_1}{\sigma}$ peut être tiré de l'expérience si l'on admet qu'aux charges fortement négatives la capacité se réduit à $K_{\text{ion}} = \frac{\epsilon_1}{4\pi\sigma}$, qui est de l'ordre de $17\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour l'interface métal/solution aqueuse. (voir chapitre 3). Nous prendrons donc pour ces paramètres des valeurs rencontrées usuellement dans les modèles de couche interne : $\epsilon_1 = 6$ et $\sigma = 3 \text{ \AA}$ (5.67 u.a.), ce qui correspond approximativement au diamètre d'une molécule d'eau. Nous verrons d'ailleurs que la contribution du métal à la capacité ne dépend pratiquement pas de la largeur σ de la couche interne.

Nous laissons de côté pour l'instant tout modèle décrivant la polarisation d'orientation des molécules de solvant dans la couche interne. Plus précisément, nous supposons que $\delta\chi_s^m$ peut être calculé indépendamment de $g^s(\text{dip})$. Nous reviendrons sur cette hypothèse importante ultérieurement.

Pour la couche diffuse, nous prendrons comme constante diélectrique celle de l'eau homogène soit $\epsilon_2 = 78$. Par ailleurs, comme nous nous intéressons essentiellement au métal, nous considérerons que la concentration en soluté est suffisamment grande pour que l'on puisse négliger la distribution

de charge dans la couche diffuse, comme le prévoit la théorie de Gouy-Chapman (cf. eq. 3.10). La couche diffuse se réduit alors à un plan chargé situé en $z = \delta + \sigma$ et portant la charge $q_s = -q_m$.

La distance δ est un paramètre inconnu dans le cadre de ce modèle, et seule l'intuition "physique" peut nous permettre de choisir sa valeur. Il est clair que $d_1 = \delta + \sigma/2$ est lié à la distance minimum d'approche entre les ions du métal et les molécules de solvant. Cette distance devrait être obtenue à partir d'un calcul self-consistant des profils de densité, bien qu'une détermination par minimisation de l'énergie de surface totale puisse être aussi envisagée⁷⁴. Il conviendrait de toute façon de préciser les différents types d'interaction entre les ions du métal et les molécules de solvant, ce qui se situe hors du cadre de cette étude. Dans le cas d'une électrode solide, on conçoit que la distance minimum d'approche soit de l'ordre de la somme des rayons de l'ion métallique et de la molécule de solvant. On aurait alors $d_1 = R_{cc} + \sigma/2$, où R_{cc} est le rayon cristallographique de l'ion métallique.

Mais on peut aussi supposer qu'il y a interpénétration des molécules et des ions métalliques, les molécules occupant des sites privilégiés à la surface du métal¹². On aurait alors $d_1 < R_{cc} + \sigma/2$.

Dans le cas d'une électrode liquide, le problème est encore plus complexe. Il nous semble donc raisonnable de considérer δ comme un paramètre variable du modèle, dont nous ferons varier la valeur entre 0 et R_{cc} .

Les rayons cristallographiques des ions pour les différents métaux que nous considérons sont donnés dans le tableau suivant :

métal	R_{cc} (u.a.)
Hg	2.12
Cd	1.95
In	1.74
Zn	1.57
Pb	1.59
Ga	1.17
Al	1.03

Tableau 1.

Remarquons que dans la description classique de l'interface on a toujours $\delta = 0$ puisque le métal est simplement un plan chargé, ramené en $z = 0$, et qu'il y a séparation spatiale entre le métal et la solution. Dans notre modèle au contraire, les électrons peuvent pénétrer à l'intérieur du film diélectrique que représente la couche interne. Le paramètre δ traduit le degré d'interpénétration entre le métal et la solution. Si $\delta < R_{cc}$ il y a une région de l'interface qui contient à la fois des ions métalliques, des électrons et des molécules de solvant. Nous pouvons espérer ainsi éviter le "paradoxe" de Rice.

Il est clair que cette distance δ peut varier avec la charge portée par l'électrode. Il en est de même d'ailleurs de l'épaisseur σ de la couche de solvant (effet d'électrostriction¹³). Nous ne chercherons pas à calculer ces effets dans le cadre de ce travail. Pour cette raison, nous nous limiterons à des charges q_m petites, et donc à des potentiels d'électrode proches du potentiel de charge nulle. Nous ne chercherons donc pas à décrire les courbes expérimentales de capacité en fonction de la charge.

Un tel modèle de film continu à la surface d'un métal a été déjà utilisé dans la littérature pour calculer par exemple la modification du travail de sortie électronique due à la présence d'ions adsorbés.⁶⁰

Les ions sont alors remplacés par une couche de charges distribuées uniformément. Bien sûr ce modèle n'est valable que si le taux de recouvrement de la surface par les particules adsorbées est élevé. Dans le cas de l'interface électrochimique, en l'absence d'adsorption ionique spécifique, on considère usuellement que le nombre de molécules de solvant est de l'ordre de $10^{19}/\text{m}^2$: un tel modèle de film diélectrique semble donc raisonnable.

Il est clair toutefois que l'interaction entre les électrons de conduction du métal et les molécules de la couche interne ne peut se réduire à une interaction électrostatique moyenne décrite par une constante diélectrique ϵ_1 . Il faut tenir compte également de la répulsion d'échange avec les électrons des orbitales moléculaires. Comme Duke et Alferieff⁷⁵ dans leur étude de l'émission de champ, nous décrirons cette répulsion à l'aide du "point-ion potential" de Harrison (eq. 1.12). Le pseudopotentiel électron-molécule s'écrit alors

$$w(\vec{r}_i - \vec{r}) = \tilde{\beta} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (4.4)$$

où \vec{r}_i est la position d'une molécule adsorbée et $\tilde{\beta}$ l'intensité de l'interaction.

Le centre des molécules de la couche interne se trouvant en $d_1 = \delta + \sigma/2$ dans notre modèle, l'énergie associée à cette contribution non-électrostatique s'écrit simplement :

$$U_B = \frac{N}{S} \tilde{\beta} n(d_1) \quad (4.5)$$

où $n(d_1)$ est la densité des électrons métalliques en d_1 et N/S le nombre de molécules de la couche par unité de surface que nous prendrons égal à $10^{19}/\text{m}^2$ soit 0.028 u.a. Dans la suite nous poserons $\tilde{\lambda} = \frac{N}{S} \tilde{\beta} = 0.028 \tilde{\beta}$.

$\tilde{\beta}$ est un paramètre difficile à déterminer a priori. Il caractérise l'interaction non-électrostatique moyenne entre les électrons de conduction et les molécules. En fait, pour un électron du métal, l'environnement électronique ne sera pas le même suivant que les molécules d'eau ont leurs atomes d'oxygène ou d'hydrogène dirigés vers le métal. On conçoit donc que la valeur de $\tilde{\beta}$ puisse dépendre de l'orientation des molécules d'eau à la surface du métal et donc de la charge portée par l'électrode. A défaut d'un modèle plus précis, nous considérerons qu'il s'agit d'un paramètre inconnu traduisant un effet moyen, et que nous ferons varier dans des limites raisonnables. Notons que dans le cas des pseudopotentiels électron-ion, $\tilde{\beta}$ est de l'ordre d'une trentaine d'unités atomiques, d'où $\tilde{\lambda} \sim 0.8$.

Notre modèle de l'interface est maintenant entièrement défini et nous pouvons calculer la modification du dipole de surface du métal, due à la présence de la solution.

3. CALCUL DU DIPOLE DE SURFACE DU METAL EN PRESENCE DE LA SOLUTION

3.1 Expressions de U_s^{el} et de $g^m(\text{dip})$ au potentiel de charge nulle

Dans le cadre du modèle adopté pour le métal, seul le profil électronique est modifié par la mise en contact avec la solution. Nous pouvons donc calculer cette modification en appliquant l'approche de la fonctionnelle de la densité exposée dans la première partie et minimiser l'énergie de surface U_s^{el} donnée par (2.24) par rapport aux paramètres du profil décrit par (2.20).

Les électrons pouvant pénétrer à l'intérieur du film diélectrique, l'énergie électrostatique U_{es} est modifiée et l'on obtient en intégrant l'équation de Poisson

$$\begin{aligned}
 U_{es} = 2\pi n^2 & \left[\frac{-2\alpha}{\beta^3(\alpha+\beta)} e^{\beta z_0} - \frac{\alpha^2 e^{2\beta z_0}}{2\beta^3(\alpha+\beta)^2} \left(e^{-2\beta\delta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_1}\right) + e^{-2\beta(\delta+\sigma)} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}\right) \right) \right. \\
 & \left. + \frac{1}{6\alpha^3} + \frac{5}{6\beta^3} + \frac{1}{2\alpha\beta(\alpha+\beta)} \right] \quad \text{si } z_0 \leq 0 \quad (4.6) \\
 U_{es} = 2\pi n^2 & \left[\frac{-2\beta e^{-\alpha z_0}}{\alpha^3(\alpha+\beta)} - \frac{\alpha^2 e^{2\beta z_0}}{2\beta^3(\alpha+\beta)^2} \left(e^{-2\beta\delta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_1}\right) + e^{-2\beta(\delta+\sigma)} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}\right) \right) \right. \\
 & \left. + \frac{5}{6\alpha^3} + \frac{1}{6\beta^3} + \frac{1}{2\alpha\beta(\alpha+\beta)} \right] \quad \text{si } z_0 > 0
 \end{aligned}$$

Par ailleurs, il convient de rajouter à U_s^{el} la contribution non-électrostatique U_B qui s'écrit d'après (4.5)

$$U_B = \tilde{\lambda} n \frac{e^{\beta/\alpha - 1}}{1 + \beta/\alpha} e^{-\beta d_1} \quad (4.7)$$

Tous les autres termes de U_s^{el} restent inchangés par rapport au cas de la surface nue.

Le dipole de surface s'écrit maintenant

$$g^m(\text{dip}) = 2\pi n \left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right] + 4\pi n \frac{\alpha e^{\beta z_0}}{\beta^2(\alpha + \beta)} \left(\frac{e^{-\beta\delta} - e^{-\beta(\delta + \sigma)}}{\epsilon_1} + \frac{e^{-\beta(\delta + \sigma)}}{\epsilon_2} - e^{-\beta\delta} \right) \quad (4.8)$$

d'où l'on tire $\delta\chi_s^m$ en soustrayant le dipole χ^m correspondant à la surface nue et donné par (2.22). (notons que les valeurs de α et de β vont elles-mêmes être modifiées par la présence de la solution).

Pour séparer les contributions des différents effets dans le calcul du profil électronique, nous allons successivement considérer le cas où le couplage avec la solution est représenté seulement par le terme électrostatique ($\tilde{\lambda}=0$) et celui où seule intervient la barrière de potentiel ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$, $\tilde{\lambda} \neq 0$). Par ailleurs, nous distinguerons les résultats de la minimisation avec $\alpha \neq \beta$ de ceux pour lesquels on impose $\alpha = \beta = \alpha_0$ (profil à un seul paramètre), notés respectivement $g^m(\text{dip})$, $\delta\chi^m$, et $g^m(\text{dip})_0$, (pour simplifier l'écriture, nous laisserons de côté à partir de maintenant l'indice s dans $\delta\chi_s^m$).

3.2 Effet du couplage électrostatique ($\epsilon_1=6$, $\epsilon_2=78$, $\tilde{\lambda}=0$)

Les résultats correspondant au cas $\delta=R_{cc}$ sont donnés dans le tableau suivant. α_0 , α , β sont en unités atomiques, $g^m(\text{dip})$, $g^m(\text{dip})_0$, $\delta\chi^m$ et $\delta\chi_0^m$ sont en volts. Les $\delta\chi^m$ et $\delta\chi_0^m$ sont obtenus par soustraction à partir des valeurs de χ^m et χ_0^m données dans le tableau 3 du deuxième chapitre.

métal	α_0	α	β	$g^m(\text{dip})_0$	$g^m(\text{dip})$	$-\delta\chi_0^m$	$-\delta\chi^m$
Hg	0.892	0.861	0.926	5.10	5.14	0.24	0.24
Cd	0.800	0.809	0.796	6.75	6.68	0.37	0.45
In	0.774	0.810	0.739	8.70	8.62	0.45	0.63
Zn	0.828	0.883	0.776	8.67	8.57	0.35	0.67
Pb	0.807	0.865	0.754	9.12	9.00	0.54	0.71
Ga	0.818	0.962	0.707	9.79	9.50	0.71	1.01
Al	0.761	0.978	0.613	13.00	12.45	0.91	1.47

Tableau 2

Nous constatons que la présence du film diélectrique a pour effet de diminuer la valeur du dipole de surface ($\delta\chi^m < 0$), ce qui est en accord avec les estimations de Trasatti^{56,64} ou de Bockris et Habib⁶³ ainsi qu'avec les mesures directes de variation du travail de sortie sur des électrodes solides.⁶⁷

L'ordre de grandeur de $\delta\chi^m$ est d'ailleurs tout à fait comparable à ce que prévoient ces auteurs.

Il convient toutefois de préciser un point qui peut être source de confusion. Le $\delta\chi^m$ (ou $\delta\chi_o^m$) que nous venons de calculer est bien celui que considèrent les électrochimistes et qui intervient dans l'expression (3.17) exprimant la différence de potentiel E aux bornes de la cellule.

Mais nous commettons un abus de langage en disant qu'il s'agit de la variation du dipole de surface du métal. L'expression (4.8) montre en effet qu'interviennent dans $g^m(\text{dip})$ des quantités caractéristiques du film diélectrique (ϵ_1, σ) et non pas seulement des quantités liées au métal.

En toute rigueur, le dipole de surface du métal n'est donné que par le premier terme de (4.8) c'est-à-dire $2\pi n \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right)$ (et la variation par rapport au cas de la surface nue est alors positive puisque le film diélectrique a pour effet d'élargir le profil des électrons, comme cela est prévisible). Ceci nous montre bien qu'il est difficile de séparer de manière formelle des contributions dues seulement au métal et des contributions dues seulement à la solution. La séparation des différents termes comme dans (3.13) a un caractère plus ou moins arbitraire même si l'interface est décrite à l'échelle microscopique. Dans la suite de ce chapitre, nous considérons que $g^m(\text{dip})$ est bien donné par la formule (4.8) dans son intégralité.

Le tableau 2 montre que les changements ne sont pas négligeables lorsqu'on permet à β une valeur différente de α . Dans le cas de la surface nue (tableau 3 du chapitre 2) cette variation pouvait être laissée de côté.

La présence du film diélectrique accentue en effet la caractère dissymétrique du profil électronique comme l'illustre la figure 2 où l'on a représenté pour le gallium les profils en l'absence et en présence du film.

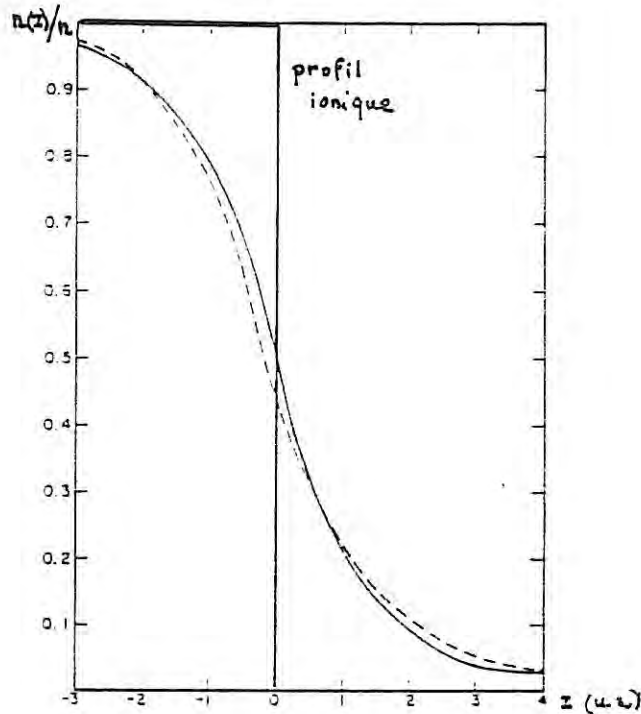


Figure 2

Profils de densité électronique pour le gallium en l'absence (—) et en présence du film diélectrique (---).

Il y a clairement un accroissement de la charge électronique dans la région du film. Pour le mercure, les deux profils sont plus proches et α est peu différent de β : le χ^m est principalement déterminé par le deuxième terme de $g^m(\text{dip})$ (eq. 4.8).

Avec le modèle que nous avons défini, on peut s'attendre à ce que χ^m soit en valeur absolue d'autant plus grand que le rayon cristallographique des ions métalliques est petit (ce qui diminue δ) et que la densité électro-

que est élevée : nous constatons en effet que $\delta\chi^m$ est nettement plus important pour le gallium que pour le mercure, l'indium occupant une position intermédiaire.

Le paramètre δ , comme on pouvait le pressentir, joue un rôle essentiel dans notre modèle comme l'illustre le tableau 3, où $\delta\chi_o^m$ correspondant au mercure est calculé pour différentes valeurs de δ

δ	α_o (u.a.)	$g^m(\text{dip})_o$ (v)	$-\delta\chi_o^m$ (v)
R_{cc}	0.892	5.10	0.24
$R_{cc/2}$	0.854	4.94	0.40
$R_{cc/4}$	0.798	4.94	0.40
0	0.700	5.15	0.19

Tableau 3

Bien que $\delta\chi_o^m$ puisse varier dans un rapport 2, le résultat essentiel demeure : c'est une quantité négative, de l'ordre de quelques dixièmes de volts.

ϵ_1 est également un paramètre important. Il nous semble néanmoins logique dans le cadre de ce premier modèle de conserver pour décrire le solvant les valeurs rencontrées habituellement dans les modèles de couche interne, et de ne faire varier que les paramètres liés directement à l'interaction électron-molécules. Nous verrons dans le chapitre suivant comme une approche nouvelle de la solution permet de s'affranchir complètement de la notion (très discutable) de constante diélectrique locale au voisinage de l'électrode.

Par ailleurs, la largeur σ de la monocouche de solvant et la

constante diélectrique ϵ_2 de la couche diffuse ont une influence tout-à-fait négligeable sur nos résultats car seule une quantité infime d'électrons parvient de l'autre côté de la couche interne. Ainsi pour le mercure, la concentration en électron en $\delta+\sigma$ est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} n$.

La quantité de charge électronique qui passe dans le film diélectrique n'est toutefois pas négligeable. Un calcul d'électrostatique élémentaire nous montre que le champ électrique au centre du film est égal à celui que créerait une charge positive sur l'électrode (en $z=0$)

$$\delta q = \frac{\alpha n}{\beta(\alpha+\beta)} e \left[\beta/\alpha - 1 - \beta \frac{\delta+\sigma}{2} \right] \quad (4.9)$$

soit environ $0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour le mercure et $2.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour le gallium.

Nous reviendrons plus loin sur cet effet. Mais remarquons tout de suite qu'il tend à favoriser au point de charge nulle une orientation des molécules d'eau avec leur oxygène dirigé vers le métal. Ce point semble aujourd'hui admis par la plupart des électrochimistes. Les valeurs numériques de δq montrent également que cet effet est beaucoup plus important pour le gallium que pour le mercure, comme le suggèrent aussi les résultats expérimentaux.⁴

Pour terminer, il nous faut nous attarder quelque peu sur le cas du mercure. Nous avons vu en effet dans la première partie que l'incertitude dans le choix des paramètres du pseudopotentiel était particulièrement importante pour ce métal. Le travail de sortie obtenu théoriquement n'était d'ailleurs pas satisfaisant. Le tableau 4 du chapitre 2 a montré que des modifications des paramètres du pseudopotentiel dans un domaine raisonnable pouvaient entraîner une variation significative de χ^{III} . Il convient donc de reprendre ces calculs en présence du film. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

R_M	$-A_0$	α	β	$g^m(\text{dip})$	$-\delta\chi^m$
2.6	0.97	0.861	0.926	5.14	0.24
2.6	0.95	0.841	0.905	5.37	0.24
2.6	1.00	0.893	0.959	4.80	0.21
2.5	0.97	0.843	0.906	5.34	0.25
2.7	0.97	0.884	0.950	4.89	0.21
3	0.97	1.002	1.047	3.95	0.15

Tableau 4

Nous constatons que $\delta\chi^m$ est beaucoup moins sensible que χ^m (et même Φ) au choix du pseudopotentiel.

On peut espérer que ce constat a une portée plus générale concernant la validité des résultats que nous pourrions obtenir pour l'interface électrochimique dans le cadre de notre modèle. Il montre en effet que la modification des propriétés superficielles du métal due à la présence de la solution n'est sans doute pas très sensible au traitement des interactions entre les particules du métal, aussi bien entre les électrons (problème du choix de la fonctionnelle pour décrire le gaz d'électrons), qu'entre les ions et les électrons (choix du pseudopotentiel).

Les paramètres les plus importants sont ceux qui déterminent l'interaction entre le gaz d'électrons et les molécules de solvant : δ , ϵ_1 et $\tilde{\beta}$.

3.3 Effet du couplage non-électrostatique

Nous étudions maintenant le cas où la modification du profil électronique n'est déterminée que par la répulsion d'origine quantique due aux orbitales électroniques des molécules de solvant (on fait $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$, $\tilde{\lambda} \neq 0$ dans

l'expression de l'énergie de surface). La chute de potentiel $g^m(\text{dip})$ reste toutefois déterminée par l'expression (4.8).

Les résultats correspondant à $\delta = R_{cc}$ et $\alpha \neq \beta$ sont donnés dans le tableau suivant pour différentes valeurs de $\tilde{\lambda}$.

Métal	$\tilde{\lambda} = 0.15$				$\tilde{\lambda} = 0.3$				$\tilde{\lambda} = 0.6$			
	α	β	$g^m(\text{dip})$	$-\delta\chi^m$	α	β	$g^m(\text{dip})$	$-\delta\chi^m$	α	β	$g^m(\text{dip})$	$-\delta\chi^m$
Hg	0.816	1.045	5.03	0.34	0.795	1.118	4.99	0.38	0.771	1.233	4.94	0.43
Cd	0.732	0.953	6.61	0.52	0.708	1.049	6.55	0.58	0.680	1.205	6.53	0.60
In	0.727	0.913	8.36	0.89	0.700	1.011	8.30	0.95	0.669	1.186	8.27	0.98
Zn	0.792	0.954	8.26	0.99	0.764	1.045	8.21	1.04	0.729	1.210	8.18	1.07
Pb	0.772	0.935	8.67	1.04	0.744	1.026	8.62	1.09	0.710	1.195	8.58	1.13
Ga	0.805	0.967	8.94	1.57	0.772	1.078	8.92	1.59	0.732	1.289	8.96	1.15
Al	0.765	0.914	11.40	2.52	0.732	1.023	11.41	2.51	0.682	1.262	11.71	2.21

Tableau 5 :

Dipole de surface (en volts) pour différentes valeurs de $\tilde{\lambda}$ ($\alpha \neq \beta$).

Comme l'on pouvait s'y attendre, l'effet de la barrière est de repousser les électrons à l'intérieur du métal, ce qui produit un potentiel de surface plus petit que pour la surface nue et en conséquence un $\delta\chi^m$ négatif. Mais contrairement au cas du couplage électrostatique seul, les deux termes de (4.8) contribuent à diminuer la chute de potentiel et les $\delta\chi^m$ du tableau 5 sont plus importants que ceux du tableau 2.

Nous constatons toutefois que $\delta\chi^m$ est très peu sensible à la valeur de $\tilde{\lambda}$ dans le domaine de variation raisonnable que nous avons choisi, ce qui est un résultat assez inattendu. Dans la suite, nous utiliserons la valeur moyenne $\tilde{\lambda} = 0.3$ qui correspond à une intensité $\tilde{\beta} = 10.7$ u.a. pour le pseudo-potentiel électron-molécule.

Les résultats du tableau 5 nous montrent également que la présence de la barrière rend le profil électronique nettement dissymétrique et l'on obtiendrait des résultats assez différents pour $\delta\chi^m$ en prenant $\alpha = \beta$. Cela est illustré dans le tableau suivant dans le cas du mercure et du gallium.

	$\tilde{\lambda} = 0.15$	$\tilde{\lambda} = 0.3$	$\tilde{\lambda} = 0.6$
Hg	0.48	0.70	0.98
Ga	1.99	2.33	2.97

Tableau 6

Variation du dipole de surface $-\delta\chi_o^m$ (en volts) avec $\alpha = \beta$.

D'une manière générale, comme dans le cas du couplage électrostatique, l'effet est plus important pour le gallium que pour le mercure.

3.4 Superposition des deux types de couplage ($\epsilon_1=6$, $\epsilon_2=78$, $\tilde{\lambda} \neq 0$)

Nous examinerons simplement les résultats concernant le mercure et le gallium. Dans le tableau suivant, les calculs ont été effectués avec $\tilde{\lambda} = 0.3$ et $\delta = R_{cc}$

métal	α_o	α	β	$-\delta\chi_o^m$	$-\delta\chi^m$
Hg	0.931	0.800	1.099	0.63	0.37
Ga	0.865	0.814	0.929	1.64	1.47

Tableau 7

Le film et la barrière ont des effets opposés sur le profil électronique. Nous constatons néanmoins que celui-ci est peu différent du profil donné dans le tableau 5 et il semble donc que le couplage non-électrostatique soit l'effet déterminant.

Les résultats sont évidemment sensibles aux valeurs choisies pour les paramètres δ et $\tilde{\lambda}$. Mais ce qui nous paraît être le plus important, c'est qu'un choix raisonnable des paramètres, tel que $\delta = R_{cc}$ et $\tilde{\lambda} = 0.3$, permet d'obtenir un $\delta\chi^m$ négatif tout à fait comparable au $\delta\chi^m$ que l'on peut déduire de l'expérience.

4. CONTRIBUTION DU METAL A LA CAPACITE DE DOUBLE-COUCHE AU POTENTIEL DE CHARGE NULLE. ⁷⁶

4.1 Expressions de la chute de potentiel et des capacités $C^m(\text{dip})$ et $C(\text{ion})$

Nous allons considérer maintenant les variations de $\delta\chi^m$ avec la charge de l'électrode pour en déduire la contribution du métal à la capacité : $C^m(\text{dip}) = \left[\frac{\partial \delta\chi^m}{\partial q_m} \right]^{-1}$

Pour les raisons indiquées plus haut, nous nous limiterons à l'étude au voisinage du point de charge nulle (q_m petit).

Le profil électronique est toujours décrit par (2.20) mais les coefficients A, B et z_0 valent maintenant

$$A = \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-\alpha z_0} \quad B = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{\beta z_0} \quad z_0 = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} - \frac{q_m}{n} \quad (4.10)$$

L'expression de z_0 étant déterminée par la condition d'électroneutralité globale.

Dans l'expression de l'énergie de surface électronique U_s^{el} , les termes d'énergie cinétique, d'échange et corrélation, et d'inhomogénéité ne dépendent que de la forme du profil électronique (c'est-à-dire de α et de β) et leurs expressions restent donc inchangées lorsque z_0 est décalé de $\frac{q_m}{n}$. Il n'est pas de même pour U_{es} et U_{ps} qui s'écrivent maintenant :

$$(4.11 a) \quad U_{es} = 2\pi n^2 \left[\frac{-2\alpha}{\beta^3(\alpha+\beta)} e^{\beta z_0} - \frac{\alpha^2 e^{2\beta z_0}}{2\beta^3(\alpha+\beta)^2} \left(e^{-2\beta\delta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_1}\right) + e^{-2\beta(\delta+\sigma)} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}\right) \right) + \frac{1}{6\alpha^3} \right. \\ \left. + \frac{5}{6\beta^3} + \frac{1}{2\alpha\beta(\alpha+\beta)} + \frac{1}{3} \left(\frac{q_m}{n}\right)^3 + \left(\frac{q_m}{n}\right)^2 \left(\delta + \frac{\sigma}{\epsilon_1}\right) - 2 \left(\frac{q_m}{n}\right) \frac{\alpha e^{\beta z_0}}{\beta^2(\alpha+\beta)} \left(e^{-\beta\delta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_1}\right) + \frac{e^{-\beta(\delta+\sigma)}}{\epsilon_1} \right) \right]$$

pour $z_0 \leq 0$

$$(4.11 b) \quad U_{es} = 2\pi n^2 \left[\frac{-2\beta}{\alpha^3(\alpha+\beta)} e^{-\alpha z_0} - \frac{\alpha^2 e^{2\beta z_0}}{2\beta^3(\alpha+\beta)^2} \left(e^{-2\beta\delta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_1}\right) + e^{-2\beta(\delta+\sigma)} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}\right) \right) + \frac{5}{6\alpha^3} + \frac{1}{6\beta^3} \right. \\ \left. + \frac{q_m}{n} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2}\right) + \frac{1}{2\alpha\beta(\alpha+\beta)} + \frac{2}{3} \left(\frac{q_m}{n}\right)^3 + \left(\frac{q_m}{n}\right)^2 \left(\delta + \frac{\sigma}{\epsilon_1}\right) - 2 \frac{q_m}{n} \frac{\alpha e^{\beta z_0}}{\beta^2(\alpha+\beta)} \left(e^{-\beta\delta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_1}\right) + \frac{e^{-\beta(\delta+\sigma)}}{\epsilon_1} \right) \right]$$

pour $z_0 > 0$

et

$$(4.12 a) \quad U_{ps} = 2\pi n^2 \left[\frac{2\alpha e^{\beta z_0}}{\beta^3(\alpha+\beta)} - \frac{\beta e^{-\alpha z_0 - \alpha R_M}}{\alpha^3(\alpha+\beta)} \left(1 + \frac{A_0 R_M}{z} + \frac{A_0}{\alpha z}\right) - \frac{A_0 R_M^4}{8z} - \frac{R_M^3}{6} \right. \\ \left. - \frac{\alpha e^{\beta z_0 - \beta R_M}}{\beta^3(\alpha+\beta)} \left(1 + \frac{A_0 R_M}{z} + \frac{A_0}{\beta z}\right) + \frac{1}{3\alpha^3} - \frac{1}{3\beta^3} + \frac{1}{6} \left(\frac{q_m}{n}\right)^3 + \frac{1}{2} \frac{q_m}{n} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2}\right) \right. \\ \left. - \frac{q_m}{n} \left(\frac{A_0 R_M^3}{3z} + \frac{R_M^2}{2} - \frac{A_0 \beta}{z \alpha^3(\alpha+\beta)} + \frac{A_0 \alpha}{z \beta^3(\alpha+\beta)} \right) - \left(\frac{A_0 R_M^2}{4z} + \frac{R_M}{2} \right) \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} + \left(\frac{q_m}{n}\right)^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{A_0}{8z} \left(\frac{3}{\alpha^4} + \frac{3}{\beta^4} + \frac{2}{\alpha^2 \beta^2} \right) + \frac{A_0 q_m}{z n} \left(\frac{1}{24} \left(\frac{q_m}{n}\right)^3 + \frac{q_m}{4n} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2}\right) - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta}\right)^3 - \frac{1}{\alpha\beta} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta}\right) \right) \right]$$

pour $z_0 \leq 0$

$$(4.12 b) \quad U_{ps} = 2\pi n^2 \left[\frac{2\beta e^{-\alpha z_0}}{\alpha^3(\alpha+\beta)} - \frac{\beta e^{-\alpha z_0 - \alpha R_M}}{\alpha^3(\alpha+\beta)} \left(1 + \frac{A_0 R_M}{z} + \frac{A_0}{\alpha z}\right) - \frac{A_0 R_M^4}{8z} - \frac{R_M^3}{6} \right. \\ \left. - \frac{\alpha e^{\beta z_0 - \beta R_M}}{\beta^3(\alpha+\beta)} \left(1 + \frac{A_0 R_M}{z} + \frac{A_0}{\beta z}\right) + \frac{1}{3\beta^3} - \frac{1}{3\alpha^3} - \frac{1}{6} \left(\frac{q_m}{n}\right)^3 - \frac{1}{2} \frac{q_m}{n} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2}\right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{q_m}{n} \left(\frac{A_o R_M^3}{3z} + \frac{R_M^2}{2} - \frac{A_o \beta}{z \alpha^3 (\alpha + \beta)} + \frac{A_o \alpha}{z \beta^3 (\alpha + \beta)} \right) - \left(\frac{A_o R_M^2}{4z} + \frac{R_M}{2} \right) \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} + \left(\frac{q_m}{n} \right)^2 \right) \\
& + \frac{A_o}{8z} \left(\frac{3}{\alpha^4} + \frac{3}{\beta^4} + \frac{2}{\alpha^2 \beta^2} \right) + \frac{A_o q_m}{z n} \left(\frac{1}{24} \left(\frac{q_m}{n} \right)^3 + \frac{q_m}{4n} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \right)^3 - \frac{1}{\alpha \beta} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \right) \right) \Big]
\end{aligned}$$

L'expression (4.7) de U_B reste bien sûr inchangée.

Les paramètres α et β sont déterminés comme précédemment par minimisation de U_s^{el} .

En intégrant l'équation de Poisson nous trouvons la chute de potentiel dans l'interface (il ne s'agit pas de la chute de potentiel totale car nous n'avons pas tenu compte jusqu'à présent des dipôles permanents portés par les molécules : il manque donc $g^s(\text{dip})$).

$$\Delta_s^m \varphi_1 = 4\pi q_m \left(\frac{q_m}{n} + \delta + \frac{\sigma}{\epsilon_1} \right) + g^m(\text{dip}) \quad (4.13)$$

où $g^m(\text{dip})$ est donné par (4.8).

Le premier terme de (4.13) s'annule avec la charge de l'électrode : on peut l'assimiler au $g_s^m(\text{ion})$ défini usuellement par les électrochimistes et lié aux charges libres présentes dans l'interface.

$$g_s^m(\text{ion}) = 4\pi q_m \left(\frac{q_m}{2n} + \delta + \frac{\sigma}{\epsilon_1} \right) \quad (4.14)$$

Le deuxième terme $g^m(\text{dip})$ s'annule quand α et β deviennent infinis, c'est-à-dire quand le profil électronique est un profil échelon identique au profil ionique. Toutefois, comme nous l'avons déjà indiqué, $g^m(\text{dip})$ ne peut être assimilé en toute rigueur au dipôle de surface du métal. Notre modèle de l'interface permet néanmoins de préciser la signification des différentes composantes de la chute de potentiel dans l'interface, définies par la relation (3.13).

Les relations (4.13) et (4.14) permettent de calculer les capacités $C(\text{ion})$ et $C^m(\text{dip})$:

$$C(\text{ion})^{-1} = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon_r} + 4\pi \left(\delta + q_m \frac{\partial \delta}{\partial q_m} \right) + 4\pi \frac{q_m}{n} \quad (4.15)$$

$C^m(\text{dip}) = \frac{\partial g^m(\text{dip})}{\partial q_m}$ étant déterminé par différentiation numérique au voisinage de $q_m = 0$.

Le premier terme de (4.15) n'est autre que K_{ion}^{-1} , l'inverse de la capacité de la monocouche d'eau, à orientation fixée des dipôles permanents. Ce terme est présent dans la plupart des modèles de la couche interne (voir chapitre 3). Avec les paramètres que nous avons choisis pour décrire le solvant K_{ion} vaut $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Le deuxième terme provient de la zone de permittivité 1 située entre le centre des derniers ions du métal et la couche de solvant : il tend à diminuer la valeur de $C(\text{ion})$. Ce terme n'a pas d'équivalent dans la théorie classique. Bien plus, comme il dépend de la nature du métal et peut varier avec la charge comme nous le verrons dans la suite, il contredit l'hypothèse sur $g_s^m(\text{ion})$ faite entre autres par Trasatti⁴ (Chapitre 3, §6.2). Cette contradiction peut être levée en rangeant ce terme dans $g^m(\text{dip})$. Mais alors il devient difficile de supposer qu'aux charges fortement négatives $\delta\chi_s^m$ soit indépendant de la nature du métal.

Le dernier terme, proportionnel à q_m , est relié au décalage $\frac{q_m}{n}$ dans le profil électronique introduit par la condition d'électroneutralité globale (Eq. 4.10). Ce décalage est très faible (de l'ordre de 0.07 \AA pour le mercure lorsque $q_m = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et peut être négligé au voisinage du point de charge nulle. Notons néanmoins qu'il dépend lui aussi du métal par l'intermédiaire de la densité électronique.

Considérons maintenant les résultats obtenus en décrivant successivement le couplage métal-solution par le terme électrostatique, la barrière de potentiel et la superposition des deux types d'interaction.

4.2 Résultats

Nous allons dans un premier temps nous limiter aux cas du mercure et du gallium, ces deux métaux étant ceux pour lesquels les données expérimentales sont les plus nombreuses.

Dans les tableaux 8 et 9 sont données les valeurs de $C^m(\text{dip})$ et $C^* = [1/C(\text{ion}) + 1/C^m(\text{dip})]^{-1}$, calculées en prenant un profil électronique à 1 paramètre ($\alpha = \beta$) ou à 2 paramètres ($\alpha \neq \beta$). Dans les deux cas, les calculs ont été effectués avec $\delta = R_{cc}$. On a alors $C(\text{ion}) = 5.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour Hg et $C(\text{ion}) = 7.9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour Ga.

	$\tilde{\lambda} = 0 \begin{cases} \epsilon_1 = 6 \\ \epsilon_2 = 78 \end{cases}$		$\tilde{\lambda} = 0.3 \begin{cases} \epsilon_1 = 1 \\ \epsilon_2 = 1 \end{cases}$		$\tilde{\lambda} = 0.3 \begin{cases} \epsilon_1 = 6 \\ \epsilon_2 = 78 \end{cases}$	
	$-C^m(\text{dip})$	C^*	$-C^m(\text{dip})$	C^*	$-C^m(\text{dip})$	C^*
$\alpha = \beta$	8.6	14.8	8.3	16.2	10	12
$\alpha \neq \beta$	10.4	11.6	10.2	11.9	12.2	9.9

Tableau 8

Capacités (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) calculées pour l'électrode de mercure.

	$\tilde{\lambda} = 0 \begin{cases} \epsilon_1 = 6 \\ \epsilon_2 = 78 \end{cases}$		$\tilde{\lambda} = 0.3 \begin{cases} \epsilon_1 = 1 \\ \epsilon_2 = 1 \end{cases}$		$\tilde{\lambda} = 0.3 \begin{cases} \epsilon_1 = 6 \\ \epsilon_2 = 78 \end{cases}$	
	$-C^m(\text{dip})$	C^*	$-C^m(\text{dip})$	C^*	$-C^m(\text{dip})$	C^*
$\alpha = \beta$	11	28.4	8.8	77.2	12.1	22.6
$\alpha \neq \beta$	13	20.4	11.6	24.8	15.8	15.9

Tableau 9

Capacités (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) calculées pour l'électrode de gallium.

Nous voyons que $C^m(\text{dip})$ apporte une contribution négative à la capacité de l'interface. Cela ne doit pas être choquant car seule la capacité totale de l'interface doit être une quantité positive.

Il est intéressant de comparer $C^m(\text{dip})$ à la capacité que l'on aurait pour l'interface métal/vide, c'est-à-dire si l'on négligeait tout couplage entre le métal et la solution.

Pour un profil électronique à 1 paramètre ($\alpha = \beta$) on aurait alors simplement

$$C_{nu}^m(\text{dip}) = \frac{1}{4\pi n} \frac{\partial(\frac{1}{\alpha_0^2})}{\partial q_m} \quad (4.16)$$

avec :

$$\left[-\frac{q}{\alpha_0^3} n \frac{\partial \alpha_0}{\partial q_m} \right]^{-1} = \frac{\alpha_0^3}{4\pi n} \left\{ 1.6423 n^{2/3} - 0.25037 n^{1/3} - 0.006584 + \frac{\pi n}{\alpha_0^2} \left[-15 + 6\alpha_0 R_M \left(1 + \frac{A_0 R_M}{z} \right) - 20 \frac{A_0}{\alpha_0 z} + e^{-\alpha R_M} \left[\left(1 + \frac{A_0 R_M}{z} \right) (12 + 6\alpha_0 R_M + \alpha_0^2 R_M^2) + \frac{A_0}{z\alpha_0} (20 + 8\alpha_0 R_M + \alpha_0^2 R_M^2) \right] \right] \right\}$$

où les valeurs de α_0 sont données dans le tableau 1 du chapitre 2 (respectivement $\alpha_0 = 0.901$ u.a. pour Hg et $\alpha_0 = 0.862$ u.a. pour Ga).

On trouverait alors une capacité de $-6.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour l'interface mercure/vide et de $-5.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour l'interface gallium/vide. La comparaison avec les résultats des tableaux 8 et 9 nous montre donc que la valeur de $C^m(\text{dip})$ est en bonne partie déterminée par le comportement de l'interface métal/vide, le couplage avec la solution n'étant cependant pas négligeable.

Le signe négatif de cette capacité provient du fait que les électrons dans notre modèle peuvent pénétrer à l'intérieur de la solution, une charge positive dans la solution les attirant hors du métal, une charge

négative au contraire les repoussant à l'intérieur. C'est là une différence fondamentale avec le modèle dans lequel la solution représente un mur infranchissable pour les électrons du métal : dans ce cas, suivant le signe de la charge, il y a bien excès ou défaut d'électrons au voisinage de la surface, mais seulement à l'intérieur du métal et la capacité correspondante est positive. Nous avons vu d'ailleurs dans l'introduction de ce chapitre qu'elle est trop petite ($\sim 17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ avec le modèle de Thomas-Fermi linéarisé) d'où le paradoxe de Rice.

Dans notre modèle au contraire, le signe négatif de $C^{\text{m}}(\text{dip})$ réduit la contribution du métal et la capacité correspondante est plus grande que la capacité totale mesurée, comme cela est souhaitable.

La capacité C^* résulte d'une compensation partielle entre $C^{\text{m}}(\text{dip})$ et $C(\text{ion})$, ce qui peut conduire dans certains cas à une grande indétermination (ainsi dans le tableau 9 lorsque $\tilde{\lambda} = 0.3$ et $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$). D'une manière générale toutefois, les résultats obtenus avec des profils à 1 ou 2 paramètres restent qualitativement les mêmes et C^* est une quantité positive.

Remarquons par ailleurs que les deux types de couplage métal/solution donnent des résultats comparables si $\alpha \neq \beta$ et dans la suite nous considérerons en général que ces deux effets se superposent.

Dans la description classique de la double couche C^* se réduit à K_{ion} , capacité indépendante de la nature du métal : avec les valeurs que nous avons choisies pour ε_1 et σ , K_{ion} vaut ici $17.7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Partant de cette valeur commune, nous voyons donc que le rôle du métal conduit à des valeurs de C^* qui d'une part dépendent de la nature du métal et d'autre part restent de l'ordre de grandeur de K_{ion} . C'est là l'un des principaux résultats de ce travail.

Les résultats indiqués dans les tableaux 8 et 9 ne sont pas exploitables directement. Pour pouvoir nous comparer à l'expérience il nous faut

en effet tenir compte de la capacité $C^S(\text{dip})$ liée à l'orientation des molécules de solvant de la couche interne. Notre modèle n'est nullement contradictoire avec l'existence de cette capacité, mais son calcul a été laissé de côté jusqu'à présent, dans la mesure où notre objectif est avant tout de mettre en évidence la contribution du métal.

D'après (4.1) la capacité totale de l'interface est donnée par

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^*} - \frac{1}{C^S(\text{dip})} \quad (4.17)$$

Une telle relation suppose néanmoins qu'il n'y ait pas de couplage entre C^* et $C^S(\text{dip})$, c'est-à-dire que notre calcul de la capacité $C^m(\text{dip})$ ne dépende pas de l'orientation des molécules de solvant et que réciproquement cette orientation ne soit pas trop sensible aux variations du profil électronique. Il s'agit là d'une hypothèse importante et nous verrons plus loin ce qu'il est possible d'en dire.

Nous nous contenterons pour l'instant d'utiliser la même valeur de $C^S(\text{dip})$ pour tous les métaux, son ordre de grandeur étant fourni par les modèles usuels de la couche interne tels que ceux de Parsons³⁹, de Damaskin⁴⁰ ou de Fawcett⁴¹.

Une valeur typique pour les solutions aqueuses est $25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (le modèle de Parsons³⁹ fournit par exemple $C^S(\text{dip}) = 32 \mu\text{F}/\text{cm}^2$).

Le tableau 10 nous montre les résultats obtenus à partir de (4.17) pour différents choix de $C^S(\text{dip})$. Dans tous les cas $\epsilon_1 = 6$ et $\epsilon_2 = 78$. A titre de comparaison, rappelons que les valeurs expérimentales des capacités sont $C_{\text{exp}} \simeq 28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour l'électrode de mercure et $C_{\text{exp}} \simeq 135 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour celle de gallium.

	$C^S(\text{dip})$	25	30	35	40	50
Hg	$\tilde{\lambda} = 0$	21.5	18.8	17.3	16.3	15.
	$\tilde{\lambda} = 0.3$	16.3	14.7	13.8	13.1	12.3
Ga	$\tilde{\lambda} = 0$	110.9	63.8	48.9	41.6	34.4
	$\tilde{\lambda} = 0.3$	43.5	33.7	29.	26.3	23.3

Tableau 10

Capacité totale de l'interface (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) pour différents choix de $C^S(\text{dip})$ ($\epsilon_1 = 6$, $\epsilon_2 = 78$, $\alpha \neq \beta$)

Il y a certes des variations importantes de C suivant la valeur de $C^S(\text{dip})$. Cela est dû au fait que les capacités sont en série et que C^* et $C^S(\text{dip})$ peuvent avoir des valeurs assez proches. Cela nous montre d'ailleurs que la capacité totale est une grandeur fort difficile à calculer et que nous devons être satisfaits si les ordres de grandeur et le sens de variation avec la nature du métal sont respectés.

De ce point de vue, il est remarquable de constater dans le tableau 10 que dans tous les cas la capacité calculée pour le mercure est beaucoup plus petite que celle correspondant au gallium, en accord avec les observations expérimentales.

Quand le film et la barrière sont utilisés simultanément ($\tilde{\lambda} = 0.3$, $\epsilon_1 = 6$, $\epsilon_2 = 78$) cette conclusion n'est pas modifiée.

Comme dans la détermination de $\delta\chi^m$, δ est un paramètre très sensible dans le calcul de C^* . Cela est illustré par le tableau 11 où sont données

dans le cas du mercure les valeurs de C^* pour différents choix de δ et de $\tilde{\lambda}$.

$\tilde{\lambda} \backslash \delta$	R_{cc}	$R_{cc}/2$	$R_{cc}/4$
0	11.6	18.4	25.8
0.3	9.9	16.1	26.6
0.6	9.6	17.6	64.6

Tableau 11

Capacité C^* (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) pour l'électrode de mercure.

Le choix de δ est plus sensible que celui de $\tilde{\lambda}$ parce que la barrière se trouve plus éloignée que le film de la surface du métal, et donc dans une région où la densité électronique qui décroît exponentiellement est beaucoup plus petite. C'est évidemment lorsque δ est très petit (par exemple $R_{cc}/4$) que le choix de $\tilde{\lambda}$ devient critique.

Mais il ne faut pas oublier non plus que nous avons placé la barrière au centre du film diélectrique faute de pouvoir disposer d'un modèle plus élaboré décrivant l'influence de l'orientation des molécules de solvant sur la hauteur et la position de la barrière de potentiel.

Examinons maintenant les capacités obtenues⁷⁸ pour un ensemble de métaux étudiés par les électrochimistes. Dans le tableau suivant, les calculs ont été effectués avec $\epsilon_1 = 6$, $\epsilon_2 = 78$, $\tilde{\lambda} = 0$, $\delta = R_{cc}$ et $C^S(\text{dip}) = 25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

métal	C^*	$C_{cal.}$	$C_{exp.}$
Hg	11	21	28
Cd	13	26	52
Pb	15	40	40
Zn	17	50	100
In*	17	50	60
Ga	21	111	135

Tableau 12

Comparaison entre les capacités calculées et expérimentales (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) pour différents métaux. (* pour In, C_{exp} est la capacité mesurée pour les alliages indium-gallium).

Pour le mercure, l'indium et le gallium, c'est-à-dire les trois métaux pour lesquels les résultats expérimentaux ont été obtenus des conditions similaires (électrodes liquides), nous voyons que les capacités calculées sont tout à fait comparables aux capacités expérimentales et surtout que l'ordre $C(\text{Hg}) < C(\text{In}) < C(\text{Ga})$ est respecté. Ce résultat est obtenu sans ajuster aucun paramètre du modèle.

Pour les autres métaux (Cd, Pb, Zn) les résultats expérimentaux correspondent à des électrodes solides et la comparaison à l'expérience est donc plus discutable.

Etudions pour terminer le problème que nous avons écarté jusqu'à présent de la variation de la capacité avec la charge. La principale difficulté du calcul tient au fait que certains paramètres du modèle, en particulier δ et $\tilde{\lambda}$, peuvent dépendre également de q_m suivant une loi de variation que nous ignorons. Ainsi on peut penser que l'extension plus ou moins grande du nuage

des électrons de conduction dans l'interface favorise ou au contraire gêne l'établissement de liaisons entre les molécules de solvant et les ions métalliques⁷⁹.

A titre d'illustration, supposons que δ varie linéairement avec la charge suivant la relation $\delta = R_{cc} - kq_m$ où k est un coefficient positif⁸⁰. Le tableau 13 nous indique dans le cas du mercure comment varie alors la capacité C^* avec la charge, suivant que $k = 0$ ou $k = R_{cc}/80$. Cette dernière valeur correspond à une variation de δ de l'ordre de 20% pour une charge $q_m = \pm 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Les calculs sont effectués avec $\alpha \neq \beta$, $\tilde{\lambda} = 0.3$, $\epsilon_1 = 6$, $\epsilon_2 = 78$.

$q_m (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	-14	-10	-6	-3	-1	0	1	3	6	10	14
$k=0$	13.3	12.2	11.2	10.5	10.1	9.9	9.7	9.3	8.8	8.2	7.6
$k=R_{cc}/80$	11.4	10.7	10.5	10.4	10.4	10.4	10.5	10.5	10.7	11	11.3

Tableau 13

Variations de C^* (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) avec la charge q_m pour l'électrode de mercure.

Nous voyons que l'effet de la variation de δ avec q_m peut être relativement important, en particulier aux charges positives, pour lesquelles δ devient petit. La capacité C^* reste pratiquement constante lorsque $k = R_{cc}/80$ alors qu'elle varie de près de 100% lorsque l'on suppose δ indépendant de la charge.

Dans un travail récent, Schmickler⁸¹ a proposé un modèle de l'interface très similaire au nôtre, dans lequel le métal est simplement un jellium (pas de pseudopotentiel électron - ion) et la monocouche de solvant est

décrite par un réseau hexagonal de dipôles ponctuels, avec trois états d'orientation permis. Les courbes $C = f(q_m)$ sont alors calculées pour des charges $|q_m| \leq 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et pour différentes densités électroniques. Elles présentent un maximum dont l'origine est la saturation diélectrique du réseau dipolaire pour une charge q_m très proche de zéro. Une variation importante est observée avec la densité électronique. Mais dans ce modèle, le métal n'est caractérisé que par la densité électronique puisque la distance entre le jellium et la monocouche est gardée constante. Schmickler suppose également que cette distance ne varie pas avec la charge.

Nos résultats montrent au contraire une sensibilité très grande à la valeur de δ et les progrès futurs dans le calcul de la capacité devraient intégrer une détermination de cette distance. Il nous semble donc prématuré pour l'instant d'étudier la variation de la capacité avec la charge portée par l'électrode.

5. COUPLAGE ENTRE LE METAL ET L'ORIENTATION DES MOLECULES ⁸⁰

Dans ce qui précède, nous avons été amenés à négliger le couplage qui pouvait exister entre $C^m(\text{dip})$ et $C^s(\text{dip})$ et donc à laisser de côté l'effet réciproque entre l'orientation des molécules de solvant au voisinage de l'interface et l'extension du profil électronique dans la couche de solvant.

Pour prendre en compte un tel effet, on ne peut plus se contenter de décrire la monocouche par un film diélectrique avec une barrière de potentiel, il nous faut adopter un modèle moléculaire, du type de ceux développés par les électrochimistes à partir des idées de Watts-Tobin¹² (voir chapitre 3). Comme nous recherchons avant tout des ordres de grandeur, nous choisirons arbitrairement l'un de ces modèles, celui de Parsons³⁹ qui présente l'intérêt d'être très maniable analytiquement.

Dans ce modèle les molécules de solvant de la monocouche sont décrites comme des dipôles ponctuels plongés dans un continuum diélectrique de constante ϵ_1 . Deux espèces distinctes coexistent, caractérisées par des moments dipolaires différents, l'une correspondant à des molécules libres de moment μ , l'autre à des petits agrégats de moment effectif μ_c . Les seules orientations permises sont les orientations perpendiculaires à l'interface, dans les deux directions opposées. Les monomères et les agrégats se réorientent librement sous l'influence du champ électrique mais sont caractérisés par des énergies d'interaction différentes avec le métal et avec le solvant homogène. L'équilibre entre les différentes espèces est déterminé par une distribution de Boltzmann.

La chute de potentiel due à l'orientation des dipôles permanents est alors :

$$g^s(\text{dip}) = \frac{\mu}{\epsilon_1} (\rho N_{c,+} - \rho N_{c,-} + N_+ - N_-) \quad (4.18)$$

où $\rho = \mu_c/\mu$ et $N_{c,+}$, $N_{c,-}$, N_+ , N_- sont les nombres de molécules respectivement dans les 2 états possibles et les 2 orientations permises (compte-tenu de (3.13) notre $g^s(\text{dip})$ a un signe opposé à celui de Parsons³⁹).

Pour une charge q_m on a :

$$\begin{cases} N_{c,+} = N e^{\rho s} / D \\ N_{c,-} = N e^{-\rho s} / D \\ N_+ = N A_+ e^{\rho s} / D \\ N_- = N A_- e^{-\rho s} / D \end{cases} \quad (4.19)$$

où $s = \frac{\mu q_m}{\epsilon_1 kT}$ et $D = e^{\rho s} + e^{-\rho s} + A_+ e^s + A_- e^{-s}$

N est le nombre total de molécules par unité de surface ($N = 1.2 \times 10^{19}$ molécules m^{-2}). A_+ et A_- sont liés aux différentes énergies d'interaction avec le métal et le reste du solvant. ρ , A_+ et A_- sont considérés comme des paramètres libres que l'on ajuste de manière à reproduire les principales caractéristiques des courbes expérimentales de capacité de couche interne en fonction de la charge. Ainsi pour l'interface électrode de mercure/solution aqueuse de NaF un accord satisfaisant est obtenu par Parsons en prenant $\rho = 0.28$, $A_+ = 10^{-2}$ et $A_- = 10^{-4}$.

Superposons maintenant ce modèle pour l'orientation des molécules au modèle de l'interface que nous avons adopté jusqu'à présent et qui nous a permis de calculer $g^m(\text{dip})$, $g_s^m(\text{ion})$ et les capacités correspondantes $C^m(\text{dip})$ et $C(\text{ion})$. Les deux questions qui se posent sont les suivantes : la valeur de $C^m(\text{dip})$ est-elle modifiée par l'introduction de ce nouvel effet ? La présence de la queue électronique dans la monocouche de solvant modifie-t-elle l'ordre de grandeur de la capacité $C^s(\text{dip})$ calculée par le modèle de Parsons ?

Nous avons vu en effet que la quantité de charge électronique passant dans le film diélectrique n'était pas négligeable, y compris au point de charge nulle (eq. 4.9).

Dans un calcul plus complet, il nous faut donc tenir compte de deux nouveaux effets :

- le champ électrique auquel sont soumis les dipôles ponctuels placés au centre du film (en d_1) n'est plus $\frac{4\pi q_m}{\epsilon_1}$ mais :

$$E = \frac{4\pi}{\epsilon_1} (q_m + \delta q) \quad (4.20)$$

où δq est donné par (4.9),

$$\text{Dans (4.18) on a alors } s = \frac{\mu}{\epsilon_1 kT} (q_m + \delta q) \quad (4.21)$$

- un terme supplémentaire apparaît dans l'énergie de surface U_s^{el} du gaz d'électrons, lié à l'interaction électrostatique entre les électrons et les dipôles. Un calcul élémentaire d'électrostatique nous montre que ce terme s'écrit :

$$\delta U_{es} = - \frac{4\pi}{\epsilon_1} \langle P \rangle (q_m + \delta q) \quad (4.22)$$

où $\langle P \rangle$ est la polarisation moyenne due aux dipôles (c'est-à-dire le moment dipolaire moyen par unité de surface).

$$\text{d'où : } \delta U_{es} = - g^s(\text{dip}) (q_m + \delta q) \quad (4.23)$$

L'introduction de ce terme supplémentaire modifie alors les paramètres du profil électronique obtenu par minimisation de l'énergie de surface U_s^{el} .

Remarquons que par l'intermédiaire de (4.21) $g^s(\text{dip})$ est également une fonction de δq et donc des paramètres du profil des électrons.

Pour effectuer un véritable calcul self-consistant, il conviendrait en toute rigueur de modifier les paramètres du modèle de Parsons pour tenir

compte dans la comparaison aux courbes expérimentales du fait que la capacité totale n'est plus donnée par $[1/K_{ion} + 1/C^S(dip)]^{-1}$ mais par l'expression (4.1).

Cet ajustement ne pourrait être fait qu'au voisinage de $q_m = 0$ car, comme nous l'avons déjà indiqué, il n'est pas raisonnable d'étendre la validité du calcul de $C^m(dip)$ loin du point de charge nulle. Nous allons voir que cet ajustement peut fort bien n'être fait qu'a posteriori et nous prendrons comme valeurs de départ pour ρ , A_+ et A_- celles proposées par Parsons.

Le tableau 14 nous donne les résultats de la minimisation de l'énergie de surface, correspondant au cas du mercure avec un profil à un paramètre ($\tilde{\lambda} = 0.3$, $\epsilon_1 = 6$, $\epsilon_2 = 78$, $\delta = R_{cc}$). La valeur α_0 est celle que l'on obtient si l'on néglige δU_{es}

q_m ($\mu C/cm^2$)	α_0 (u.a.)	α (u.a.)	δq ($\mu C/cm^2$)
8	1.021	1.021	0.20
4	0.9752	0.9750	0.28
0	0.9313	0.9311	0.39
-4	0.8896	0.8896	0.52
-8	0.8503	0.8513	0.69

Tableau 14

Influence du couplage métal-molécules sur le paramètre du profil électronique

Nous constatons que la différence entre α et α_0 est extrêmement faible, ce qui nous montre que l'on peut négliger l'influence de l'orientation des molécules dans le calcul de $C^m(dip)$ comme en témoigne également le tableau

suivant où l'on compare les valeurs de C^* suivant que δU_{es} est inclus ou non dans le calcul de minimisation.

q_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	C_o^* ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C^* ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
6	8.79	8.76
3	9.30	9.22
1	9.66	9.51
0	9.85	9.66
-1	10.05	9.82
-3	10.53	10.16
-6	11.17	10.73

Tableau 15

Influence du couplage métal-molécules sur la capacité C^*

Ce résultat reste vrai pour un profil dissymétrique ($\alpha \neq \beta$).

L'explication de ce découplage presque total tient au fait que les dipôles sont placés dans une région où la densité électronique est très faible, si bien que leur influence sur l'énergie de surface du gaz d'électrons est quasiment négligeable.

En effet pour $q_m = 0$ on a $\delta q = 0.39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (tableau 14) d'où $g^s(\text{dip})_0 \simeq 0.02$ volts et $\delta U_{es} < 0.1$ erg/cm² une énergie très faible comparée aux autres composantes de l'énergie de surface (Tableau 1 du chapitre 2).

Comme amélioration au modèle des dipôles ponctuels, on pourrait imaginer de répartir la chute de potentiel dans la monocouche sur une distance l , égale à la distance entre les centres de gravité des charges positives et des charges négatives dans la molécule.

On peut montrer aisément qu'on aurait alors :

$$\delta U_{es} = -g^s(\text{dip}) \left[q_m + \delta q \frac{e^{\alpha l/2} - e^{-\alpha l/2}}{\alpha l} \right] \quad (4.24)$$

Quand l tend vers zéro, on retrouve évidemment (4.23). Pour la molécule d'eau l vaut 0.578 Å si bien que αl est de l'ordre de l'unité.

On a alors $(e^{\alpha l/2} - e^{-\alpha l/2})/\alpha l \approx 1$ et on retrouve le résultat précédent : δU_{es} est une énergie négligeable.

La capacité $C^s(\text{dip})$ est calculée par dérivation de $g^s(\text{dip})$ par rapport à q_m . Au point de charge nulle on a :

$$C^s(\text{dip})^{-1} = \frac{\mu N}{\epsilon_1} \frac{\mu}{\epsilon_1 R T} \left(1 + \frac{\partial \delta q}{\partial q_m} \right) \left\{ \frac{\rho^2 e^{\rho s} + e^{-\rho s} + A_+ e^s + A_- e^{-s}}{D} + \left(\frac{\epsilon_1}{\mu N} \right)^2 g_s(\text{dip})^2 \right\} \quad (4.25)$$

Les résultats du tableau 14 nous montrent que $\left(\frac{\partial \delta q}{\partial q_m} \right)_{q_m=0}$ est petit devant 1 et l'on trouve finalement que la valeur de $C^s(\text{dip})$ est quasiment celle que nous donnerait le modèle de Parsons seul. ($\approx 30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$).

Nous pouvons donc considérer que les calculs de $C^m(\text{dip})$ et $C^s(\text{dip})$ peuvent être, au moins dans le cas du mercure, découplés l'un de l'autre, $C^m(\text{dip})$ étant calculé sans tenir compte de l'orientation des molécules, comme nous l'avons fait dans le paragraphe précédent, et $C^s(\text{dip})$ étant déterminé par un modèle classique de la couche interne, tel que celui de Parsons.

Il faut toutefois corriger les paramètres du modèle de Parsons puisque ceux-ci sont déterminés par ajustement à la courbe expérimentale. Si l'on conserve les mêmes valeurs de A_+ et de A_- , il faut alors prendre $\rho = 0.41$ pour retrouver une capacité correcte au point de charge nulle. Avec cette nouvelle valeur, les conclusions précédentes restent valides. Mais comme nous n'avons pas déterminé la variation de $C^m(\text{dip})$ avec la charge il n'est pas possible de vérifier si l'ajustement reste satisfaisant pour l'ensemble de la courbe $C = f(q_m)$.

Le calcul qui précède nous montre simplement que les résultats de notre modèle ne sont pas en contradiction avec l'expérience, à condition de modifier les valeurs des paramètres ajustables dans les modèles classiques de la couche interne. La signification physique des diverses contributions à la chute de potentiel et à la capacité différentielle est par contre différente de ce qui est généralement admis.

Ainsi, dans le modèle de Parsons, $g^S(\text{dip})$ au point de charge nulle n'est différent de zéro (et légèrement positif comme le prévoit l'expérience) que parce que les deux orientations permises aux molécules d'eau ne correspondent pas à la même énergie d'interaction avec le métal et le reste du solvant ($A_+ \neq A_-$). L'interaction avec le métal est souvent analysée en terme de liaison chimique entre les ions métalliques et les atomes d'oxygène ou d'hydrogène de la molécule d'eau. Dans notre modèle, cette dissymétrie s'introduit naturellement du fait de la pénétration des électrons de conduction dans le film diélectrique et on trouverait un $g^S(\text{dip})$ non nul même avec $A_+ = A_-$.

La charge pour laquelle $g^S(\text{dip})$ s'annule serait alors simplement :

$$q_m^{\text{min}} = -\delta q \quad (4.25)$$

Cette valeur particulière de la charge portée par l'électrode est considérée par Trasatti⁴ comme un paramètre structural très important caractérisant l'état du solvant au voisinage de l'électrode. S'il y a accord sur le signe négatif de q_m^{min} , sa valeur absolue varie suivant les modèles. L'ordre de grandeur que nous obtenons et l'écart trouvé entre le mercure et le gallium (cf. la discussion après (4.9)) peuvent être considérés comme satisfaisants et c'est là l'un des résultats importants de notre traitement de l'interface.

6. CONCLUSION

Le modèle de l'interface décrit dans ce chapitre se différencie de l'approche classique par deux points essentiels :

- il n'y a plus de séparation entre le métal et la solution : il y a une région de l'espace dans laquelle peuvent coexister les particules du métal et les molécules de solvant de la couche interne.

- le métal contribue directement à la chute de potentiel totale et à la capacité différentielle.

Les ordres de grandeur que nous obtenons pour diverses quantités telles que $\delta\chi^m$, C , $g^s(\text{dip})_0$ et q_m^{min} sont comparables à ce que nous fournit l'expérience et compatibles avec les modèles contemporains décrivant la polarisation d'orientation dans la monocouche de solvant au voisinage de l'électrode.

Nous constatons que nous ne sommes plus confrontés au "paradoxe" de Rice décrit dans le § 1 : la pénétration des électrons dans la solution conduit à une capacité $C^m(\text{dip})$ négative tandis que la capacité $C(\text{ion})$ dépend également du métal par l'intermédiaire du paramètre δ . La compensation partielle entre ces deux capacités conduit à une contribution totale du métal compatible avec l'existence d'une capacité $C^s(\text{dip})$.

Deux modèles décrivant le couplage entre le métal et le solvant ont été introduits, chacun mettant l'accent sur un type d'interaction : interaction purement électrostatique pour le modèle du film diélectrique, interaction répulsive d'origine quantique pour la barrière de potentiel. Ces deux types de couplage, qui se superposent en général, fournissent des valeurs acceptables pour $\delta\chi^m$ et pour la capacité de l'interface.

Si nous décrivons le solvant de manière identique pour toute une

série de métaux, nous trouvons que la capacité totale de la double-couche varie fortement avec la nature du métal. En particulier on observe l'ordre $C(\text{Hg}) < C(\text{In}) < C(\text{Ga})$, en accord avec l'expérience.

Ce résultat est à notre avis des plus importants. En effet, cet ordre est le plus souvent interprété en terme d'interaction spécifique entre le métal et la molécule d'eau, ce qui justifie l'introduction d'une échelle d'hydrophilicité⁴.

Sans être contradictoire avec cette interprétation, notre traitement de l'interface montre que les différences de capacités mesurées peuvent être reliées, au moins partiellement, aux modifications du nuage électronique à la surface du métal, lorsque celui-ci est mis en contact avec la solution.

De ce point de vue, le paramètre le plus important est la distance δ reliée directement au rayon cristallographique des ions métalliques et qui caractérise l'interpénétration entre le métal et les molécules de solvant. C'est en partie parce que R_{cc} est plus petit pour le gallium que pour le mercure que nous trouvons des capacités très différentes pour ces deux métaux, la différence des densités électroniques amplifiant encore l'écart.

Dans le chapitre 3, nous avons vu quel était le rôle du métal dans l'approche classique. Les idées que nous venons de développer nous semblent renouveler en partie la description de l'interface métal/solution.



CHAPITRE V

MODELE MICROSCOPIQUE DE L'INTERFACE

1. INTRODUCTION

L'un des progrès théoriques les plus importants accompli ces trois dernières années dans l'étude de la double couche électrochimique est à notre avis l'apparition de modèles microscopiques pour la solution qui permettent de s'affranchir de la séparation entre couche diffuse et couche interne.⁸²⁻⁸⁶ Ces travaux sont menés par des physiciens de l'état liquide pour lesquels l'interface électrochimique représente un spécimen facilement modélisable de système chargé inhomogène. Il n'est guère douteux que ces recherches, aujourd'hui encore en marge de l'Electrochimie, sont appelées à renouveler profondément la description traditionnelle de la double couche.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'approche classique suppose qu'il existe au contact de l'électrode une couche de molécules de solvant dont les propriétés diélectriques diffèrent de celles du solvant en phase homogène. On admet en général que ce sont les propriétés de cette couche qui permettent d'expliquer le comportement spécifique de l'interface. Les modèles classiques de couche interne permettent de décrire une grande variété de résultats expérimentaux et les phénomènes auxquels ils font appel ont, à n'en pas douter, une existence bien réelle dans l'interface métal-solution (chimi-

sorption, hydrophilicité du métal, formation d'agrégats...). Nous avons vu néanmoins qu'il y a des difficultés pour justifier dans certains cas les ordres de grandeur des paramètres empiriques et on peut s'interroger pour certains systèmes sur la validité du traitement de la couche diffuse par la théorie de Gouy-Chapman. Enfin les calculs du chapitre précédent sur la contribution du métal à la capacité, remettent en question l'accord observé entre l'expérience et les prédictions des modèles théoriques classiques.

Il est important de réaliser que les hypothèses traditionnelles concernant la couche interne sont des hypothèses "ad hoc" qui n'ont pas de justification évidente à l'échelle microscopique. C'est ainsi que les calculs de mécanique statistique⁸⁷ montrent qu'il est difficile d'admettre que le solvant ne soit polarisé que dans le voisinage immédiat de l'électrode. C'est vraisemblablement sur plusieurs diamètres atomiques que la polarisation de la solution se thermalise. Par ailleurs, contrairement à ce qui est supposé dans l'approche classique, il ne semble pas que la probabilité d'orientation des dipôles se concentre sur deux ou trois directions privilégiées. Les orientations normales ou parallèle à l'interface ne peuvent être considérées comme des états prépondérants.

De même, l'utilisation du concept de constante diélectrique locale, dont la valeur peut éventuellement varier avec la distance à l'électrode⁸⁸, est sujette à caution, la véritable variable locale étant la polarisation $P(z)$, densité de moment dipolaire par unité de volume.⁸²

La seule méthode permettant de déterminer sans ambiguïté la structure de la solution au voisinage de l'électrode est donc d'utiliser un modèle microscopique traitant sur le même plan les ions et les molécules en tant que particules discrètes.

2. LA SOLUTION CONSIDEREE COMME UN MELANGE D'IONS ET DE DIPOLES

Pour aller au delà du modèle primitif dans lequel le solvant est un continuum diélectrique, le plus simple est de décrire la solution comme un mélange d'ions et de molécules représentés respectivement par des charges ou des dipôles ponctuels placés au centre de sphères dures de diamètres différents.

Un tel modèle de sphères dures dipolaires est évidemment trop simple pour décrire le comportement réel d'un solvant. Les interactions à courte portée liées à la polarisabilité moléculaire, aux liaisons hydrogène, aux moments quadrupolaires sont négligées. Si cela élimine pratiquement le cas important des solutions aqueuses, on peut penser qu'il s'agit d'un modèle raisonnable pour décrire des solvants organiques aprotiques.

L'étude de la structure d'un tel système au voisinage d'une électrode chargée est un problème de mécanique statistique déjà fort compliqué qu'il convient de simplifier en se limitant au cas où les sphères dures ont toutes le même diamètre σ et où la charge portée par l'électrode reste petite (on reste donc au voisinage du potentiel de charge nulle).

Cette dernière hypothèse permet d'utiliser une théorie linéaire pour traiter la réponse du solvant au champ électrique appliqué. Les équations régissant les profils de densité des ions et des molécules ont alors été résolues dans le cadre de l'approximation sphérique moyenne (MSA) par Carnie et Chan⁸² et Blum et Henderson,^{83,84}

La conclusion la plus importante de ces travaux est que la chute de potentiel dans la solution peut être expliquée directement à partir de la structure du solvant et des effets collectifs entre les dipôles, sans faire appel à des effets de saturation diélectrique ou d'équilibre entre plusieurs espèces moléculaires (agrégats), et sans introduction "ad hoc"

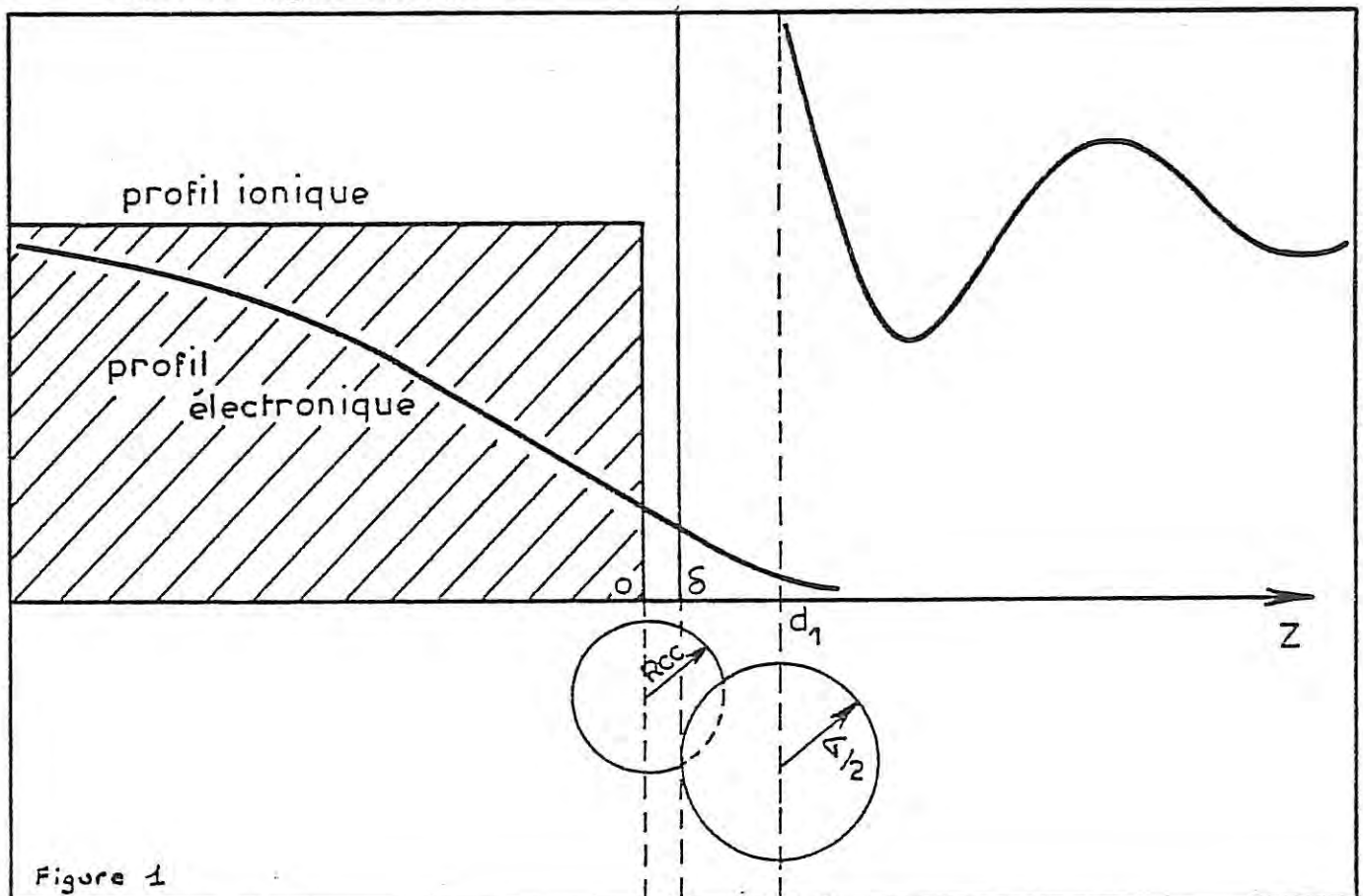
d'une constante diélectrique locale au voisinage de l'électrode, plus petite que celle du solvant homogène. Ces calculs montrent également que les effets collectifs entre dipôles s'étendent sur plusieurs diamètres à l'intérieur du fluide.

Notre objectif dans ce chapitre est d'adjoindre à ce traitement microscopique de la solution le traitement de la phase métallique qui a été décrit précédemment dans ce travail.

Il importe de savoir si les conclusions auxquelles nous sommes parvenus quant au rôle du métal restent valides lorsqu'une description microscopique est adoptée pour l'ensemble de l'interface.

3. MODELE DE L'INTERFACE⁸⁹

Le modèle de l'interface que nous allons utiliser est représenté dans la figure suivante :



Comme dans le chapitre précédent, le métal est décrit par le modèle simplifié introduit au chapitre 2. Nous supposons que les électrons peuvent pénétrer dans la solution où ils sont soumis à des interactions électrostatiques (électron-ion et électron-dipole) ainsi qu'à des interactions répulsives d'origine quantique dues aux électrons de coeur des ions et des molécules de solvant. Ces interactions sont représentées par le pseudopotentiel répulsif de Harrison et leur intensité est fixée par le paramètre $\tilde{\beta}$.

La solution étant décrite comme un mélange de sphères dures chargées ou dipolaires, nous sommes confrontés au cas d'une interface entre deux fluides non miscibles et l'étude de la structure interfaciale d'un tel système à l'échelle microscopique représente une tâche considérable, encore peu abordée dans la littérature à notre connaissance. En particulier la distance d'approche moyenne d_1 entre les particules de la solution et le métal devrait être déterminée à partir d'un calcul ab initio. Pour déterminer la structure superficielle de la solution ionique, nous supposerons plus simplement que la présence du métal se traduit par l'existence d'un mur impénétrable aux particules de la solution, situé à une distance δ du plan $z = 0$. On a alors $d_1 = \delta + \sigma/2$ et δ caractérise le degré d'interpénétration entre le métal et la solution.

Pour les ions et les molécules de la solution le métal ne se réduit toutefois pas à un plan chargé, puisqu'il y a une distribution de la charge électronique à l'intérieur même de la solution. Nous avons vu que cette charge électronique influe sur l'orientation des dipôles au point de charge nulle mais ne semble pas très importante dans le calcul de $C^S(\text{dip})$. Dans le traitement qui suit, nous allons négliger son effet sur la distribution des ions et des dipôles, car sa prise en compte compliquerait assez considérablement les calculs. Par compte, nous tiendrons compte bien sûr de l'influence des ions et des dipôles sur les paramètres du profil électronique.

4. L'APPROXIMATION SPHERIQUE MOYENNE (MSA)

Du côté solution, le problème de mécanique statistique à résoudre se ramène à l'étude d'un mélange de sphères dures de diamètre σ face à un mur chargé, les unes portant une charge $\pm Z$, les autres un dipole ponctuel (les unités utilisées sont les unités atomiques)⁸²⁻⁸⁵.

Les quantités que nous recherchons sont les profils de densité des différentes particules, à partir desquels peut être calculée la chute de potentiel.

Ce sont pour les ions les 2 profils :

$$\begin{aligned}\rho_{\pm}(z) &= \rho_i g_{\pm}(z) \\ &= \rho_i (1 + h_{\pm}(z))\end{aligned}\quad (5.1)$$

où ρ_i est la densité ionique dans la phase homogène, et pour les dipoles :

$$\rho_d(z, \omega) = \rho_d g_d(z, \omega) \quad (5.2)$$

où ρ_d est la densité des dipoles dans la phase homogène et ω spécifie leur orientation ($\int d\omega = 4\pi$).

Si l'on considère le développement⁸⁴ :

$$g_d(z, \omega) = g_d^{\circ}(z) + \sqrt{3} \Delta h_d(z) \omega \vartheta + \dots \quad (5.3)$$

où ϑ est l'angle que fait un dipole avec la normale à la surface et :

$$g_d^{\circ}(z) = 1 + h_d^{\circ}(z) = \frac{1}{4\pi} \int g_d(z, \omega) d\omega \quad (5.4)$$

$$\Delta h_d(z) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int g_d(z, \omega) \omega \vartheta d\omega \quad (5.5)$$

la densité de polarisation dans la solution s'écrit simplement :

$$P(z) = \frac{\mu p_d}{\sqrt{3}} \Delta h_d(z) \quad (5.6)$$

et la chute de potentiel due aux dipôles est alors :

$$\Delta\varphi(\text{dip}) = 4\pi \int_{d_1}^{\infty} P(z) dz \quad (5.7)$$

tandis que celle due aux ions est :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(\text{ion}) &= 4\pi Z \rho_i \int_{d_1}^{\infty} z [g_+(z) + g_-(z)] dz \\ &= 4\pi \int_{d_1}^{\infty} z q(z) dz \end{aligned} \quad (5.8)$$

où $q(z)$ est le profil de densité de charge dans la solution qui vérifie la condition d'électroneutralité

$$\int_{d_1}^{\infty} q(z) dz = -q_m \quad (5.9)$$

(dans (5.7) et (5.8) l'origine des potentiels est prise $z = \delta$ et non au sein de la solution).

Les propriétés de ce système dans la phase homogène ont été étudiées par différentes méthodes analytiques⁹⁰⁻⁹⁶ ainsi que par simulation sur ordinateur.⁹⁷

L'approximation MSA^{90-92,96} est une théorie linéaire permettant de résoudre l'équation d'Ornstein-Zernike

$$h_{\alpha\beta}(1,2) = c_{\alpha\beta}(1,2) + \sum_{\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{4\pi} \int c_{\alpha\gamma}(1,3) h_{\gamma\beta}(3,2) d3 \quad (5.10)$$

où $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ désignent les différentes espèces (anions, cations et dipôles) et 1, 2, 3, ... les coordonnées spatiales et angulaires. Les $h_{\alpha\beta}$ sont les fonctions de corrélation de paire et les $c_{\alpha\beta}$ les fonctions de corrélation directe correspondantes.

L'approximation MSA consiste à compléter (5.10) par les deux relations de fermeture :

$$h_{\alpha\beta}(1,2) = -1 \quad , \quad |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| < \sigma$$

$$C_{\alpha\beta}(1,2) = - \frac{U_{\alpha\beta}(1,2)}{kT} \quad , \quad |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| > \sigma \quad (5.11)$$

où $U_{\alpha\beta}$ est le potentiel d'interaction entre les particules α et β .

L'équation d'Ornstein-Zernike peut alors être résolue en utilisant la méthode de factorisation de Baxter⁹⁸ et la solution obtenue par Wertheim⁹⁹ dans son traitement MSA du fluide de dipôles.

Ces calculs permettent de définir pour le mélange ions-dipôles une constante diélectrique ϵ qui dépend à la fois des propriétés des dipôles et de la concentration des ions. Toutefois, aux faibles concentrations ioniques, ϵ peut être identifié à la constante diélectrique du fluide purement dipolaire calculée par Wertheim⁹⁹.

$$\epsilon = \tilde{q}(2\xi) / \tilde{q}(-\xi) \quad (5.12)$$

$$\text{où } \tilde{q}(\xi) = \frac{(1+2\xi)^2}{(1-\xi)^4}$$

et ξ est solution de l'équation

$$\tilde{q}(2\xi) - q(-\xi) \equiv \frac{(1+4\xi)^2}{(1-2\xi)^4} - \frac{(1-2\xi)^2}{(1+\xi)^4} = \frac{4\pi\rho_i\mu^2}{3kT} \quad (5.13)$$

La longueur de Debye κ^{-1} a alors sa définition habituelle

$$\kappa^2 = \frac{8\pi\rho_i z^2 \beta}{\epsilon} \quad (5.14) \quad (\beta = 1/kT)$$

La structure d'un tel système au voisinage d'un mur chargé est obtenue par une méthode proposée par Henderson, Abraham et Barker¹⁰⁰ et Percus¹⁰¹ consistant à étudier la structure d'un mélange dans lequel on fait

croître indéfiniment la taille d'une des particules, tout en faisant tendre vers zéro sa concentration et en gardant constante la densité de charge par unité de surface. On est alors ramené à la résolution d'une équation de type Ornstein-Zernike, et l'on adopte des relations de fermeture comparables à (5.11) pour les fonctions de corrélation entre les particules du fluide et la particule-mur.

Pour les faibles concentrations ioniques (à l'ordre $\kappa\sigma$) on trouve alors⁸⁴ que la partie ionique du problème est totalement découplée de la partie dipolaire.

Les profils de densité des anions et des cations sont donnés par :

$$g_{\pm}(z) = g_0(z) \pm \frac{4\pi\beta z}{\epsilon\kappa} q_m e^{-\kappa(z-d_1)}, \quad z > d_1 \quad (5.15)$$

où $g_0(z)$ est le profil de densité (normalisé) d'un fluide de sphères dures au voisinage d'un mur¹⁰⁰.

Le profil de densité de charge est donc :

$$q(z) = -q_m \kappa e^{-\kappa(z-d_1)}, \quad z > d_1 \quad (5.16)$$

tout à fait similaire à (3.10). On en tire la chute de potentiel due aux ions

$$\Delta\varphi(\text{ion}) = -\frac{4\pi q_m}{\kappa} (1 + \kappa d_1) \quad (5.17)$$

Pour les dipôles, la résolution des équations MSA nous fournit^{83,84}

$$g_d^0(z) = g_0(z) \quad (5.18a)$$

et

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta h}_d(s) &= \int_{d_1}^{\infty} e^{-sz} \Delta h_d(z) dz \\ &= \frac{-3d_1 4\pi q_m \beta}{\sqrt{3}} \mu \frac{\beta_6^2}{\beta_3} \frac{1 - \frac{\kappa\sqrt{\beta_3}}{4} \frac{1}{\beta_{12}} \left[\frac{\beta_6^2}{\beta_3^2} + 2\varphi_1(s) \right]}{(\kappa + s) A(s)} \quad (5.18b) \end{aligned}$$

Les coefficients β_3 , β_6 et β_{12} sont fonctions de la constante diélectrique ϵ et peuvent s'exprimer à partir d'un paramètre auxiliaire λ

$$\beta_3 = \frac{3\lambda}{2+\lambda} \quad \beta_6 = \frac{3}{2+\lambda} \quad \beta_{12} = \frac{3}{2} \frac{1+\lambda}{2+\lambda} \quad (5.19)$$

λ est lié à ϵ par la relation

$$\epsilon = \frac{\lambda^2 (1+\lambda)^4}{16} \quad (5.20)$$

Les fonctions $\varphi_1(s)$ et $A(s)$ sont définies par

$$\varphi_1(s) = \frac{1 - s\sigma - e^{-s\sigma}}{(s\sigma)^2}$$

$$A(s) = 1 - 2\varphi_1(s)(\lambda^2 - 1) - 4\varphi_2(s)\lambda(\lambda - 1) \quad (5.21)$$

$$\text{avec } \varphi_2(s) = \frac{\varphi_1(s) + 1/2}{s\sigma}$$

Avec les expressions (5.18), et compte-tenu de (5.6), (5.7), (5.12) et (5.13), on dispose de tous les éléments nécessaires au calcul de la chute de potentiel due aux dipôles. Celle-ci s'écrit simplement⁸²⁻⁸⁵

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(\text{dip}) &= \frac{4\pi\mu\rho_d}{\sqrt{3}} \lim_{s \rightarrow 0} \Delta \tilde{h}_d(s) \\ &= \frac{4\pi q_m}{\kappa} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \left\{ 1 + \frac{\kappa\sigma}{2} \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \right\} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Remarquons que pour trouver (5.17) et (5.22) il faut supposer que le champ électrique dans la solution dû à la charge de l'électrode est constant et égal à $4\pi q_m$. On néglige donc, comme nous l'avons annoncé plus haut, l'influence de la distribution de charge électronique dans la solution sur les distributions des ions et des dipôles. Cela implique en particulier que $\Delta\varphi(\text{dip})$ est nul au point de charge nulle. Le calcul d'un tel effet n'est toutefois pas hors de portée : il faudrait pour le mener à bien utiliser

l'approximation GMSA ("generalized mean-spherical approximation") que Vericat, Blum et Henderson⁸⁶ ont étendue récemment au mélange d'ions et de dipôles près d'un mur chargé.

La chute de potentiel dans l'interface due aux particules de la solution vaut finalement⁸⁹

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(\text{solution}) &= -[\Delta\varphi(\text{ion}) + \Delta\varphi(\text{dip})] \\ &= \frac{4\pi q_m}{\kappa} \left\{ 1 + \kappa d_1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \left[1 + \frac{\kappa\sigma}{2} \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \right] \right\} \\ &= \frac{4\pi q_m}{\epsilon\kappa} \left\{ 1 + \frac{\kappa\sigma}{2} \left[1 + \frac{\epsilon-1}{\lambda} \right] \right\} + 4\pi q_m \delta \end{aligned} \quad (5.23)$$

(le signe négatif a pour origine le retour à la convention que nous avons utilisée dans les chapitres précédents ; voir par exemple la définition (3.13)).

Si le métal était décrit de manière traditionnelle (c'est-à-dire comme un mur chargé ramené en $z = 0$) on aurait simplement :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(\text{solution}) &= \frac{4\pi q_m}{\epsilon\kappa} \left[1 + \frac{\kappa\sigma}{2} \left(1 + \frac{\epsilon-1}{\lambda} \right) \right] \\ &= \frac{4\pi q_m}{\epsilon\kappa} + \frac{4\pi q_m}{\bar{\epsilon}} \frac{\sigma}{2} \end{aligned} \quad (5.24)$$

où

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon}{1 + \frac{\epsilon-1}{\lambda}} \quad (5.25)$$

C'est là le résultat essentiel trouvé par Carnie et Chan⁸² et Blum et Henderson⁸³ : on obtient formellement la même chute de potentiel que dans la théorie de Gouy-Chapman modifiée (GCM) (voir chapitre 3, § 2) dans laquelle la couche de Stern aurait une épaisseur $\sigma/2$ et une constante diélectrique effective $\bar{\epsilon}$.

Mais cette fois $\bar{\epsilon}$ a une origine microscopique bien définie, liée

aux effets d'orientation des dipôles dans les couches voisines de l'électrode (et non plus seulement dans une monocouche).

Dans tout ce qui précède, nous avons évité d'assimiler les différentes chutes de potentiel dans la solution avec les $g_s^m(\text{ion})$ et $g^s(\text{dip})$ introduits dans la description classique. C'est ainsi que l'on aurait pu être tenté de confondre $\Delta\varphi(\text{dip})$ défini par (5.7) avec $g^s(\text{dip})$, puisque ces chutes de potentiel proviennent de la polarisation des molécules de solvant. Mais dans (5.24) l'interprétation en terme de $g^s(\text{dip})$ est bien moins évidente et l'on serait tenté au contraire d'assimiler le deuxième terme du membre de droite à $g_s^m(\text{ion})$.

Nous pensons que pour nous rapprocher du point de vue traditionnel des électrochimistes il serait alors plus logique de considérer ce terme comme la chute de potentiel qu'on aurait dans une monocouche de solvant d'épaisseur σ et de constante diélectrique $2\bar{\epsilon}$. Mais comme cette permittivité prend en compte la polarisation d'orientation on n'a plus à rajouter de terme analogue à $g^s(\text{dip})$. Nous verrons dans le § 7 que la capacité qu'aurait cette couche interne correspond tout à fait à la capacité K_{ion} estimée par les électrochimistes à partir des valeurs de capacité aux charges fortement négatives.

Il nous semble donc préférable d'abandonner définitivement ces notations traditionnelles qui ne correspondent pas à des phénomènes physiques distincts et bien définis à l'échelle microscopique. Il nous semble plus clair de relier chaque partie de la chute de potentiel totale à la distribution de particules qui en est à l'origine.

Notons pour terminer que l'approximation MSA étant une théorie linéaire, il est raisonnable de limiter notre étude au voisinage du potentiel de charge nulle.

Il convient maintenant d'ajouter à $\Delta\varphi(\text{solution})$ la contribution due au métal. Il nous faut pour cela déterminer le profil des électrons.

5. DETERMINATION DU PROFIL ELECTRONIQUE⁸⁹

Comme dans les chapitres précédents, nous paramétrisons le profil de densité électronique par une fonction de type exponentiel (cf. (2.20) et (4.10)) et nous prendrons pour simplifier un seul paramètre

$$n(z) = n \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} e^{\alpha(z-z_0)} & z < z_0 \\ \frac{1}{2} e^{-\alpha(z-z_0)} & z \geq z_0 \end{cases} \quad (5.26)$$

où en raison de la condition d'électroneutralité

$$z_0 = - \frac{q_m}{n} \quad (5.27)$$

α est obtenu par minimisation de la partie de l'énergie de surface qui dépend du profil des électrons U_s^{el} .

Les contributions liées aux termes d'énergie cinétique, d'échange-correlation, d'inhomogénéité et de pseudopotential ne sont pas formellement modifiées par la présence de la solution et leurs expressions restent celles indiquées dans les chapitres 2 et 4 (avec $\alpha = \beta$).

Il n'en est pas de même de U_{es} et de U_B , respectivement l'énergie électrostatique et la contribution liée aux interactions répulsives d'origine quantique entre les électrons de conduction et les nuages électroniques des ions et des molécules de la solution.

Pour calculer U_{es} il nous faut d'abord déterminer le potentiel électrostatique $\varphi(z)$ dans l'interface par intégration de l'équation de Poisson

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} = -4\pi \left\{ n \theta(-z) - n(z) - \theta(z-d_1) \left[\kappa q_m e^{-\kappa(z-d_1)} + \frac{dP(z)}{dz} \right] \right\} \quad (5.28)$$

Le résultat est donné dans l'appendice 1 de ce chapitre. On a alors :

$$\begin{aligned}
U_{es} &= \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{d\varphi(z)}{dz} \right)^2 dz \\
&= \frac{\pi n^2}{2\alpha^3} \left[-8\alpha z_0 \theta(\alpha z_0) + 5 + 4\alpha z_0 e^{-\alpha(d_1 - z_0)} - 4 e^{-|\alpha|z_0} \right. \\
&\quad \left. - \frac{2\alpha z_0 e^{-\alpha(d_1 - z_0)}}{1 + \kappa/\alpha} - \frac{2\pi n}{\alpha} \int_{d_1}^{\infty} P(z) e^{-\alpha(z - z_0)} dz + C_t \right] \quad (5.29)
\end{aligned}$$

Le dernier terme C_t contient toutes les contributions à l'énergie électrostatique qui ne dépendent pas de α et qui peuvent donc être laissées de côté dans le calcul de minimisation.

L'avant dernier terme représente l'interaction des électrons avec la polarisation locale des molécules de solvant dans la solution. Cette contribution peut être calculée aisément à partir de la transformée de Laplace de $P(z)$, de (5.6) et de (5.18b). On a en effet :

$$\int_{d_1}^{\infty} P(z) e^{-\alpha(z - z_0)} dz = e^{\alpha z_0} \tilde{P}(\alpha) \quad (5.30)$$

On pourrait s'étonner que l'on tienne compte de cette contribution dans U_{es} alors que dans le modèle du chapitre précédent nous avons montré que l'on pouvait négliger le couplage électrostatique entre les électrons du métal et les dipôles permanents (Eq. 4.22) dans le calcul de la capacité liée au métal. Mais comme le montrent (5.23) ou (5.24) la polarisation des molécules dans la solution est équivalente, du moins en ce qui concerne la chute de potentiel, à l'existence d'un film diélectrique à la surface du métal, de permittivité effective $2\bar{\epsilon}$ et d'épaisseur σ . Cela ne veut pas dire que les électrons se trouvent dans un milieu diélectrique de constante $2\bar{\epsilon}$: effectivement, au potentiel de charge nulle, le terme de couplage électrostatique disparaît. Néanmoins, dans le calcul de la capacité (qui fait intervenir la dérivée par rapport à la charge) on peut s'attendre à une modification de la capacité du métal par rapport à celle du métal nu, effet que l'on ne peut négliger totalement.

Pour calculer U_B , il suffit d'utiliser la définition (4.4) du pseudopotential répulsif de Harrison. On a alors :

$$\begin{aligned}
 U_B &= \int dz d\vec{r}' n(z) \left[\tilde{\beta}_+ \rho_i g_+(z') + \tilde{\beta}_- \rho_i g_-(z') + \tilde{\beta}_d \rho_d g_d^o(z') \right] \delta(\vec{r}-\vec{r}') \\
 &= \int_{d_1}^{\infty} dz n(z) \left[\tilde{\beta}_+ \rho_i g_+(z) + \tilde{\beta}_- \rho_i g_-(z) + \tilde{\beta}_d \rho_d g_d^o(z) \right] \quad (5.31)
 \end{aligned}$$

où $\tilde{\beta}_+$, $\tilde{\beta}_-$, $\tilde{\beta}_d$ paramétrisent l'interaction entre un électron et un cation, un anion ou une molécule.

Dans (5.31) nous avons supposé que $\tilde{\beta}_d$ ne dépend pas de l'orientation des molécules de solvant mais U_B continue à dépendre de la charge par l'intermédiaire des profils ioniques.

Mais si nous supposons de plus que $\tilde{\beta}_+ = \tilde{\beta}_- = \tilde{\beta}_i$ cette dépendance disparaît en vertu des propriétés des solutions de MSA (Eq. 5.15) et l'on a le résultat très simple :

$$U_B = \tilde{\beta} \int_{d_1}^{\infty} dz n(z) \rho_o(z) \quad (5.32)$$

$$\text{où } \tilde{\beta} = \frac{2\rho_i \tilde{\beta}_i + \rho_d \tilde{\beta}_d}{2\rho_i + \rho_d}$$

$$\text{et } \rho_o(z) = (2\rho_i + \rho_d) g_o(z)$$

est le profil de concentration d'un fluide de sphères dures neutres de densité $2\rho_i + \rho_d$ dans la phase homogène.

D'où finalement :

$$U_B = \frac{\tilde{\beta} n}{2} e^{\alpha z_0} \tilde{\rho}_o(\alpha) \quad (5.33)$$

où $\tilde{\rho}_o(s)$ est la transformée de Laplace de $\rho_o(z)$ déterminée par Henderson, Abraham et Barker¹⁰⁰, soit :

$$U_B = (2\rho_i + \rho_d) \frac{n\tilde{\beta}}{2} e^{-\alpha(d_1 - z_0)} \frac{1+2\eta}{1-\eta} \frac{1}{\alpha \tilde{Q}(i\alpha)} \quad (5.34)$$

$$\text{où } \eta = \frac{\pi}{6} (2\rho_i + \rho_d) \sigma^3$$

$$\text{et } \tilde{Q}(i\alpha) = 1 - 12\varphi_1(\alpha) \frac{1 + \eta/2}{(1 - \eta)^2} - 12\eta \varphi_2(\alpha) \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^2}$$

les fonctions $\varphi_1(\alpha)$ et $\varphi_2(\alpha)$ étant définies par les équations (5.21).

Nous pouvons maintenant regrouper toutes les contributions à l'énergie de surface électronique, qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{U_s^{el}}{\pi\eta^2} = & \frac{C_1}{\alpha} + C_2\alpha + \frac{1}{\alpha^3} \left\{ \frac{5}{2} - 2\alpha z_0 - \left[1 + \frac{A_0}{2\alpha} (1 + \alpha R_M) \right] e^{-\alpha R_M} (e^{\alpha z_0} + e^{-\alpha z_0}) \right. \\ & \left. - 2\alpha R_M + \frac{A_0}{2\alpha} [2 + (\alpha z_0)^2 - (\alpha R_M)^2] \right\} + e^{-\alpha(d_1 - z_0)} \left\{ \frac{E}{\alpha \tilde{Q}(i\alpha)} + \frac{e^{\alpha z_0}}{\alpha^3} \left[2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\alpha}{\alpha + \kappa} \left[-1 + \frac{D}{A(\alpha)} \left[1 - \frac{\sigma}{1 + 1/\lambda} \left(\frac{1}{2\lambda^2} + \varphi_1(\alpha) \right) \right] \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.35)$$

les coefficients C_1 , C_2 , E et D étant donnés dans l'appendice 2.

La minimisation de U_s^{el} par rapport à α fournit alors la valeur du paramètre du profil électronique.

6. CHUTE DE POTENTIEL TOTALE ET CAPACITE DE L'INTERFACE

Pour une valeur donnée de α , la chute de potentiel liée au métal se calcule aisément par intégration des profils ionique et électronique et l'on trouve :

$$\Delta\varphi (\text{métal}) = \frac{4\pi n}{\alpha^2} + 2\pi \frac{q_m^2}{n} \quad (5.36)$$

Elle s'ajoute à la chute de potentiel $\Delta\varphi$ (solution) déjà calculée en (5.23) et l'on a finalement :

$$\Delta\varphi_S^m = \frac{4\pi n}{\alpha^3} + 4\pi q_m \left[\frac{q_m}{2n} + \delta \right] + \frac{4\pi q_m}{\epsilon\kappa} \left[1 + \frac{\kappa\delta}{2} \left(1 + \frac{\epsilon-1}{\lambda} \right) \right] \quad (5.37)$$

(remarquons, sans pour autant revenir sur une discussion précédente, que le 1er terme de $\frac{m}{s}$ peut être assimilé sans ambiguïté au g^m (dip) habituel).

On en déduit la capacité de l'interface :

$$\begin{aligned} 1/c &= \frac{\partial \Delta\varphi_S^m}{\partial q_m} \\ &= 4\pi n \frac{\partial(1/\alpha^2)}{\partial q_m} + 4\pi \left(\delta + \frac{q_m}{n} \right) + 4\pi q_m \frac{\partial\delta}{\partial q_m} + \frac{4\pi}{\epsilon\kappa} \left[1 + \frac{\kappa\delta}{2} \left(1 + \frac{\epsilon-1}{\lambda} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.38)$$

où l'on a considéré que δ pouvait varier avec la charge (ce point a été discuté dans le chapitre 4). Remarquons toutefois que cette contribution s'annule au point de charge nulle.

Le dernier terme de (5.38) correspond à ce que serait la capacité de l'interface si le métal était un plan chargé idéal ramené en $z = 0$ ⁸²⁻⁸⁵.

Comme nous avons négligé l'influence de la distribution de charge électronique sur les ions et les molécules de la solution, les densités de charge $q(z)$ et de polarisation $P(z)$ sont nulles au potentiel de charge nulle. En conséquence, l'interaction entre les électrons de conduction du métal et la solution ne se fait que par l'intermédiaire du terme non-électrostatique U_B lorsque $q_m = 0$. α ne dépend alors que de U_B et il en est de même de la modification $\delta\chi^m$ du dipole de surface du métal lorsque celui-ci est mis en contact avec la solution.

La situation est différente si l'on considère maintenant les variations de α avec q_m et donc la contribution du métal à la capacité de l'interface : la polarisation de la solution entre en jeu. Et compte-tenu de la

discussion menée après (5.30), il est clair que le couplage métal/solution décrit dans ce chapitre ne se réduit pas au couplage non-électrostatique du chapitre précédent.

7. APPLICATION A L'INTERFACE METAL / DMSO

7.1 Modélisation de la solution

Le modèle que nous avons adopté pour le solvant ne permet pas de décrire correctement des fluides dans lesquels la liaison hydrogène joue un rôle important comme c'est le cas pour l'eau. Par ailleurs, l'approximation MSA est une théorie de couplage faible et il n'est pas réaliste de l'appliquer à des solvants de forte permittivité.

Nous pouvons penser par contre qu'un solvant aprotique tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO) peut être raisonnablement décrit dans le cadre de cette théorie. C'est par ailleurs un solvant pour lequel on dispose de mesures précises de capacité de double-couche avec différentes électrodes, et en particulier le mercure^{102,103}, le gallium^{30,104} et les alliages indium-gallium.¹⁰³

La densité du DMSO étant de 14 moles/l à 25°C et sa molécule portant un moment dipolaire de 4 Debye, les relations (5.12) et (5.13) nous donnent $\epsilon_{MSA} = 58$ qui est du même ordre de grandeur que la permittivité expérimentale $\epsilon \approx 47$.

Cela donne pour le paramètre λ lié à ϵ par la relation (5.20) respectivement 2.49 et 2.39.

D'après (5.38) nous voyons que la contribution des molécules à la capacité différentielle de l'interface ne dépend que de λ (ou de ϵ) alors que (5.35) et l'appendice 2 nous montrent que le paramètre α du profil électronique dépend à la fois de λ , de ρ_d et de μ . Nous avons vérifié que le fait de prendre $\lambda = 2.49$ au lieu de 2.39 n'avait qu'une influence négligeable sur la valeur de α minimisant l'énergie de surface U_s^{el} , et donc sur la contribution du métal à la capacité. En conséquence nous prendrons $\lambda = 2.39$ (soit $\epsilon \simeq 47$) dans les applications numériques.

Pour choisir le diamètre effectif σ de la molécule de DMSO, nous prendrons comme critère un taux d'empilement $\eta_d = \frac{\pi}{6} \rho_d \sigma^3$ égal à 0.45, valeur commune à de nombreux liquides.

Cela conduit à $\sigma = 4.66 \text{ \AA}$ (soit 8.81 u.a.), une valeur un peu faible si on la compare à celle obtenue à partir du volume molaire $(5.3 \text{ \AA})^{48}$, mais non déraisonnable.

Compte-tenu du modèle que nous avons choisi, cela nous oblige à considérer des anions et des cations ayant le même diamètre σ . C'est là l'une des principales limites de ce traitement MSA simplifié. Il permet néanmoins de clarifier quelque peu le rôle de la taille des particules et l'on peut estimer que cette valeur de σ peut décrire grossièrement les solutions de LiClO_4 dans le DMSO, ces ions étant considérés comme sans interaction spécifique avec le métal.¹⁰

Au lieu du DMSO nous aurions pu considérer d'autres solvants aprotiques tels que l'acétonitrile (ACN), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) ou le diméthylformamide (DMF). Pour tous ces solvants on peut déterminer un diamètre effectif σ par le procédé que nous venons de décrire, ainsi que le paramètre λ lié à ϵ par la relation (5.20).

Le tableau suivant nous indique les valeurs que l'on obtient alors pour ces deux paramètres ainsi que pour la constante diélectrique $2\bar{\epsilon}$ et la capacité correspondante $\frac{2\bar{\epsilon}}{4\pi\sigma}$. Le cas de l'eau est donné à titre de comparaison.

Solvant	$\rho_d (M/R)$	σ (u.a.)	ϵ	λ	$2\bar{\epsilon}$	$\frac{2\bar{\epsilon}}{4\pi\sigma}$ ($\mu F/cm^2$)	K_{ion} ($\mu F/cm^2$)
DMSO	14.05	8.81	47	2.39	4.64	8.8	8.7 (105)
ACN	18.94	7.97	36	2.26	4.36	9.1	10 (105)
PC	11.76	9.35	65	2.55	4.98	8.9	8.4 (106)
EC	15.01	8.62	89.6	2.73	5.35	10.4	10 (43)
DMF	12.94	9.05	37	2.27	4.39	8.1	7 (107)
H ₂ O	55.5	5.59	78	2.65	5.19	15.5	17 (4)

Tableau 1

Nous voyons que pour tous ces solvants aprotiques les paramètres σ et λ (ou $\bar{\epsilon}$) sont très voisins. Il est notable de constater que la valeur de la constante diélectrique $2\bar{\epsilon}$ est de l'ordre de 5 (même pour l'eau), chiffre que l'on peut rapprocher de la valeur 6 utilisée dans le chapitre précédent pour caractériser la couche interne, conformément à l'usage des électrochimistes^{4,39}. Il est frappant également de constater que la capacité $\frac{2\bar{\epsilon}}{4\pi\sigma}$, qui s'identifie formellement à la capacité K_{ion} de l'approche classique, a une valeur très proche de la valeur expérimentale, y compris pour l'eau. Ceci nous montre en fait que la permittivité affectée traditionnellement à la couche interne n'est pas simplement due à la polarisabilité des molécules (d'ailleurs 6 est une valeur trop élevée pour être due seulement à des effets de polarisabilité) mais intègre certainement des phénomènes d'orientation des dipôles permanents au voisinage de l'électrode. Inversement, il serait important de compléter notre modèle de la solution en tenant compte de la polarisabilité des molécules.

Dans la suite de ce chapitre, nous discuterons seulement le cas du DMSO.

La figure 2 nous montre alors le profil de densité obtenu par MSA pour les molécules portant un dipole normal à l'interface

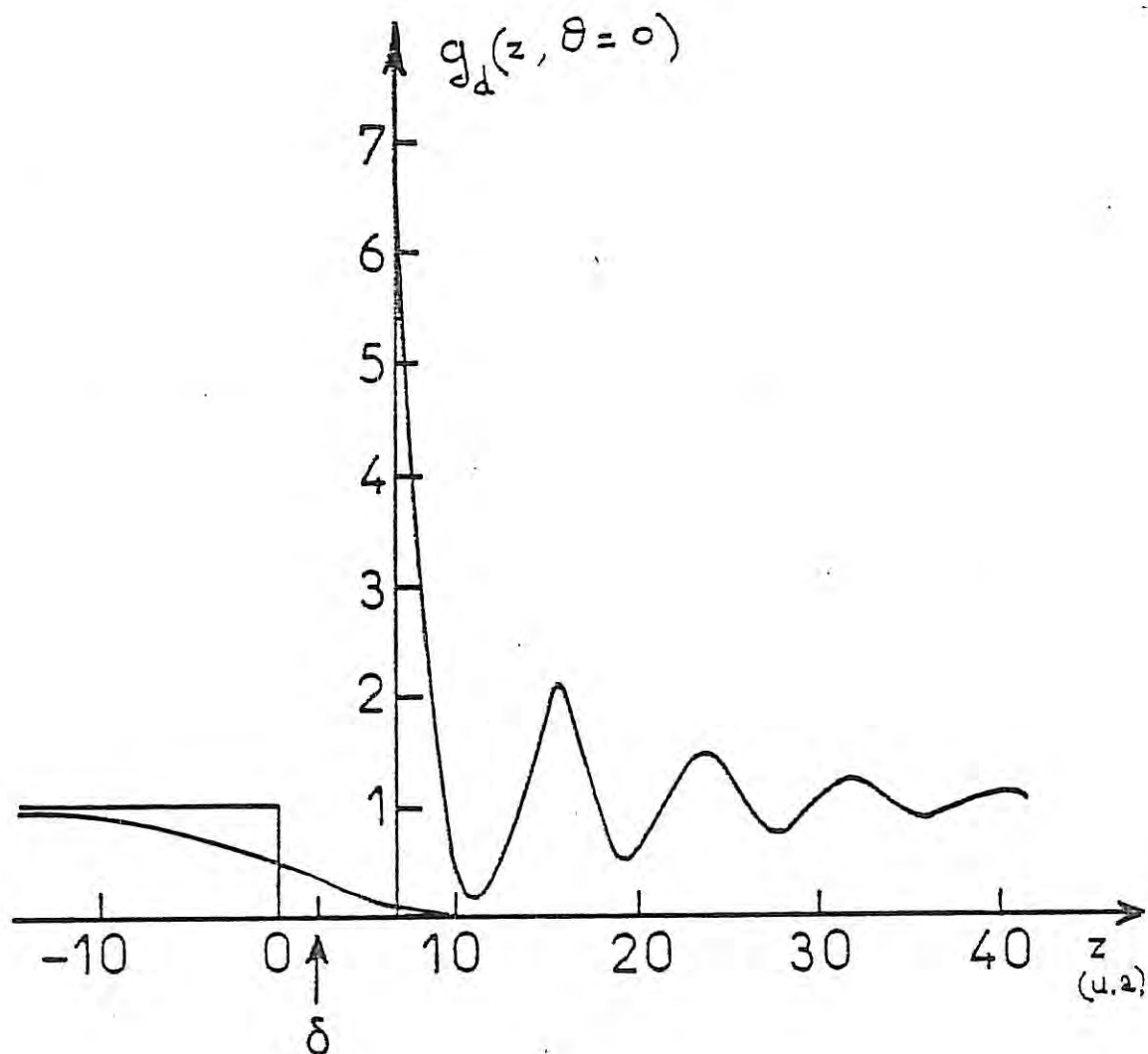


Figure 2

On constate en particulier que les effets d'orientation des dipôles s'étendent sur plusieurs couches à l'intérieur de la solution, contrairement à ce qui est supposé dans la plupart des modèles classiques de la couche interne.

7.2 Effet de la solution sur le profil électronique

Nous allons examiner à présent les résultats que fournit notre modèle de l'interface pour des électrodes de mercure et de gallium. Il faut pour cela préciser les valeurs des 2 paramètres caractérisant l'interaction entre le métal et la solution δ (ou d_1) et $\tilde{\beta}$.

Comme dans le modèle du chapitre 4, nous considérons δ comme un paramètre inconnu dont la valeur est plus petite ou égale à R_{cc} , le rayon cristallographique des ions dans le métal.

En ce qui concerne $\tilde{\beta}$, la relation (5.32) nous montre que ce paramètre traduit une moyenne de plusieurs effets et l'on peut seulement s'attendre à ce que sa valeur soit plus élevée que dans le cas de l'eau, qui ne possède que 10 électrons contre 54 pour le DMSO. Nous avons trouvé alors qu'une valeur de $\tilde{\beta}$ de l'ordre de 10 (soit $\tilde{\lambda} \approx 0.3$) permettait d'obtenir des résultats raisonnables. Aussi ferons-nous varier $\tilde{\beta}$ entre 15 et 45 pour le DMSO.

Considérons d'abord l'effet de la solution sur le profil électronique au potentiel de charge nulle.

Le tableau 1 nous montre l'influence de $\tilde{\beta}$ sur le paramètre du profil α pour deux valeurs de δ , dans le cas de l'électrode de mercure. Rappelons que l'on avait $\alpha_0 = 0.901$ u.a. pour l'interface Hg/vide.

$\delta \backslash \tilde{\beta}$	15	30	45
1 u.a.	0.909	0.917	0.924
R_{cc} (2.12 u.a.)	0.905	0.908	0.911

Tableau 1

Paramètre du profil électronique (en u.a.) pour l'interface
Hg/DMSO ($\rho_i = 0.1$ mole/l)

Comme on pouvait s'y attendre, l'existence d'une répulsion venant de la solution a pour effet d'augmenter α et donc de diminuer la largeur du profil électronique. C'est un phénomène tout à fait analogue à celui observé dans le chapitre précédent. Il est toutefois plus faible car la molécule de DMSO étant plus grosse que la molécule d'eau la barrière répulsive se trouve plus éloignée de la surface du métal.

Dans la figure 3 nous avons représenté la variation du dipole de surface du métal $\delta\chi^m = 4\pi n \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\alpha_0^2} \right)$ en fonction de la distance δ pour 3 valeurs de $\tilde{\beta}$. Le cas de l'électrode de gallium correspondant à $\tilde{\beta} = 30$ est aussi indiqué.

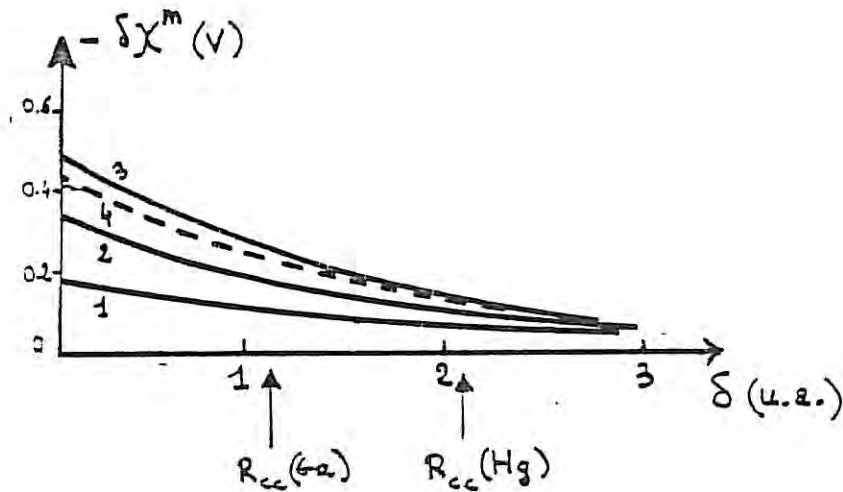


Figure 3

Variation de $\delta\chi^m$ en fonction de δ
 pour différentes valeurs de $\tilde{\beta}$ ($\rho_i = 0.1 \text{ mole/l}$)

(1) Hg $\tilde{\beta} = 15$	(2) Hg $\tilde{\beta} = 30$
(3) Hg $\tilde{\beta} = 45$	(4) Ga $\tilde{\beta} = 30$

Remarquons que nous trouvons des $\delta\chi^m$ du même ordre de grandeur que dans le chapitre précédent (bien que plus petits). Mais cette fois g^m (dip) n'est déterminé que par le 1er terme de (4.8) (avec $\alpha = \beta$) puisque la polarisation d'orientation dans la solution disparaît au point de charge nulle.

La répulsion de la solution n'est toutefois pas suffisante pour maintenir les électrons en $z < d_1$ et une quantité de charge $-\delta q$ franchit le plan $z = d_1$. Au point de charge nulle

$$-\delta q = - \int_{d_1}^{\infty} n \frac{e^{-\alpha z}}{2} dz = -\frac{n}{2\alpha} e^{-\alpha d_1} \quad (5.39)$$

La figure suivante représente la variation de δq en fonction de δ pour le mercure et le gallium ($\tilde{\beta} = 30$)

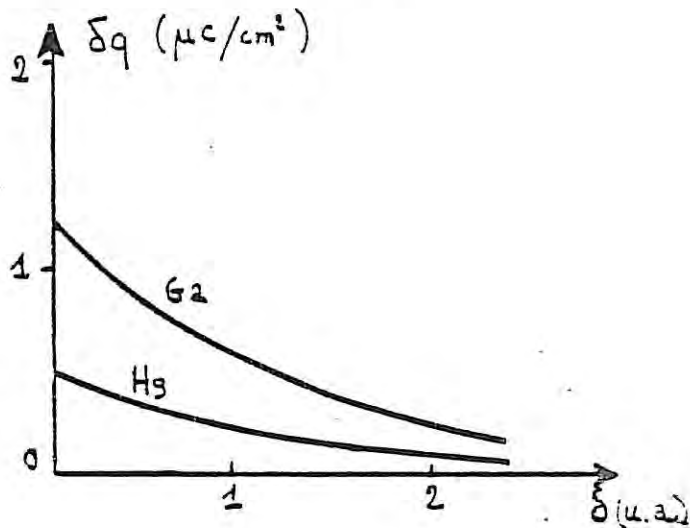


Figure 4

Variation de δq en fonction de δ pour Hg et Ga
($\tilde{\beta} = 30$ $\rho_i = 0.1$ mole/l)

On voit que δq est toujours plus grand pour le gallium que pour le mercure : si $\delta = R_{cc}$, $\delta q \approx 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour Hg et $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour Ga.

Nous avons vu dans le chapitre 4 que ce $\delta q \neq 0$ est responsable de l'orientation privilégiée des molécules de solvant au potentiel de charge nulle : le modèle microscopique montre donc que cet effet est plus important pour le gallium que pour le mercure comme cela était déjà le cas dans les solutions aqueuses. Toutefois, dans le traitement MSA, nous n'avons pas tenu compte de δq dans le calcul de la densité de polarisation $P(z)$ dans la solution et nous devons donc considérer les résultats sur le gallium avec précautions.

7.3 Capacité de l'interface au potentiel de charge nulle

Les différentes contributions à la capacité de l'interface définie par (5.38) sont données dans le tableau suivant dans le cas du mercure pour différentes valeurs de $\tilde{\beta}$ et δ et une concentration en sel de 0.1 mole/l.

Avec les paramètres choisis pour décrire la solution ($\sigma = 8.81$ u.a., $\lambda = 2.39$, $\epsilon = 47$) la capacité de la double-couche face à un métal idéal, donnée par le dernier terme de (5.38) vaudrait $7.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

	$\delta = 1$ u.a.			$\delta = R_{cc}$ (2.12 u.a.)		
$\tilde{\beta}$	15	30	45	15	30	45
$\left[4\pi n \frac{\partial(\frac{1}{2}\alpha^2)}{\partial q_m}\right]^{-1}$	-7	-7.2	-7.6	-6.7	-6.7	-7
$1/4\pi\delta$	16.7	16.7	16.7	7.9	7.9	7.9
C	20.8	18.7	16.7	9.1	9.1	8.7

Tableau 2

Différentes contributions (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) à la capacité C de l'interface Hg/DMSO ($\rho_i = 0.1$ mole/l)

Dans le chapitre précédent nous avons calculé $\left[4\pi n \frac{\partial(\frac{1}{2}\alpha^2)}{\partial q_m}\right]^{-1}$ pour l'interface métal/vidé et trouvé que la capacité valait $-6.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Nous voyons donc que la présence de la solution modifie assez peu la valeur de cette capacité. L'effet direct de la solution sur les variations du profil électronique avec la charge est donc faible. C'est déjà ce qu'on avait trouvé dans le chapitre précédent pour l'électrode de mercure. Le fait que les molécules de DMSO sont plus grosses que les molécules d'eau diminue encore plus ce couplage, malgré l'augmentation de $\tilde{\beta}$.

Néanmoins la capacité de l'interface ne se réduit pas à la simple juxtaposition des capacités C (métal idéal/solution) et C (métal nu/vide). Si c'était le cas on obtiendrait une capacité totale négative. Ce qui est déterminant c'est la compensation entre $4\pi n \frac{\partial(V/2^2)}{\partial q_m}$ et $4\pi\delta$, qui permet d'obtenir finalement une capacité totale raisonnable. A titre de comparaison notons que la capacité expérimentale est de $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour une solution de LiClO_4 à la même concentration de 0.1 mole/l. Nous voyons donc encore une fois le rôle crucial joué dans notre modèle par le paramètre δ qui traduit l'interpénétration entre le métal et la solution.

Les mêmes calculs effectués sur l'électrode de gallium montrent, dans les limites indiquées plus haut, que l'on peut s'attendre à trouver $C_{\text{Ga}} > C_{\text{Hg}}$, ce qui est conforme aux observations expérimentales.

7.4 Influence de la concentration en sel : diagramme de Parsons-Zobel

Pour les solutions de LiClO_4 dans le DMSO, que notre modèle représente grossièrement, on s'accorde à considérer qu'il n'y a pas d'adsorption spécifique des ions à la surface du métal¹⁰⁵, ce qui se traduit par un diagramme expérimental de Parsons-Zobel²⁹ ($1/C$ fonction de $1/C_d$ pour différentes concentrations en sel) linéaire et de pente unité. L'hypothèse de Grahame¹⁰ consiste alors à supposer qu'il n'y a pas d'ions dans la couche interne.

Le modèle microscopique qui vient d'être décrit admet au contraire que les ions peuvent venir au contact de l'électrode. On pourrait donc se demander si les résultats fournis par ce modèle ne sont pas en contradiction avec le diagramme expérimental de Parsons-Zobel.

On peut toujours réécrire (5.38) au point de charge nulle sous la forme :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_d} + 4\pi n \frac{\partial(V/2^2)}{\partial q_m} + 4\pi\delta + \frac{2\pi\sigma}{\epsilon} \left(1 + \frac{\epsilon-1}{\lambda}\right) \quad (5.40)$$

où $C_d = \frac{\epsilon K}{4\pi}$

Si le métal est supposé idéal, on a simplement :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_d} + \frac{2\pi\sigma}{\epsilon} \left(1 + \frac{\epsilon - 1}{\lambda}\right) \quad (5.41)$$

Ces expressions de la capacité de l'interface ne sont valides en toute rigueur dans l'approximation MSA qu'aux faibles concentrations en sel ($\kappa\sigma \ll 1$) : cette limitation permet de découpler dans les équations la partie ionique de la partie dipolaire. Aux concentrations plus élevées il apparaîtrait des termes de couplage ion-molécule difficiles à traiter. Blum et Henderson⁸⁴ suggèrent toutefois que ces termes supplémentaires restent petits.

(5.41) nous fournit alors une relation entre $1/C$ et $1/C_d$ qui est bien linéaire et de pente unité. Cela est déjà un résultat important de l'approximation MSA:

Lorsque le métal n'est plus idéal, nous avons vérifié que les modifications du profil électronique avec la concentration en sel sont tout à fait négligeables si l'on garde δ constant (dans une gamme de concentration allant de 0.01 mole/l à 1 mole/l). Le nombre de molécules de solvant au contact de l'électrode étant toujours beaucoup plus important que le nombre d'ions (au moins au point de charge nulle), on peut s'attendre à ce que δ soit principalement déterminé par la présence des molécules et ne dépende que très peu de la concentration en sel.

(5.40) nous montre que la relation de Parsons-Zobel sera alors bien vérifiée.

8. CONCLUSION

Le modèle présenté dans ce chapitre renouvelle plus radicalement la description de la double couche électrochimique que le modèle exposé dans le chapitre précédent qui ne se différenciait de l'approche classique que par le traitement microscopique du métal.

Il est difficile de comparer les prédictions quantitatives de ces deux modèles car nous avons été contraints de les appliquer à des systèmes différents. Le premier a été appliqué au cas des solutions aqueuses pour lesquelles règne un certain consensus quant à la valeur des paramètres décrivant la couche de solvant au voisinage de l'électrode. Le second, en raison des limitations inhérentes à l'approximation MSA, ne pouvait être appliqué qu'au cas des solvants aprotiques. Par ailleurs dans le chapitre 4 nous n'avons considéré que la couche interne en supposant que la couche diffuse se réduisait à un plan chargé, ce qui correspond au cas de solutions extrêmement concentrées. Au contraire, dans ce dernier chapitre, l'étude est limitée en théorie au cas des solutions diluées.

Il nous semble donc plus important de souligner les similitudes et les différences qualitatives qui peuvent exister entre ces deux modèles et les résultats qu'ils fournissent.

Nous avons vu que dans les deux cas le métal apporte une contribution importante à la capacité de l'interface et que l'on peut s'attendre à ce que $C(\text{Ga}) > C(\text{Hg})$ en accord avec les observations expérimentales. La capacité de l'interface ne se réduit pas à la juxtaposition des capacités de la solution et du métal nu, et l'interpénétration entre les deux milieux joue un rôle essentiel. Il faut toutefois souligner que dans les deux modèles le profil des électrons reste en première approximation celui de l'interface métal-vide, que la pénétration des électrons dans la solution n'excède pas un diamètre moléculaire et que finalement seules les molécules au contact de l'électrode jouent un rôle important pour les électrons.

Dans le traitement microscopique de la solution par l'approximation MSA la chute de potentiel due aux dipôles est équivalente à celle que l'on aurait dans une monocouche moléculaire, caractérisée par une constante diélectrique effective de l'ordre de 5 pour tous les solvants y compris l'eau. Cette constante diélectrique ne provient que de l'orientation des dipôles permanents et néglige toute polarisabilité moléculaire. Dans le chapitre précédent, nous avons attribué une constante diélectrique de 6 au film diélectrique et il est vraisemblable que cette valeur intègre une part de la polarisation d'orientation.

Le modèle proposé ici devrait être amélioré en tenant compte du fait que les particules de la solution (ions et molécules) peuvent avoir des tailles différentes et que d'autre part l'orientation des molécules au potentiel de charge nulle dépend de la forme du profil électronique.

Pour mettre en évidence les différences de comportement entre solvants aprotiques il est probable toutefois que des paramètres spécifiques devraient être introduits tenant compte par exemple de la forme des molécules, de leur polarisabilité, etc...



A P P E N D I C E I

POTENTIEL ELECTROSTATIQUE DANS L'INTERFACE

Par intégration de l'équation de Poisson (5.28) on obtient (en utilisant aussi (5.16) et (5.26)) :

a) pour les charges q_m négatives ($z_0 > 0$)

$$\varphi(z) = -\frac{2\pi n}{\alpha^2} e^{\alpha(z-z_0)} \quad z < 0$$

$$\varphi(z) = 2\pi n \left(z^2 - \frac{e^{\alpha(z-z_0)}}{\alpha^2} \right) \quad 0 < z < z_0$$

$$\varphi(z) = 2\pi n \left[z_0(2z-z_0) - \frac{z}{\alpha^2} + \frac{e^{-\alpha(z-z_0)}}{\alpha^2} \right] \quad z_0 < z < d_1$$

$$\begin{aligned} \varphi(z) = 2\pi n \left[z_0(2d_1-z_0) - \frac{z}{\alpha^2} + \frac{e^{-\alpha(z-z_0)}}{\alpha^2} \right] + 4\pi n z_0/\kappa \\ + 4\pi \int_{d_1}^z dz' P(z') - \frac{4\pi n}{\kappa} z_0 e^{-\kappa(z-d_1)} \quad z > d_1 \end{aligned}$$

b) pour les charges q_m positives ($z_0 < 0$)

$$\varphi(z) = -\frac{2\pi n}{\alpha^2} e^{\alpha(z-z_0)} \quad z < z_0$$

$$\varphi(z) = -2\pi n \left[(z-z_0)^2 + \frac{z}{\alpha^2} - \frac{e^{-\alpha(z-z_0)}}{\alpha^2} \right] \quad z_0 < z < 0$$

$$\varphi(z) = 2\pi n \left[z_0(2z-z_0) - \frac{z}{\alpha^2} + \frac{e^{-\alpha(z-z_0)}}{\alpha^2} \right] \quad 0 < z < d_1$$

Pour $d_1 < z$ le potentiel est donné par la même expression que dans le cas $q_m < 0$.

A P P E N D I C E 2

Nous explicitons dans cet appendice les coefficients intervenant dans l'expression (5.35).

$$C_1 = \frac{1}{\pi n} \left[-1.6423 n^{2/3} + 0.25037 n^{1/3} + 0.006584 \right]$$

$$C_2 = \frac{1}{\pi n} \frac{\ln 2}{72}$$

$$E = \frac{\tilde{\beta}}{2\pi n} (2\rho_i + \rho_d) \frac{1+2\eta}{(1-\eta)^2}$$

$$D = \frac{8\pi \mu^2 \rho_d}{kT \lambda (2+\lambda)}$$

Ces coefficients sont calculés une fois pour toutes pour un métal et un solvant donnés.

C O N C L U S I O N

La description classique de l'interface électrochimique repose sur une décomposition de l'espace en trois zones : le métal, la couche interne et la couche diffuse. En l'absence d'absorption spécifique on suppose que la couche interne est constituée uniquement de molécules de solvant et toute l'information intéressante est concentrée dans cette zone. En réalité, l'expérience ne nous fournit qu'une information globale sur l'interface et notre connaissance de la couche interne est tributaire aussi bien des hypothèses concernant son couplage avec les milieux adjacents que de la modélisation même de ces milieux. Dans la description la plus courante de l'interface le métal n'a pas de contribution directe à la capacité totale. Un tel résultat, nous l'avons montré, ne peut être déduit de l'expérience, qui bien au contraire indique que la nature du métal influe considérablement sur la valeur de la capacité au potentiel de charge nulle. Par ailleurs il nous a semblé que l'hypothèse d'un métal ne pouvant répondre à une perturbation électrique venant de la solution était peu compatible avec ce que l'on sait aujourd'hui des surfaces métalliques.

L'objet essentiel de ce travail a consisté à analyser le rôle du métal. Les électrodes de mercure et de gallium étant celles pour lesquelles on dispose du plus grand nombre de résultats expérimentaux fiables, il nous a fallu dans un premier temps élaborer un modèle pour la surface d'un métal liquide. Nous avons vu que nos connaissances aussi bien théoriques qu'expérimentales sur la structure superficielle des métaux liquides sont encore rudimentaires.

Le traitement que nous avons proposé et qui suppose un profil ionique très étroit permet néanmoins une bonne estimation du travail de sortie électronique. Il est par ailleurs suffisamment simple pour pouvoir être appliqué à l'interface électrochimique.

Dans cette théorie au 1er ordre en pseudopotentiel le système de référence naturel est le plasma à un composant (OCP) dont les propriétés de volume sont aujourd'hui bien connues.

Nous avons montré quelles méthodes théoriques pouvaient être utilisées pour étudier la surface d'un tel système. La détermination self-consistante des profils ioniques et électroniques est une tâche qui reste à accomplir.

Dans le cadre de ce modèle, la modification apportée par la solution à la structure superficielle du métal se réduit à la modification du profil électronique. Le couplage entre les électrons de conduction et les molécules de solvant est à la fois électrostatique et d'origine quantique, dû à la répulsion des électrons des orbitales moléculaires. Son effet est de diminuer le potentiel de surface du métal de quelques dixièmes de volt. Lorsque la charge portée par l'électrode varie, le dipôle à la surface du métal se déforme et la capacité correspondante est négative et vaut plusieurs microfarads/cm².

Ce modèle ne remet pas en cause les modèles classiques traitant la polarisation d'orientation des molécules de solvant au voisinage de l'électrode, mais il oblige à modifier de manière importante les paramètres ajustables présents dans ces modèles.

Cette description de l'interface qui dans la dernière partie de ce travail intègre les résultats les plus récents sur la structure des solutions ioniques au voisinage d'une paroi, introduit un certain nombre d'idées nouvelles par rapport à l'approche classique :

- il n'y a plus de séparation spatiale en trois zones mais des milieux qui au contraire peuvent s'interpénétrer. Il existe en outre une zone de l'espace où l'ensemble des particules du système coexistent. Les électrons peuvent pénétrer légèrement dans la solution mais leur concentration au niveau de la seconde couche de molécules est extrêmement faible et on ne peut raisonnablement parler d'électrons solvatés. Néanmoins, cette pénétration est suffisante au potentiel de charge nulle pour créer une orientation privilégiée des molécules de solvant. On peut par ailleurs s'interroger sur les conséquences d'un tel modèle sur les phénomènes de transfert de charge aux électrodes.

- le métal apporte une contribution importante à la capacité de l'interface. Cette contribution dépend fortement du degré d'interpénétration avec la solution. En conséquence, il nous semble peu utile d'accroître la sophistication des modèles relatifs à la polarisation dans la solution sans prendre en compte un tel effet.

- le concept d'hydrophilicité auquel on fait appel classiquement pour expliquer les variations observées avec la nature du métal n'est pas remis en cause mais sa traduction quantitative doit être réexaminée. Il apparaît en effet que sans faire appel à cette notion et quelles que soient les valeurs des paramètres utilisés, la capacité de l'électrode de gallium est supérieure à celle de l'électrode de mercure. Les tailles des ions métalliques et les différences de densité électronique sont dans le cadre de notre modèle les paramètres déterminants.

- l'existence d'une relation linéaire entre $1/C$ et $1/C_d$ où C_d est la capacité de Gouy-Chapman peut être obtenue en accord avec l'expérience tout en supposant que les ions peuvent approcher la surface du métal aussi près que les molécules. Ce point est en contradiction avec l'hypothèse de Grahame.

- la séparation formelle de la chute de potentiel en plusieurs com-

posantes $g^m(\text{dip})$, $g^s(\text{dip})$ et $g_s^m(\text{ion})$ peut être source de confusion tant qu'un modèle microscopique décrivant l'ensemble de l'interface n'est pas introduit. Mais dans ce cas cette séparation devient inopérante et il est plus justifié de considérer les chutes de potentiel associées aux distributions des particules.

Les résultats obtenus dans ce travail ne peuvent être considérés comme réellement quantitatifs en raison des hypothèses simplificatrices que nous avons adoptées. Nous avons vu ainsi que l'utilisation d'un pseudopotentiel local pour le mercure n'est pas satisfaisante. De même il conviendrait de considérer des tailles différentes pour les particules de la solution. Néanmoins notre modélisation de l'interface contient à notre avis les ingrédients physiques essentiels :

- le métal est caractérisé par sa densité électronique, par l'interaction ion-électron et par le rayon cristallographique des ions. On peut rendre compte de manière satisfaisante du travail de sortie.

- la description de la solution fait appel à des grandeurs aussi fondamentales que la densité des molécules de solvant, leur moment dipolaire et leur taille, ainsi que la concentration en sel. Le traitement MSA permet de retrouver l'ordre de grandeur de la permittivité des solvants aprotiques et pour les solutions diluées il se ramène à la théorie de Debye et Hückel.

- le couplage métal-solution traduit à la fois la non miscibilité des deux milieux et leur degré d'interpénétration. L'interaction électron-molécules contient une partie électrostatique et une partie répulsive d'origine quantique.

On peut donc penser que l'on possède un outil bien adapté à l'étude de la physique de l'interface. Mais précisément parce que ce modèle se situe à un niveau fondamental, la comparaison à l'expérience est moins immédiate et plus ambitieuse que dans les modèles semi-microscopiques de l'approche classique.

Nous estimons que la démarche entreprise s'apparente à celle qui a consisté à décrire les solutions ioniques homogènes à l'aide du modèle primitif restreint. Celui-ci a permis de dégager la physique des phénomènes mais la comparaison à l'expérience a nécessité le franchissement d'une étape supplémentaire dans laquelle la physico-chimie du système a été réintroduite par l'intermédiaire de forces spécifiques, par la solvatation, etc... Dans la description de l'interface qui est proposée ici il est évident que l'introduction d'une interaction directe entre les ions du métal et les particules de la solution serait un pas important qui permettrait d'estimer l'interpénétration moyenne entre le métal et la solution. Une description plus fine de la molécule de solvant permettrait également de mieux décrire la polarisation dans la solution ainsi que le couplage non-électrostatique avec les électrons du métal.

Dans ce travail, nous nous sommes limités à l'étude des électrodes liquides idéalement polarisées. L'apparition de résultats précis sur des électrodes bien définies de cuivre d'argent et d'or constitue une donnée nouvelle et intéressante d'un point de vue théorique, puisqu'on peut admettre que la structure ionique de ces métaux est bien connue même au voisinage de la surface (tout au moins pour les plans les plus denses).

La théorie de la fonctionnelle de la densité exposée dans le 1er chapitre permet d'envisager l'étude de ces surfaces pourvu que l'on sache bien caractériser les interactions ion-électron. L'application récente de la théorie du pseudopotentiel au cas des métaux présentant une hybridation entre états s et d devrait permettre d'étendre le travail présenté ici à l'interface métal noble/solution.

Une telle extension permettrait d'envisager l'étude parallèle des propriétés électriques et des propriétés optiques, pour lesquelles on dispose de nombreuses mesures relatives à ce type d'interface.



B I B L I O G R A P H I E

- 1 Reeves R.M. in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. Conway B.E. et Bockris J. O'M., Plenum Press, New York, Vol. 9, 239 (1974).
- 2 Conway B.E., *Adv. Colloid Interface Sci.* 8, 91 (1977).
- 3 Habib M.A. in *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 12, 131 (1977).
- 4 Trasatti S. in *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 13, 81 (1979).
- 5 Helmholtz H., *Pogg. Ann.* LXXXIX, 211 (1853).
- 6 Gouy G., *J. Phys.* 9, 457 (1910).
- 7 Chapman D.L., *Phil. Mag.* 25, 475 (1913).
- 8 Stern O., *Z. Electrochem.* 30, 508 (1924).
- 9 Frumkin A.N., *J. Electrochem. Soc.* 107, 461 (1960).
- 10 Grahame D.C., *Chem. Rev.* 41, 441 (1947) ; *Ann. Rev. Phys. Chem.* 6, 337 (1955).
- 11 Parsons R. in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. Bockris J. O'M., Butterworths, London, vol. 1 (1954) ; in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Ed. Delahay P. et Tobias C.W., Interscience, New York, 1, 1 (1961).
- 12 Watts - Tobin R.J., *Phil. Mag.* 6, 133 (1961) ; Mott. N.F. et Watts-Tobin R.J., *Electrochimica Acta*, 4, 79 (1961).
- 13 Macdonald J.R. et Barlow C.A., *J. Chem. Phys.* 36, 3062 (1962).
- 14 Henderson D. et Blum L., *J. Chem. Phys.*, 69, 5441 (1978).
- 15 Kirkwood J.G., *J. Chem. Phys.* 2, 767 (1934).
- 16 Levine S. et Outhwaite C.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 74, 1670 (1978).
- 17 Outhwaite C.W., Bhuiyan L.B. et Levine S., *Chem. Phys. Letters*, 64, 150 (1979) ; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 76, 1388 (1980).

- 18 Levine S., Outhwaite C.W. et Bhuiyan L.B., *J. Electroanal. Chem.*, 123, 105 (1981).
- 19 Bhuyian L.B., Outhwaite C.W. et Levine S., *Mol. Phys.* 42, 1271 (1981)
- 20 Blum L., *J. Phys. Chem.* 81, 136 (1977).
- 21 Henderson D., Blum L. et Smith W.R., *J. Phys. Letters* 63, 381 (1979).
- 22 Henderson D. et Blum L., *J. Electroanal. Chem.*, 111, 217 (1980).
- 23 Carnie S.L., Chan D.Y.C., Mitchell D.J. et Ninham B.W. *J. Chem. Phys.* 1472 (1981).
- 24 Lozaga-Cassou M., Saavedra-Barrera R. et Henderson D., *J. Chem. Phys.* 77, 5150 (1982).
- 25 Croxton T.L. et McQuarrie, *Chem. Phys. Letters* 68, 489 (1979) ; *Mol. Phys.* 42, 141 (1981).
- 26 Torrie G.M. et Valleau J.P., *Chem. Phys. Letters* 65, 343, (1979) ; *J. Chem. Phys.* 73, 5807 (1980) ; Meeting of the Electrochemical Society, Montreal, (1981), Extended abstract p. 1030.
- 27 Valleau J.P. et Torrie G.M., Meeting of the Electrochemical Society, Montreal (1981), Extended abstract p. 1021 ; *J. Chem. Phys.* 76, 4623 (1982).
- 28 Bhuiyan L.B., Blum L. et Henderson D., *J. Chem. Phys.* 78, 442 (1983).
- 29 Parsons R. et Zobel F.G.R., *J. Electroanal. Chem.* 9, 333 (1965).
- 30 Shlepakov A.V. et Bagotskaya I.A., *Elektrokhimiya*, 18, 26 (1982).
- 31 Grahame D.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2093 (1957).
- 32 Frumkin A.N., *Phil. Mag.* 40, 363 (1920) ; *Z. Phys. Chem.*, 103, (1926) *Z. Phys. Chem.*, 35, 792 (1926).
- 33 De Battisti A. et Trasatti S., *Croat. Chem. Acta* 48, 607 (1976).
- 34 Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.* 64, 128 (1975).
- 35 Bockris J. O'M., Devanathan M. et Müller K., *Proc. R. Soc. A* 274, 55 (1963).
- 36 Damaskin B.B., *Elektrokhimiya* 1, 1258 (1965) ; 2, 828 (1966).
- 37 Levine S., Bell G. et Smith A., *J. Phys. Chem.* 73, 3534 (1969).

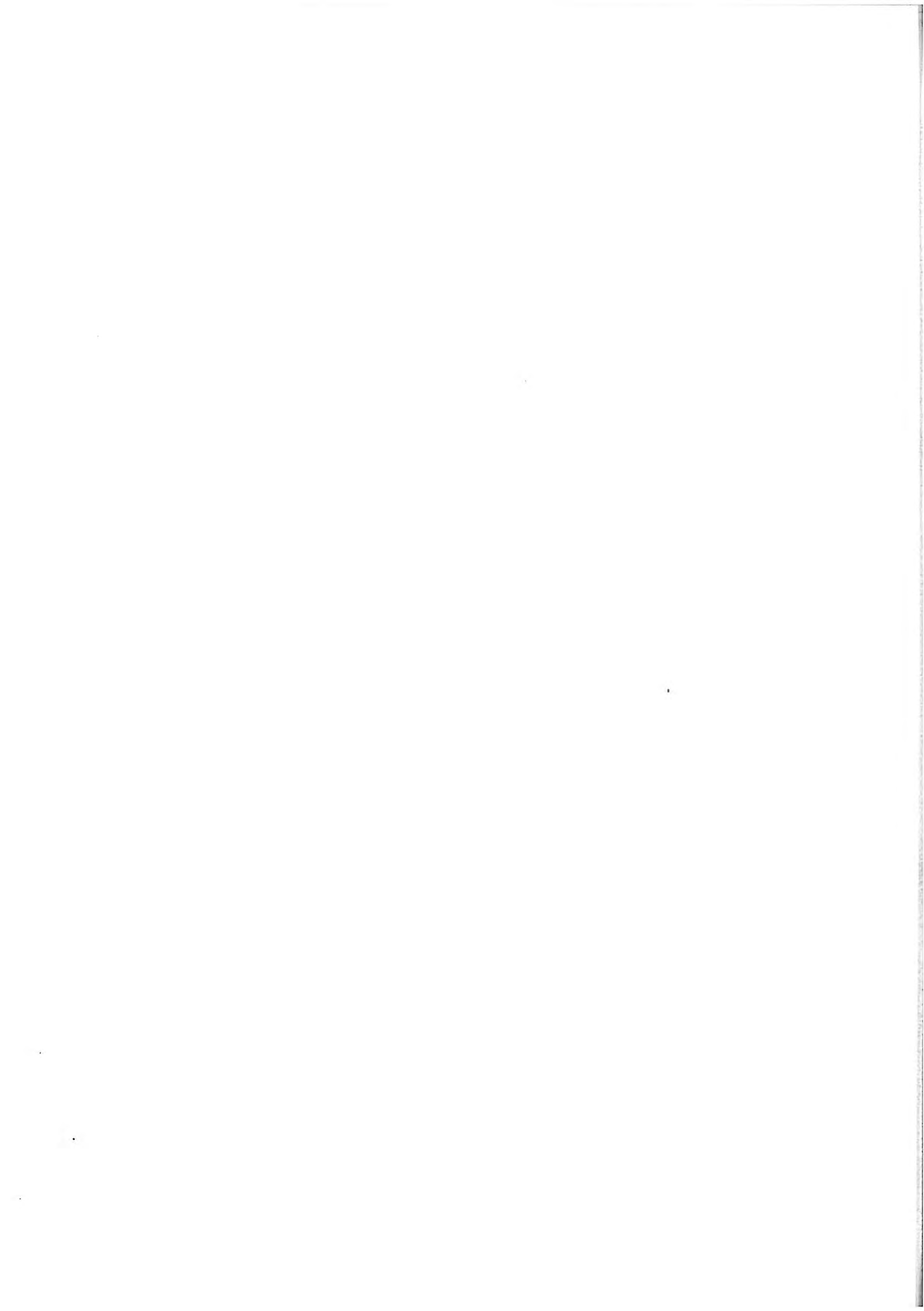
- 38 Damaskin B. et Frumkin A.N., *Electrochim. Acta.*, 19, 173 (1974).
- 39 Parsons R., *J. Electroanal. Chem.*, 59, 229 (1975).
- 40 Damaskin B.B., *J. Electroanal. Chem.*, 75, 359 (1977).
- 41 Fawcett W.R., *J. Phys. Chem.* 82, 1385 (1978).
- 42 Fawcett W.R., Levine S., de Nobriga R.M. et McDonald A.C., *J. Electroanal. Chem.*, 111, 163 (1980).
- 43 Parsons R., *Electrochim. Acta*, 21, 681 (1976).
- 44 Parsons R., *Croat. Chim. Acta*, 48, 597 (1976).
- 45 Parsons R., *J. Electroanal. Chem.*, 123, 141 (1981).
- 46 Cooper I.L. et Harrison J.A., *J. Electroanal. Chem.*, 66, 85 (1975).
- 47 Parsons R., *J. Electroanal. Chem.*, 109, 369 (1980).
- 48 Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.*, 123, 121 (1981).
- 49 Trasatti S., *Colloids Surf.*, 1, 173 (1980).
- 50 Frumkin A.N., Grigoryev N.B. et Bagotskaya I.A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 157, 957 (1964).
- 51 Frumkin A.N. et Gorodetskaya A., *Z. Phys. Chem.* 136, 215 (1928).
- 52 Valette G., Thèse, Paris (1977).
- 53 Lecoeur J., Thèse, Paris (1979).
- 54 Hamelin A. et Lecoeur J., *Surf. Sci.* 57, 774 (1976).
- 55 Lecoeur J., Andro J. et Parsons R., *Surface Sci.* 114, 320 (1982).
- 56 Trasatti S. in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Ed. Gerischer H. et Tobias C.W., Interscience, New York, 10, 213 (1977).
- 57 Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.*, 33, 351 (1971).
- 58 Frumkin A., Damaskin B., Grigoryev N. et Bagotskaya I., *Electrochim. Acta*, 19, 69 (1974) ; *Electrochim. Acta*, 19, 74 (1974).
- 59 Frumkin A.N., Polianovskaya N., Grigoryev N. et Bagotskaya I., *Electrochim. Acta* 10, 793 (1965).

- 60 Lang N.D., Phys. Rev. B4, 4234 (1971) ; Solid State Comm. 9, 1015 (1971).
- 61 Newns D.M., Phys. Rev. B1, 3304 (1970).
- 62 Beck D.E. et Celli V., Phys. Rev. B2, 2955 (1970).
- 63 Bockris J. O'M. et Habib M.A., J. Electroanal. Chem. 68, 367 (1976).
- 64 Trasatti S., J. Electroanal. Chem., 52, 313 (1974).
- 65 Bockris J. O'M. et Argade S.D., J. Chem. Phys., 49, 5133 (1968).
- 66 Bockris J. O'M et Habib M.A., Electrochim. Acta, 22, 41 (1977).
- 67 Wells R.L. et Fort Jr. T., Surf. Sci. 32, 554 (1972).
- 68 Kuklin R.N., Elektrokhimiya, 13, 1182, 1796 (1977).
- 69 Rice O.K., Phys. Rev. 31, 1051 (1928).
- 70 Kornyshev A.A. et Vorotyntsev M.A., Surf. Sci. 101, 23 (1980) ; Can. J. Chem. 59, 2031 (1981).
- 71 Kornyshev A.A., Schmickler W. et Vorotyntsev M.A., Phys. Rev. B, 25, 5244 (1982).
- 72 Badiali J.P. et Goodisman J., J. Electroanal. Chem. 91, 151 (1978).
- 73 Badiali J.P., Rosinberg M.L. et Goodisman J., J. Electroanal. Chem., 130, 31(1981).
- 74 Grimley T.B. in "The nature of the surface chemical bond" p.1, Ed. Rhodin T.N. et Ertl G., North Holland (1979).
- 75 Duke C.B. et Alferieff M.E., J. Chem. Phys. 16, 923 (1967).
- 76 Badiali J.P., Rosinberg M.L. et Goodisman J., J. Electroanal Chem. 143, 73 (1983).
- 77 Rosinberg M.L., Badiali J.P. et Goodisman J., 161st Meeting of the Electrochemical Society, Montreal (1982) Extended Abstracts p.1035
- 78 Rosinberg M.L., Regnaut C., Badiali J.P. et Goodisman J., 33^{ème} Meeting de la Société Internationale d'Electrochimie, Lyon (1982), Extended Abstracts p. 40.
- 79 Yeager E., J. Physique 38, C5, 1 (1977) ; in "Non-traditional approaches to the study of the solid-electrolyte interface", Ed. Furtak T.E., Kliewer K.L. et Lynch. D., North Holland (1980).

- 80 Badiali J.P., Rosinberg M.L. et Goodisman J., International Conference on Electronic and Molecular Structure of Electrode-Electrolyte Interfaces, Logan (1982), à paraître dans J. Electroanal. Chem.
- 81 Schmickler W., International Conference on Electronic and Molecular Structure of Electrode-Electrolyte Interfaces, Logan (1982), à paraître dans J. Electroanal. Chem.
- 82 Carnie S.L. et Chan D.Y., J. Chem. Phys. 73, 2949 (1980).
- 83 Blum L. et Henderson D., J. Chem. Phys. 74, 1902 (1981).
- 84 Henderson D. et Blum L., J. Electroanal. Chem., 132, 1 (1982).
- 85 Henderson D. et Blum L., Faraday Symposium on the structure of the Interfacial Region, Oxford (1981).
- 86 Vericat F., Blum L. et Henderson D., J. Chem. Phys., 77, 5808, (1982).
- 87 Isbister D.J. et Freasier B.C., J. Stat. Phys., 20, 331 (1979).
- 88 Vorotyntsev M.A. et Kornyshev A.A., Elektrokhimiya 15, 660 (1979).
- 89 Badiali J.P., Rosinberg M.L., Vericat F. et Blum L., soumis au J. Electroanal. Chem.
- 90 Blum L., Chem. Phys. Lett. 26, 200 (1974) ; J. Chem. Phys. 61, 3263 (1974) ; J. Stat. Phys. 18, 451 (1978).
- 91 Vericat F. et Blum L., J. Stat. Phys. 22, 593 (1980).
- 92 Adelman S.A. et Deutch J.M., J. Chem. Phys. 60, 3935 (1974).
- 93 Adelman S.A. et Chen S., J. Chem. Phys. 70, 4291 (1979).
- 94 Levesque D., Weis J.J. et Patey G.N., Chem. Phys. Lett. A66, 115 (1978) ; J. Chem. Phys. 72, 1887 (1980).
- 95 Outhwaite C.W., Mol. Phys. 31, 1345 (1976) ; 33, 1229 (1977).
- 96 Chan D.Y.C., Mitchell D.J. et Ninham B.W., J. Chem. Phys. 70, 2946 (1979).
- 97 Patey G.N. et Valleau J.P., J. Chem. Phys. 63, 2334 (1975).
- 98 Baxter R.J., Aust. J. Phys. 21, 563 (1968) ; J. Chem. Phys. 52, 4559 (1970).
- 99 Wertheim M.S., J. Chem. Phys., 55, 4291 (1971).
- 100 Henderson D., Abraham F.F. et Barker J.A., Mol. Phys. 31, 1291 (1976).

- 101 Percus J.K., J. Stat. Phys. 15, 423 (1976).
- 102 Payne R., J. Am. Chem. Soc. 89, 489 (1967).
- 103 Dubova L.M. et Bagotskaya I.A., Elektrokhimiya 13, 64 (1977).
- 104 Bagotskaya I.A. et Dubova L.M., Elektrokhimiya 14, 1383 (1978).
- 105 Levi M.D., Shlepakov A.V., Damaskin B.B. et Bagotskaya I.A., J. Electroanal. Chem., 138, 1 (1982).
- 106 Parsons R. et Biegler T., J. Electroanal. Chem. 21, App. 4 (1969).
- 107 Payne R., J. Phys. Chem. 73, 3598 (1969).

A N N E X E S



A N N E X E I



Density functional calculations for liquid metal surfaces

J Goodisman[†] and M-L Rosinberg[‡]

[†] Department of Chemistry, Syracuse University, Syracuse, New York 13210, USA

[‡] Groupe de Recherches No 4 CNRS, Physique des Liquids et Electrochimie, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received 18 August 1982, in final form 29 September 1982

Abstract. Various forms for the ion density profiles of Cs and Na have been tested in the density functional formalism. The large oscillations expected for Coulombic systems are largely suppressed by the pseudopotential. While oscillatory profiles give some improvement in surface tension, the values obtained are still about twice the experimental ones. It is concluded that the treatment of the pseudopotential or the gradient expansion of the functional is responsible for the unsatisfactory results obtained.

1. Introduction

The local density functional formalism (Evans 1979), extended to Coulombic systems by Evans and co-workers (Telo da Gama and Evans 1979, Telo da Gama *et al* 1980, Evans and Sluckin 1981, Sluckin 1981), can provide a general and powerful description of the thermodynamics of such systems. For an inhomogeneous system, it can yield surface properties and density profiles for the different species present. The difficulty lies in finding a good approximation to the density functional. For the vapour-liquid interface of a simple liquid metal, Evans and Hasegawa (1981) proposed and tested a local density functional which (a) includes the long-range Coulombic interactions exactly, (b) uses a truncated density gradient expansion for the interacting system, (c) treats equivalently electrons and ion cores (allowed if one invokes the pseudopotential formalism for the non-Coulombic part of the electron-ion interaction and treats the pseudopotential in first order). The functional is chosen to yield the correct results for the homogeneous system (no gradients). Since the functional gives the free energy of the inhomogeneous system in terms of the density profiles, minimisation of it yields the surface tension as well as the profiles. Instead of solving the resulting differential equation directly, one can insert parametrised forms for the profiles and minimise the functional with respect to the parameters.

Using one-parameter exponential forms for both ionic and electronic profiles, Evans and Hasegawa (1981) found surface tensions about twice as high as the experimental values for the alkali metals. They argued that this was due to the first-order treatment of the pseudopotential. However, since the first-order theory has successfully been applied to the surfaces of solid metals (Lang 1973), it seems useful to examine the effect of the choice of the ion profile in the present theory, before turning to a more exact one. Since the variational principle is the minimisation of the surface free energy, calculated

surface tensions are necessarily too high, and can only be improved by the use of more flexible trial functions for the profiles. The work reported here involves the use of oscillatory profiles for the ions; it is known that substantial oscillations exist in the density profiles for related Coulombic systems (Badiali *et al* 1983). Experimental results (Lu and Rice 1980) may also indicate oscillatory profiles for the liquid metal surface. For the surface of a solid metal, it is also clear (Lang 1973) that there is a substantial displacement of the electronic profile relative to the ionic profile, with important physical consequences. Such a displacement is not allowed by the exponential profiles so far used for the variational calculations. It is conceivable that this lack is responsible for the high surface tensions obtained.

Trial functions for the ionic profiles, allowing for both displacement and oscillation, have been tested for this density functional. These calculations are presented in § 2. The improvement in surface tension is not substantial. The profiles obtained imply that oscillations are not very important. In § 3 we ascertain, by changing the pseudopotential radius, that at least part of the reduction of oscillations compared with other systems is due to the pseudopotential, which removes part of the Coulombic attraction between electrons and ions. Another reason for our finding smaller oscillations is the width of the determined electronic profile, as the calculations of this section show. Our conclusions about the validity of the functional considered, and about the accuracy of the trial functions used to minimise it, are summarised in § 4.

2. Improved ionic profiles

The density functional proposed for the liquid metal may be written

$$\gamma = \gamma_{es} + \gamma_{ei} + \gamma_{ps} + \gamma_{ii} + \gamma_{ij} \quad (1)$$

with the various contributions defined below, using atomic units. The electrostatic contribution is

$$\gamma_{es} = \frac{1}{2} \iint dz dr' [\rho_i(z) - \rho_e(z)][\rho_i(z') - \rho_e(z')] |r - r'|^{-1}$$

and depends on both the ion density profile ρ_i and the electron density profile ρ_e (both functions of the coordinate z normal to the interface). The electron density profiles must satisfy

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \rho_e(z) = \int_{-\infty}^0 dz n_e.$$

The purely electronic contribution is given by

$$\begin{aligned} \gamma_{ei} = & \int_{-\infty}^{\infty} dz \rho_e(z) \left[\frac{1}{15} (3\pi^2 \rho_e(z))^{2/3} - (3/4\pi) (3\pi^2 \rho_e(z))^{1/3} \right. \\ & - 0.0474 - 0.0155 \ln (3\pi^2 \rho_e(z))^{1/3} \\ & + (d\rho_e/dz)^2 / 72 \rho_e(z) \left. \right] - \int_{-\infty}^0 dz n_e \left[\frac{1}{15} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \right. \\ & \left. - (3/4\pi) (3\pi^2 n_e)^{1/3} - 0.0474 - 0.0155 \ln (3\pi^2 n_e)^{1/3} \right] \quad (2) \end{aligned}$$

the second integral being the contribution of bulk density n_e . It includes the conventional

Table 1. Calculations for Na and Cs using non-oscillatory profile function (equation (6)).

Metal	T (K)	Density n_e ($10^{-3} a_0^{-3}$)	R_c (a_0)	Profile of L and H		Our profile		Surface tension (dyncm ⁻¹)		
				$\alpha(a_0^{-1})$	$\epsilon(a_0^{-1})$	$\alpha(a_0^{-1})$	$\epsilon(a_0^{-1})$	This work	Experimental γ	
Na	371	3.5944	1.70	0.813	0.575	0.813	0.577	419	420.2	191
Cs	302	1.2341	2.67	0.592	0.467	0.586	0.462	154	154.0	70
			2.16	0.709	0.626	0.708	0.626	206	205.8	70

terms for electronic kinetic, exchange, correlation, and inhomogeneity energies. The non-Coulombic part of the ion-electron pseudopotential contributes

$$\gamma_{ps} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \rho_i(z) \int dr' \rho_e(z') V_p(|r-r'|) - \int_{-\infty}^0 dz n_e \int dr' n_e V_p(|r-r'|) \quad (3)$$

where we use a pseudopotential of Ashcroft form: $-r^{-1} + V_p$ with

$$V_p(r) = \begin{cases} 0 & r > R_c \\ r^{-1} & r \leq R_c. \end{cases}$$

The values used for R_c are given in table 1. The contributions γ_{el} and γ_{ps} are commonly used in the density functional theories for metal electrons (Lang 1979). The remaining terms in γ involve the ions alone. In terms of the plasma parameter $\Gamma = (R_s kT)^{-1}$, where $4\pi\rho_e R_s^3/3 = 1$, Evans and Hasegawa (1981) proposed two terms. The first is based on the free energy of the homogeneous system:

$$\gamma_{ii} = kT \left(\int_{-\infty}^{\infty} dz \rho_i(z) (a\Gamma + b\Gamma^{1/4} - c\Gamma^{-1/4} + d \ln \Gamma - \bar{\epsilon}) - \int_{-\infty}^0 dz n_e (a\Gamma_s + b\Gamma_s^{1/4} - c\Gamma_s^{-1/4} + d \ln \Gamma_s - \bar{\epsilon}) \right) \quad (4)$$

where Γ_s is Γ for $\rho_i = n_e$, $a = -0.89752$, $b = 3.78176$, $c = 0.71816$, $d = 2.19951$, and $\bar{\epsilon} = 3.30108$. The second is proportional to the square of the density gradient:

$$\gamma_{ij} = (3/4\pi)^{1/3} \int_{-\infty}^{\infty} dz (x_0^3/528) \rho_i(z)^{-4/3} (d\rho_i/dz)^2 \quad (5)$$

where the value of x_0 is calculated from the Monte Carlo results for the compressibility. Evans and Hasegawa (1981) used a value of $x_0 = 1.53$, except that several different values were tried for Na. We have modified the calculation by calculating x_0 as a function of local density rather than taking a constant value corresponding to bulk fluid. For the large densities considered here, corresponding to $\Gamma_s \gg 1$, this makes only a minor change.

In table 1, we give the parameters obtained by minimising γ for the trial function used by Evans:

$$\rho_{\text{ion}} = \begin{cases} n_e(1 - \frac{1}{2}e^{\alpha z}) & z < 0 \\ n_e(\frac{1}{2}e^{-\alpha z}) & z \geq 0 \end{cases} \quad (6)$$

$$\rho_{\text{elec}} = \begin{cases} n_e(1 - \frac{1}{2}e^{\epsilon z}) & z < 0 \\ n_e(\frac{1}{2}e^{-\epsilon z}) & z \geq 0. \end{cases}$$

The values of α and ϵ found by Evans and Hasegawa (1981) are given for comparison. The various energy contributions are tabulated in table 2, as well as the potential drop across the interface:

$$\Delta V = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^z dz' [\rho_{\text{ion}}(z') - \rho_{\text{elec}}(z')].$$

For the profiles of (6), $\Delta V = 4\pi n_e (d^{-2} - \epsilon^{-2})$.

Table 2. Contributions (in dyn cm⁻¹) to surface tension for Na and Cs.

Metal	R_c (a_0)	Contributions to γ with non-oscillatory profile (dyn cm ⁻¹)					
		γ_i	γ_j	γ_{es}	γ_{ei}	γ_{ps}	ΔV (eV)
Na	1.70	497.6	224.2	30.2	93.3	-425.0	-1.8314
Cs	2.67	164.7	79.1	3.7	68.8	-162.2	-0.7511
	2.16	136.2	95.6	0.48	56.2	-82.7	-0.7335

Metal	R_c (a_0)	Surface tension and contributions (dyn cm ⁻¹) with oscillatory profile						
		γ	γ_i	γ_j	γ_{es}	γ_{ei}	γ_{ps}	ΔV (eV)
Na	1.70	398.4	319.1	242.1	61.6	88.6	-313.1	-1.9296
Cs	2.67	144.3	95.7	85.7	16.0	55.1	-108.2	-0.9063
	2.16	175.6	32.1	106.9	34.0	47.2	-44.7	-0.9738

A more complicated form for the ionic profile, which permits oscillations, is

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ion}} &= n_e(1 - Ae^{\alpha z} \cos \nu z) & z < z_0 \\ \rho &= n_e(Be^{-\alpha z}) & z \geq z_0. \end{aligned} \quad (7)$$

For $\nu = 0$, (7) reduces to (6). There are five parameters (A , B , α , ν and z_0) related by the three conditions: continuity of ρ_{ion} at z_0 , continuity of $d\rho_{\text{ion}}/dz$ at z_0 , and electroneutrality:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \rho_{\text{ion}}(z) = \int_{-\infty}^0 dz n_e. \quad (8)$$

Using the first two to eliminate A and B , we may rewrite the third equation as follows:

$$\tan \nu z_0 = \frac{2\alpha^2 z_0(\alpha^2 - \nu^2) + \alpha\nu^2}{2\alpha^2\nu + \nu^3 - \alpha\nu z_0(\alpha^2 - \nu^2)}. \quad (9)$$

Thus, for any choice of α and ν one determines z_0 , and then A and B from the other conditions. For certain values of α and ν , equation (9) has more than one solution, giving rise to a variety of profiles. Some of these are shown in figure 1 for $\alpha = \nu = 1$; they correspond to $z_0 = -0.13409$, -0.78538 , and -0.83602 , the last being indistinguishable from the second on this plot. A profile with z_0 large and negative is suggestive of the situation for a solid surface, in which the ions are arranged in planes and the electron density is fairly constant at the bulk value until the last ionic plane, outside of which it decreases gradually. To the extent that this structure is maintained in the liquid, one would have an oscillatory ion density profile and an electron density profile centred several a_0 to the right of the last ion peak (Allen and Rice 1978). One could expect that in order to get a good surface tension from a variational calculation, a profile of this kind would be required. Nevertheless, our experiments with function (7) always showed that the lowest ν was obtained when the root z_0 closest to 0 was chosen.

Accordingly, we considered the related trial function

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ion}} &= n_e(1 - Ae^{\alpha(z-z_0)} \cos \nu(z-z_0)) & z < z_0 \\ &= n_e B e^{-\beta(z-z_0)} & z \geq z_0. \end{aligned} \quad (10)$$

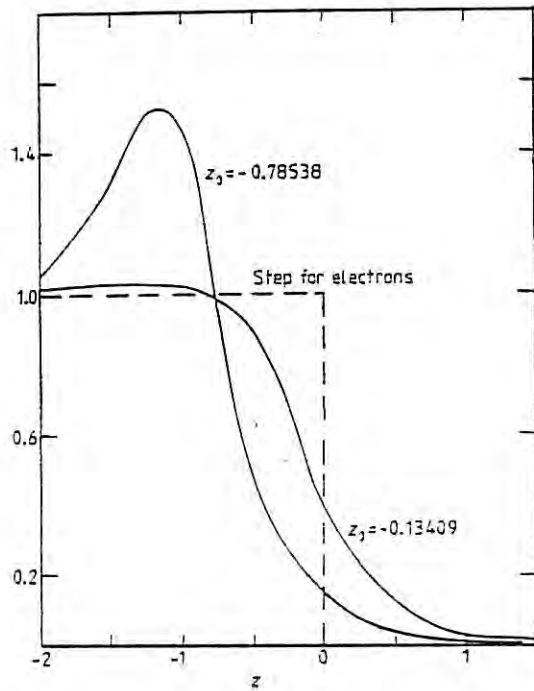


Figure 1. Trial profiles (equation (6)) for $\alpha = \nu = 1$, showing different choices of z_0 which satisfy all auxiliary conditions.

The continuity at z_0 is assured by $A = 1 - B$, the continuity of the slope at z_0 implies $A\alpha = B\beta$ and hence $A = \beta/(\alpha + \beta)$, and the electroneutrality condition may be written

$$z_0 = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\beta^2 - \alpha^2 - \nu^2}{(\beta + \alpha)(\alpha^2 + \nu^2)}.$$

Unlike the corresponding condition (9) for the function (7), this admits only a single solution for z_0 , so that the present function is easier to work with systematically. Although it does not allow the large displacement of ionic from electronic profiles allowed by (7) it does include oscillations. On the other hand, the possibility of β unequal to α gives it additional flexibility. Note that the new function also includes ρ_{ion} of (6) as a special case when ν equals zero. There are now three free parameters in the ionic density profile, and one in the electronic density profile. The minimisation of γ with respect to the four parameters was performed using a gradient search method.

Table 3. Variational parameters: importance of oscillations.

Metal	R_c (a_0)	ϵ (electrons)	Variational parameters		
			$\alpha(a_0^{-1})$	$\beta(a_0^{-1})$	$\nu(a_0^{-1})$
Na	1.70	0.7193†	0.4747	0.7352	0.9266
Cs	2.70	0.6479†	0.2749	0.5239	0.5934
Cs	2.16	0.9351†	0.1718	0.5703	0.5555

† Determined variationally by minimising γ .

The results for sodium and caesium are given in table 2. It can be seen that, although there is noticeable improvement (lowering) of the surface tension, it is by no means substantial enough to give satisfactory agreement with experiment. The profiles obtained for the ions are somewhat oscillatory, and appear quite different from those of the simpler exponential form, since the values of ν obtained by minimising the surface tension (see table 3) differ from zero. Nevertheless, the total potential drop across the interface ΔV is not much changed by the introduction of the additional variational parameters (see tables 2 and 3). We take this as evidence that we have come close to finding the profile that minimises the surface tension, i.e. that the introduction of additional variational parameters would not produce much further change. (These parameters might allow oscillations in the electronic profile, which could decrease γ_{es} by allowing the electrons to follow the ions, at the expense of an increase in the electronic gradient contribution, but γ_{es} is a small contribution to γ .)

If our calculated values for γ are close to the true minima of the density functional, we must conclude that the large difference between calculated and experimental surface tensions is due to problems with the functional itself, or the physical model on which the functional is based. Similarly, the narrowness of the profiles (compared with typical interionic spacings) and the large magnitude of ΔV would be due to flaws in the model. The aspect of the model which seems the most questionable is the use of a pseudopotential in first order for the ion-electron interaction. This suggests testing the functional for a model system without a pseudopotential, and work along these lines is in progress.

An apparent problem with the profiles found has to do with the lack of large oscillations. In Coulombic systems with no pseudopotential, one finds (Badiali *et al* 1983) highly oscillatory profiles, except for very small bulk densities. We consider in the next section the reasons for the absence of strong oscillations in our calculations.

3. Importance of oscillations

It should be noted that the present trial function is not capable of giving very large oscillations. For ρ_{ion} to exceed $2n_e$, the value of A must be greater than unity. Since $A = \beta/(\alpha + \beta)$ with α and β positive, this is impossible. One can show however that smaller oscillations are easily obtained and their absence certainly implies that the minimisation of the functional employed does not require substantial oscillations.

One explanation of the lack of oscillations is the presence of the pseudopotential. The Ashcroft (empty core) pseudopotential corresponds to the removal of the Coulombic attraction for small distances ($r < R_c$), and large oscillations do not occur in the profiles for non-Coulombic systems. To test the hypothesis that the pseudopotential removes the oscillations, we performed variational calculations for decreasing values of R_c . These calculations also serve to show the effect of the choice of R_c , which after all is a semi-empirical parameter of the model, on the calculated surface tension. The results for several choices of R_c are given in table 4. The four parameters α , β , γ and ϵ were determined variationally for each value of R_c . In table 4, we also give the maximum value of the ion density functions, which indicates the importance of oscillations around unity. It is evident that a decrease in R_c leads to an increase in the strength of the oscillations. It is also evident that an unreasonably large increase in R_c would be needed to produce a surface tension in accord with experiment.

The contribution γ_{es} is large and negative (see table 2). It becomes less negative for

Table 4. Effect of pseudopotential parameter and electronic profile (calculations for Na, $T = 371$ K).

Pseudopotential parameter R_c	Electron profile ε	Ionic profile			Maximum profile height	Surface tension
		α	β	γ		
1.60	0.8303†	0.3559	0.8011	0.8196	1.194	433.8
1.40	0.9919†	0.2850	0.8280	0.8079	1.262	484.6
1.20	1.1199†	0.2513	0.8578	0.7923	1.301	520.3
1.70	1.35	0.2850	0.8124	0.7904	1.253	433.8
1.70	1.85	0.2639	0.8252	0.7767	1.277	466.7
1.70	2.85	0.2511	0.8311	0.7711	1.291	526.1

† Determined variationally together with ionic profile.

the oscillatory profile. However, the resulting increase in γ is more than compensated by the decrease in γ_{ij} , producing a smaller surface tension. It appears that γ_{ij} is the term in the functional responsible for the existence of the oscillations. It may be noted that γ_{ij} (gradients) and γ_{es} (electrostatic) change only slightly.

A second reason for the lack of large oscillations seems to be the electron density profile. This is shown by the results of calculations (see table 4) in which we fix ε instead of changing it variationally. Larger values of ε produce larger oscillations in the ion density profile although the effect of increasing ε on the oscillations is smaller than the effect of increasing R_c . Of course, using ε larger than the variational value increases the surface tensions, due to the increasing electronic contributions. An oscillatory electronic profile could also favour oscillations in the ionic profile, while (if electronic and ionic oscillations were in phase) decreasing the magnitude of ΔV . Note, though, that the Monte Carlo calculations give oscillations in the ion profile for non-oscillatory electron profiles (Badiali *et al* 1983).

5. Conclusions

Minimisation of the surface free energy, as given by the Evans-Hasegawa functional, yields surface tensions too high by a factor of 2. Experiments with more flexible trial functions for the ion profiles lead to relatively little improvement, in agreement with these authors' conjecture. Ions and electrons being treated similarly, one can expect that more flexible trial functions for the electrons would likewise not greatly improve calculated surface properties, as appeared from previous calculations (Badiali *et al* 1981) on surface energies. One could expect some improvement in the electrostatic terms if the electrons were allowed additional flexibility, but these terms are not very important. The problem seems thus to be with the truncated gradient expansion for kinetic and correlation energies or the first-order treatment of the pseudopotential for the ion-electron interactions. For the former, it has been suggested (Evans and Hasegawa 1981) that the form of the present functional is not appropriate when the profile is highly oscillatory. Other functionals, representing a partial summation of terms in the gradient expansion, are possible, but considerably more difficult to use.

Assuming the same first-order pseudopotential and other interactions as in the present work, we have performed calculations (Badiali *et al* 1981, Amokrane *et al* 1981) for the alkali metals in which an attempt was made to model the interionic correlations.

leaving out the ion–electron correlations. Electronic profiles were determined assuming steps for the ionic profiles (this theory does not provide a route to the determination of ionic profiles). Surface energies were in qualitative accordance with experiment for the alkalis, but surface tensions were much too low (sometimes negative, although absolute errors were comparable with those of the present work), suggesting that ion–electron correlations in the interface (i.e. a better treatment of the pseudopotential) needed to be considered. The results of table 4 indicate that, had those calculations used less abrupt ion profiles, higher (and positive) surface tensions would have been obtained. The main difference between the present and former approaches is in the treatment of interionic correlations. The density functional calculations and the step-function calculations both contain the errors associated with a first-order pseudopotential theory, so differences between their results certainly reflect this. However, calculations which neglected interionic correlations (Badiali *et al* 1981) gave about the same surface tensions as calculations (Amokrane *et al* 1981) incorporating them in an approximate way. Then the vastly different surface tensions of the density functional model suggest that interionic correlations are not well treated. In the density functional calculations these are found in γ_{ii} and γ_{ij} . It may be noted that γ_{ii} incorporates the response function or direct correlation function of the homogeneous systems of various densities, including unphysical ones. Further, the homogeneous systems are necessarily electrically neutral at every point, so a treatment based on them would seem suspect for regions of space where ions and electron densities are very different. This may also be why highly oscillatory profiles were not allowed by the present functional.

We conclude that the high surface tensions result, at least in part, from the way in which the density functional treats interionic correlations. Probably the first-order treatment of the pseudopotential is also a significant source of error. Going to higher order would require a fundamental change in the formalism, which treats electrons and ions in an equivalent manner. A better description of interionic correlations could be incorporated into the present formalism through a different choice of density functional (γ_{ii} and γ_{ij}). Density functional calculations for a system with no pseudopotential should help in understanding the problems with the choice used here.

Acknowledgment

This work was supported by a grant from the Petroleum Research Fund, administered by the American Chemical Society.

References

- Allen J W and Rice S A 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 5053–61
- Amokrane S, Badiali J-P, Rosinberg M-L and Goodisman J 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 5548–55
- Badiali J-P, LePape A and Goodisman J 1981 *Phys. Chem. Liq.* **10** 243–72
- Badiali J-P, Rosinberg M-L, Levesque D and Weiss J J 1983 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**
- Evans R 1979 *Adv. Phys.* **28** 143–200
- Evans R and Hasegawa M 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** 5225–46
- Evans R and Sluckin T J 1980 *Mol. Phys.* **40** 413–35
- 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** L77–81
- Lang N D 1973 *Solid State Physics* vol 28 ed. H Ehrenreich, F Seitz and D Turnbull (New York: Academic Press) pp 225–300

- Lang N D 1979 *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* ed. S Lundquist and N H March (New York: Plenum)
- Lu B C and Rice S A 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 5558-67
- Sluckin T J 1981 *Trans. Faraday Soc. II* **77** 575-86
- Telo da Gama M M and Evans R 1979 *Mol. Phys.* **38** 367-75
- Telo da Gama M M, Evans R and Sluckin T J 1980 *Mol. Phys.* **41** 1355-72

A N N E X E I I



Mean spherical approximation for charged hard spheres near a charged hard wall in a neutralizing background

J. -P. Badiali and M. -L. Rosinberg

Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S., Physique des Liquides et Electrochimie, Associé à l'Université Pierre et Marie Curie 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received 13 October 1981; accepted 4 December 1981)

The distribution of charged hard spheres near a charged surface in a nonuniform neutralizing background is calculated using the integral equation method based on the mean spherical approximation for both bulk and surface direct correlation functions. The contact value of the distribution and the total electric potential drop are given and compared to the exact result. Various possible extensions of the model are discussed.

I. INTRODUCTION

In the last few years, there has been extensive work concerning the distribution of charged particles near a charged hard wall (see for instance Refs. 1-3). Binary ionic mixtures are usually considered, since the main purpose of these studies is to obtain a better microscopic description of the electrolyte-electrode system. On the other hand, there has been little interest for the charged one-component system in a neutralizing background, although this model may give some qualitative features of the ionic profile of liquid metals near a surface.

In this paper, we consider the case of charged hard spheres embedded in a fixed nonuniform background. For the bulk fluid, Palmer and Weeks,⁴ using the mean spherical approximation, have given analytic expressions for the direct correlation function, the Laplace transform of the radial distribution function, and some thermodynamic properties. Hansen and Weis⁵ have made comparison of these results with Monte Carlo computation.

We give here the solution of the Ornstein-Zernike equation for this fluid in contact with a charged hard wall, following the procedure introduced by Henderson *et al.*⁶ and Blum and Stell.⁷ The wall-ion and the bulk ion-ion direct correlation functions are both described by MSA closures.

In Sec. II, basic relations are established and the method of solution is given in Sec. III. Analytic expressions are obtained for the ionic profile, its contact value and the total electric potential drop. When an external charge is present a differential capacity is defined and calculated. In the last section, we discuss some numerical results and consider the possible extensions of the model.

II. BASIC RELATIONS

We consider a classical system of ions of number density ρ , embedded in a neutralizing background characterized by a density distribution $n(z)$, where Oz is the direction normal to the surface.

The interaction potential between ions is given by

$$\begin{aligned} v(r) &= \infty, & r < \sigma, \\ &= Z^2 e^2 / r, & r > \sigma, \end{aligned} \quad (1.1)$$

where Ze is the ionic charge and σ the ionic diameter. It is convenient to introduce the usual variables

$$\eta = (\pi/6) \rho \sigma^3 \quad \text{and} \quad \kappa = (4\pi Z^2 e^2 \rho \beta)^{1/2}.$$

κ is the Debye Hückel inverse screening length.

In the bulk ($z \rightarrow +\infty$) $n(z) = n$ and $n = \rho Z$ to preserve electroneutrality. An impenetrable planar wall for the ions is placed at $z = -\sigma/2$, so the ionic profile $\rho(z)$ vanishes for $z < 0$.

For simplicity, we take the dielectric constant equal to unity in the whole space. Doing that we neglect effects such as dielectric saturation or image interaction with the wall which would require a much more sophisticated treatment.

On the other hand, one can have $n(z) = 0$ for $z < 0$ to give the possibility for the background to penetrate the wall. This kind of model was recently proposed⁸ to represent the ideally polarizable electrode. In this case the background simulates a highly degenerate electron gas.

For the wall-particle correlation function $h(z) = \rho(z) / \rho - 1$, we can write an Ornstein-Zernike equation⁶

$$h(z) = C(z) + \rho \int d\mathbf{r}' C_B(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(z'), \quad (1.2)$$

where $C_B(r)$ is the interionic bulk direct correlation function and $C(z)$ the wall-ion direct correlation function.

With our model, the nonuniform background is equivalent to an external potential $\phi(z)$, so we can do the decomposition

$$C(z) = C^0(z) - \beta Z e \phi(z), \quad (1.3)$$

where $C^0(z)$ is supposed to be a short-range function. We then adopt a MSA closure for the wall-ion direct correlation function

$$C^0(z) = 0, \quad z > 0. \quad (1.4)$$

The potential $\phi(z)$ can be unambiguously determined by considering Eq. (1.2) as a special case of the two-components Ornstein-Zernike equation

$$\begin{aligned} h(z) &= C^0(z) + \rho \int d\mathbf{r}' C_B(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(z') \\ &+ n \int d\mathbf{r}' C_{B,s}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h_s(z'), \end{aligned} \quad (1.5)$$

where $nh_a(z) = n(z) - n$ and $C_{B,a}(r)$, the background-ion bulk direct correlation function, is chosen as purely Coulombic

$$C_{B,a}(r) = \beta Z e^2 / r. \tag{1.6}$$

Another choice that we do not consider here would be the introduction of a pseudopotential in Eq. (1.6). From Eqs. (1.2), (1.3), and (1.5) we see that

$$\phi(z) = -e \int d\mathbf{r}' \frac{nh_a(z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{1.7}$$

For the planar interface this expression is diverging but a cancellation occurs with a similar divergence in the second term of Eq. (1.2).

Introducing the usual decomposition

$$C_B(r) = C_B^0(r) - \beta Z^2 e^2 / r \tag{1.8}$$

and the total mean electrostatic potential

$$\psi(z) = -4\pi e \int_z^\infty dt (t - z) [Z\rho(t) - n(t)]. \tag{1.9}$$

Equation (1.2) becomes after some manipulations

$$h(z) = -\beta Z e \psi(z) + C^0(z) + 2\pi\rho \int_0^\infty dt t C_B^0(t) \int_{z-t}^{z+t} du h(u). \tag{1.10}$$

If we take $C_B^0(r) = 0$ in Eq. (1.10) we recover the linearized Poisson-Boltzmann equations

$$\begin{aligned} h(z) &= -\beta Z e \psi(z), \quad z > 0, \\ \nabla^2 \psi(z) &= -4\pi e [Z\rho(z) - n(z)]. \end{aligned} \tag{1.11}$$

A better approximation is the MSA

$$C_B^0(r) = 0, \quad r > \sigma, \tag{1.12}$$

which also has the advantage of giving analytical results for the bulk fluid.⁴

With the closure relations (1.4) and (1.12), Eq. (1.10) represents a MSA/MSA treatment of the profile $\rho(z)$. We give now the solution of this equation.

III. SOLUTION

The procedure for finding the solution of Eq. (1.10) follows the great lines of the analysis recently reviewed in Ref. 9. Nevertheless, we quote here the main steps of the analytical development, since the systems in consideration are not identical. Consider the Fourier transform of Eq. (1.10)

$$h(k) = C^0(k) - \beta Z e \psi(k) + \rho C_B^0(k) h(k), \tag{2.1}$$

where

$$h(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(ikz) h(z),$$

$$C^0(k) = \int_{-\infty}^0 dz \exp(ikz) C^0(z), \quad \text{since } C^0(z) = 0 \text{ for } z > 0,$$

$$\psi(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(ikz) \psi(z),$$

and

$$C_B^0(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty dr \sin kr r C_B^0(r).$$

In all these integrals $\text{Im } k = -\delta$ ($\delta > 0$) to ensure convergence for $z \rightarrow -\infty$. Using the definitions of ψ , ϕ , and $C^0(k)$, Eq. (2.1) can be put in the equivalent form

$$h(k) [1 - \rho C_B(k)] = C^0(k) - \beta Z e \phi(k). \tag{2.2}$$

In calculating the solution of Eq. (2.2) divergence problems occur from the use of Coulombic potential, which can be avoided by the use of a Yukawa potential $\exp(-\mu r)/r$. The limit $\mu \rightarrow 0$ will be taken at the end of the calculation following the procedure indicated in Ref. 10.

From Eq. (1.7) we get

$$\phi(k) = -\frac{4\pi e n}{k^2 + \mu^2} h_a(k), \tag{2.3}$$

where

$$nh_a(k) = \int_{-\infty}^{\infty} [n(z) - n] \exp(ikz) dz.$$

Eq. (2.2) can be solved by a procedure developed by Blum and Stell,⁷ using the Baxter factorization technique.¹¹ It can be shown that the bulk direct correlation function can be factorized in the form

$$1 - \rho C_B(k) = Q(k) Q(-k), \tag{2.4}$$

with

$$Q(k) = 1 - \rho \int_0^\infty dr Q(r) \exp(ikr),$$

where $Q(k)$ is the Baxter function.

For a two-component charged system, the Baxter's functions have been calculated in order to solve the MSA.¹⁰ This work has not been done for the one-component system in a uniform background and we give in Appendix A the main results and properties of $Q(r)$.

We get

$$\begin{aligned} Q(r) &= Q_0(r), \quad r \leq \sigma, \\ &= -A \exp(-\mu r), \quad r > \sigma. \end{aligned} \tag{2.5}$$

For the purely Coulombic case ($\mu = 0$) $Q_0(r)$ is a cubic polynomial in r , whereas it is only quadratic in the two-components case. This complication is not surprising since, as noted by Palmer and Weeks,⁴ the one-component system is a simple example of an assembly of particles with nonadditive diameters.

Using Eqs. (2.3) and (2.4), we may now rewrite Eq. (2.2)

$$h(k) Q(k) = \left[C^0(k) + \frac{k^2}{k^2 + \mu^2} h_a(k) \right] Q(-k)^{-1}. \tag{2.6}$$

Consider now the Fourier inverse of this equation for $z > 0$

$$\begin{aligned} h(z) - \rho \int_0^\infty dr h(z-r) Q(r) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{\infty-i\delta} C^0(k) Q(-k)^{-1} \exp(-ikz) dk \\ &+ \frac{k^2}{2\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{\infty-i\delta} \frac{h_a(k) Q(-k)^{-1}}{k^2 + \mu^2} \exp(-ikz) dk. \end{aligned} \tag{2.7}$$

As in Ref. 7, we seek solutions such that the function $C^0(k)$ is bounded and has no singularities in the complex half-plane $\text{Im } k = \delta$. Then it can be shown that the first integral in the right-hand side of Eq. (2.7) gives no contribution for $z > 0$. We thus have

$$h(z) - \rho \int_0^\infty dr h(z-r) Q(r) = \frac{\kappa^2}{2\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{+\infty-i\delta} \frac{h_g(k) Q(-k)^{-1}}{k^2 + \mu^2} \times \exp(-ikz) dk, \quad (2.8)$$

for $z > 0$.

Using Eq. (2.5), the Laplace transform of Eq. (2.8) is straightforward and yields

$$[1 - \rho Q(s)]h(s) - \frac{\rho}{s} Q(s) + \frac{\rho}{s} \int_0^\sigma Q_0(r) dr - \frac{\rho A}{\mu s} \exp(-\mu\sigma) = \frac{\kappa^2}{2\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{+\infty-i\delta} \frac{h_g(k) Q(-k)^{-1}}{(k^2 + \mu^2)(s + ik)}, \quad (2.9)$$

where

$$h(s) = \int_0^\infty \exp(-sz) h(z) dz,$$

$$Q(s) = \int_0^\infty \exp(-sr) Q(r) dr.$$

$$I(s) = \kappa^2 \text{Re } s \left[\frac{\exp(ika)}{ik(k^2 + \mu^2)(s + ik)} \times \frac{1}{\left[1 - \rho \int_0^\sigma dr \exp(-ikr) Q_0(r) + \rho A \frac{\exp(-(ik + \mu)\sigma)}{ik + \mu} \right]} \right]_{k = -i\mu}. \quad (2.12)$$

In the limit $\mu \rightarrow 0$, a careful analysis of this term leads to the result

$$I(s) = -\frac{\kappa}{\mu s} - \frac{\kappa}{s} \left[a + \sigma - \frac{1}{\kappa} - \frac{1}{s} + \frac{\rho}{\kappa} \int_0^\sigma dr Q_0(r) \right] + O(\mu), \quad (2.13)$$

where Eq. (A1) and (A2) have been used.

Letting $\mu \rightarrow 0$, we get from Eq. (2.9) with the help of Eq. (A2)

$$[1 - \rho Q(s)]h(s) = \frac{\rho}{s} Q(s) + \frac{\kappa}{s^2} - \frac{\rho}{s} \int_0^\sigma Q_0(r) dr - \frac{\kappa}{s} (a + \sigma). \quad (2.14)$$

Finally, we find for the Laplace transform of the normalized profile $g(z) = h(z) + 1$

$$g(s) = \frac{1 + (\kappa/s) - \rho \int_0^\sigma Q_0(r) dr - \kappa(a + \sigma)}{s[1 - \rho Q(s)]}. \quad (2.15)$$

This formula gives the solution of our stated model, together with Eqs. (A4), (A5), and (A6).

Taking the limit $s \rightarrow 0$ [see Eq. (A7)] one finds immediately

$$\lim_{s \rightarrow 0} h(s) = -a, \quad (2.16)$$

which is nothing but the electroneutrality condition.

In Sec. IV, we shall do the inversion into the real space and give a zone-by-zone representation of the

The calculation of the integral in the right-hand side of Eq. (2.9) needs the specification of the background profile $n(z)$. To simplify at first time, we take

$$n(z) = n\theta(z - a), \quad (2.10)$$

where $\theta(z)$ is the unit step function. A nonuniform profile will be considered further.

The integral in Eq. (2.9) thus becomes

$$I(s) = -\frac{\kappa^2}{2\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{+\infty-i\delta} dk \frac{\exp(ika)}{ik(k^2 + \mu^2)} \frac{Q(-k)^{-1}}{(s + ik)}. \quad (2.11)$$

$Q(-k)$ is known⁷ to have no zeros in the lower half complex k plane. Therefore, if $a < 0$, we can close a contour around the lower k plane and Eq. (2.11) can be calculated using Cauchy's residue theorem with the only pole $k = -i\mu$.

On the other hand, a positive value of a would require a study of the integrand in the upper k plane, where the determination of the zeros of $Q(-k)$ is a difficult task. For simplicity we shall not consider this case in this paper. Using Eqs. (2.4) and (2.5) we have

wall-particle profile. However, we can readily obtain the contact value $g(0)$ and the potential drop across the interface $\Delta\psi = \psi(\infty) - \psi(-\infty)$.

From Eq. (2.8) and recalling that $h(z) = -1$, if $z < 0$ we get

$$g(0) = 1 - \rho \int_0^\infty dr Q(r) dr - \frac{\kappa^2}{2\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{+\infty-i\delta} dk \times \frac{\exp(ika) Q(-k)^{-1}}{ik(k^2 + \mu^2)}. \quad (2.17)$$

In the limit $\mu \rightarrow 0$, we find

$$g(0) = 1 - \kappa(a + \sigma) - \rho \int_0^\sigma dr Q_0(r) \quad (2.18)$$

and from Eq. (A4) we obtain

$$g(0) = \frac{1 + 2\eta}{2(1 - \eta)^2} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{2\kappa\sigma(1 - \eta)^2}{(1 + 2\eta)^2} \right]^{1/2} \right\} - \kappa \left(a + \frac{\sigma}{2} \right). \quad (2.19)$$

The potential drop is

$$\Delta\psi = -4\pi e \int_{-\infty}^0 n(z) z dz + 4\pi e \int_0^\infty z [Z\rho g(z) - n(z)] dz = 4\pi e Z\rho \left\{ \frac{a^2}{2} - \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} [h(s)] \right\}. \quad (2.20)$$

Using Eq. (A7) we get after some manipulations

$$\beta Ze\Delta\psi = \frac{\kappa^2 a^2}{2} + \kappa\sigma \left\{ \frac{2\eta^2 + 2 - 13\eta}{12(1-\eta)^2} - \frac{\kappa\sigma(\eta-10)}{60} - \frac{2+\eta}{12(1-\eta)^2} \mathcal{R} - \frac{a}{\sigma} \left[-\frac{\kappa\sigma}{2} + \frac{1+2\eta}{2(1-\eta)^2} \left(1 + \frac{\mathcal{R}}{1+2\eta} \right) \right] \right\}, \quad (2.21)$$

where \mathcal{R} is defined by Eq. (A3).

As noted before, it is only for simplicity that we took a step profile for the neutralizing background. Nevertheless, a more refined choice can be done. For instance a very usual form is ^{8,12}

$$n(z) = n \exp(\alpha(z-a)), \quad z < a, \\ = n \left[1 - \frac{\exp(-\alpha(z-a))}{2} \right], \quad z > a. \quad (2.22)$$

Eq. (2.11) thus becomes

$$I(s) = -\frac{\kappa^2}{2\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{\infty-i\delta} dk \frac{\exp(ika)}{ik(k^2 + \mu^2)(\alpha^2 + k^2)} \frac{Q(-k)^{-1}}{(s+ik)}, \quad (2.23)$$

where we see the appearance of the pole $k = -i\alpha$ coming from $n(z)$.

We give in Appendix B the new formulas for $g(s)$, $g(o)$, and $\Delta\psi$.

All these results can be easily extended to the case when exists an extra-charge distribution $q(z) = q\delta(z-b)$ ($b < 0$), where q is the surface charge density and $\delta(z)$ the Dirac function.

In Eq. (2.3) we have now to consider an extra term

$$\phi_1(k) = \frac{4\pi q}{k^2 + \mu^2} \exp(ikb), \quad (2.24)$$

which gives an extra contribution for $I(s)$ in Eq. (2.11)

$$I_1(s) = -2\beta Zeq \int_{-\infty-i\delta}^{\infty-i\delta} dk \frac{\exp(ikb)Q(-k)^{-1}}{(k^2 + \mu^2)(s+ik)}. \quad (2.25)$$

It is then easy to see that in the limit $\mu \rightarrow 0$ the result does not depend on b , and we obtain for $g(s)$ the same result as Eq. (2.15) with a replaced by $a + q/ne$. This result is not surprising since $q + nea$ is the total charge density per unit area in the left side of the wall, and we expect the profile for $z > 0$ not to depend on the details of the charge distribution on the other side of the wall. The same correction has to be done for $g(o)$ and for $\Delta\psi$ in the last term. Moreover, in this last expression, one must add $4\pi qb \times \beta Ze$, where $4\pi qb$ represents the potential drop due to the charged plane located at $z = b$.

To define a differential capacitance for the system, one needs a physical model for the charged background to explicit the eventual dependance of a with the external charge q . If one supposes that a and b are independent of q , the capacity C is readily obtained

$$\frac{1}{4\pi C} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \Delta\psi}{\partial q} \right)_p = b + \frac{1}{2\kappa} - \frac{1}{\kappa^2 \sigma} \frac{1+2\eta}{2(1-\eta)^2} \left(1 + \frac{\mathcal{R}}{1+2\eta} \right). \quad (2.26)$$

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Let us first consider the Laplace inversion of Eq. (2.15)

$$g(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_C g(s) \exp(sz) ds \\ = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{1 + \frac{\kappa}{s} - \rho \int_0^\sigma Q_0(r) dr - \kappa(a+\sigma)}{s[1-\rho Q(s)]} \exp(sz) ds, \quad (3.1)$$

where C is the Bromwich's contour.

As indicated in Appendix A, we can write

$$1 - \rho Q(s) = \frac{S(s\sigma) + \exp(-s\sigma)L(s\sigma)}{(1-\eta)^2(s\sigma)^4}, \quad (3.2)$$

where $S(s\sigma)$ and $L(s\sigma)$ are respectively fourth-order and second-order polynomials in $s\sigma$. This decomposition is identical to the result given in Ref. 4.

The Laplace inversion [Eq. (3.1)] yields the usual "zone-by-zone" representation of $g(z)$. It comes from the observation that for $\text{Re}(s) > 0$

$$|L(s\sigma) \exp(-s\sigma)/S(s\sigma)| < 1. \quad (3.3)$$

Thus we have

$$\frac{1}{1 - \rho Q(s)} = \frac{(1-\eta)^2(s\sigma)^4}{S(s\sigma)} \sum_{n=0}^{\infty} \left[-\frac{L(s\sigma)}{S(s\sigma)} \exp(-s\sigma) \right]^n \quad (3.4)$$

and for the Laplace inverse of Eq. (3.1) we only need the four roots of $S(s\sigma)$ and the corresponding residues.

The algebraic calculation becomes much simpler and illuminating when $\kappa\sigma$ is a small quantity. More precisely if

$$\frac{2\kappa\sigma(1-\eta)^3}{(1+2\eta)^2} \ll 1, \quad (3.5)$$

one can expand the radical \mathcal{R}

$$\mathcal{R} \sim (1+2\eta) + \kappa\sigma \frac{(1-\eta)^2}{1+2\eta}. \quad (3.6)$$

Then the correlation factor $Q(s)$ decouples exactly into the hard core and electrostatic parts

$$1 - \rho Q(s) = \frac{1}{(1-\eta)^2(s\sigma)^4} \left[s\sigma + \frac{(1-\eta)^2}{1+2\eta} \kappa\sigma \right] [S_0(s\sigma) + \exp(-s\sigma)L_0(s\sigma)], \quad (3.7)$$

where S_0 and L_0 are the corresponding polynomials of the hard-spheres system. The roots of S_0 were calculated by Wertheim.¹³

It is clear from Eqs. (3.1) and (3.7) that the length $\lambda = [(1+2\eta)/(1-\eta)^2]1/\kappa$, which comes only from Coulomb potential gives an exponential behavior in $g(z)$. On the other hand, the hard-core part has an oscillatory character which modulates the shape of the profile.

Figure 1 illustrates this behavior for $\eta = 0.45$, $\kappa\sigma = 1$, and $a = -\sigma/2$, up to the distance $z = 2\sigma$ from the wall. In fact, in this zone the profile is quite similar to the hard-spheres one.

When $\kappa\sigma$ increases, Eq. (3.5) is no more verified and the pleasant separation between electrostatic and hard core contributions occurs no more. From Fig. 1 we see that for $\kappa\sigma = 10$, the most important effects take place in the zone $0 - \sigma$. For greater $\kappa\sigma$ and η still 0.45 the

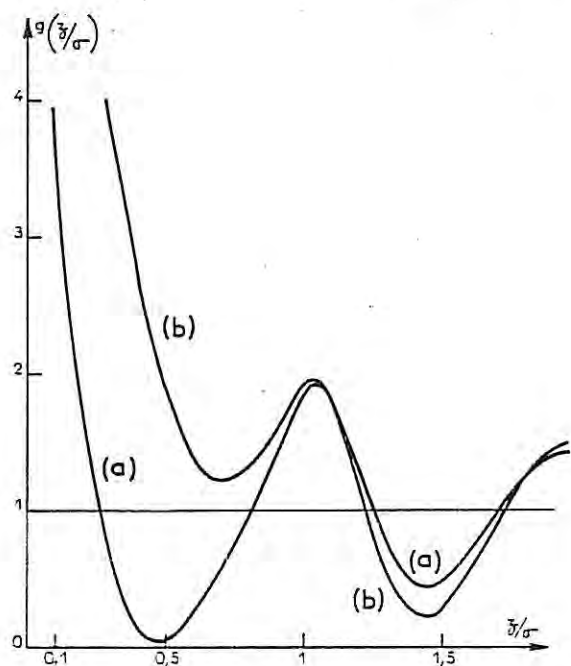


FIG. 1. Normalized ionic profile $g(z) = [\rho(z)/\rho]$ as a function of the reduced distance z/σ to the hard wall. (a) $\kappa\sigma = 1$, $g(0) = 6.42$ and (b) $\kappa\sigma = 10$, $g(0) = 7.49$. For both curves $\eta = 0.45$ and $a = -\sigma/2$.

model may become qualitatively bad and induce negative parts in $g(z)$: this failure comes from the MSA closure (see below).

We have also considered the case of small ions. In Fig. 2 the ionic profile for $\eta = 0.1$ and $\kappa\sigma = 13.45$ [this corresponds to $\Gamma = (\kappa\sigma)^2 / 12\eta^{2/3} = 70$] is compared to the

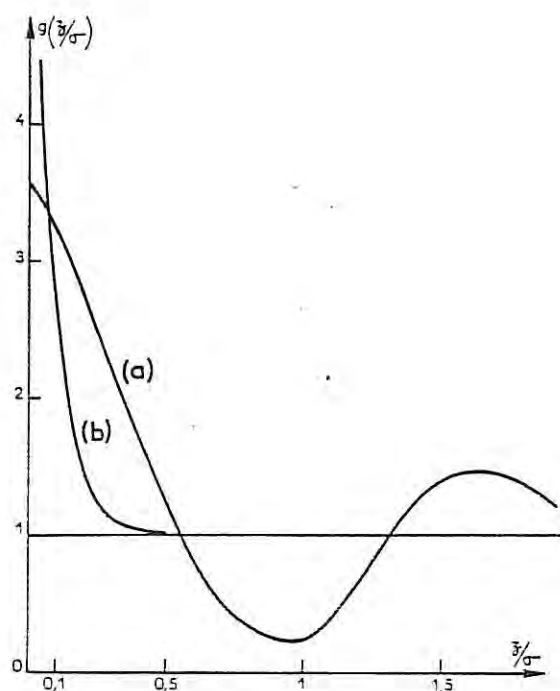


FIG. 2. Normalized ionic profile as a function of z/σ . (a) MSA results $g(0) = 3.58$, (b) Poisson-Boltzmann results [Eq. (1.11)], $g(0) = 7.73$. The values of the parameters are $\eta = 0.1$ and $\kappa\sigma = 13.45$.

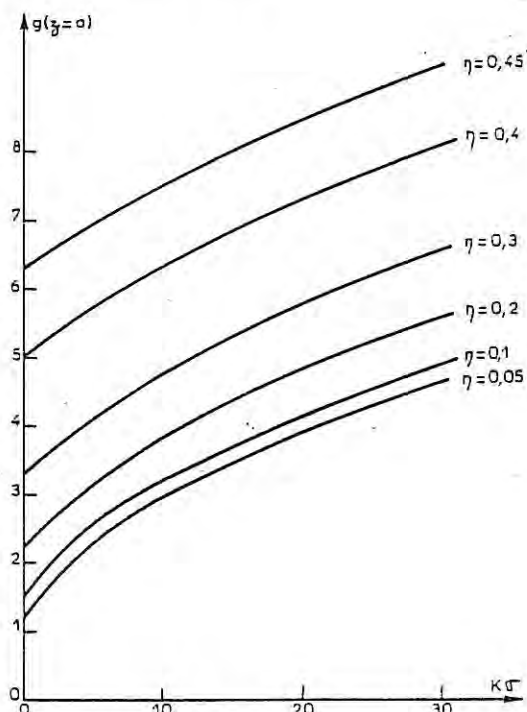


FIG. 3. Variations of the contact value $g(z=0)$, with respect to $\kappa\sigma$ for different choices of the packing fraction η . The hard wall is located in $a = -\sigma/2$.

Poisson-Boltzmann profile solution of Eq. (1.11). We see that even for this small value of η , the profile is strongly structured and totally different of the P.B. profile. This can be related to the bulk case^{5,14} where the radial distribution function is shifted away from the origin when $\kappa\sigma$ increases. This reveals an overall increase in structure due to Coulombic interactions. With these values of η and $\kappa\sigma$, this kind of model may describe a liquid metal in a first order perturbation theory.

Let us now discuss the contact value $g(0)$ and the potential drop $\Delta\psi$. If $\kappa = 0$, one recovers from Eq. (2.19) the Percus-Yevick result for hard spheres near a hard wall⁶

$$g(0) = \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^2} \quad (3.8)$$

Figure 3 shows the variations of $g(0)$ with respect to $\kappa\sigma$ for different values of η and for $a = -\sigma/2$. It is clear from Eq. (2.19) that the curves need only to be shifted when a varies. In Fig. 4 we plot the reduced potential drop $\beta Ze\Delta\psi$ versus $\kappa\sigma$ for $a = -\sigma/2$, and we can notice that $\Delta\psi$ does not exhibit a strong dependence with the packing fraction η .

The problem of the validity of these results have to be considered, since we use MSA closures for both bulk and surface direct correlation functions.

In the bulk fluid, the MSA gives rather poor results for the contact value of the radial distribution function $g_B(r)$, but comparison with Monte Carlo computations⁵ shows satisfactory agreement as long as r is not too small and $\kappa\sigma$ not too high. Although the HNC approximation gives better results, we believe that the MSA

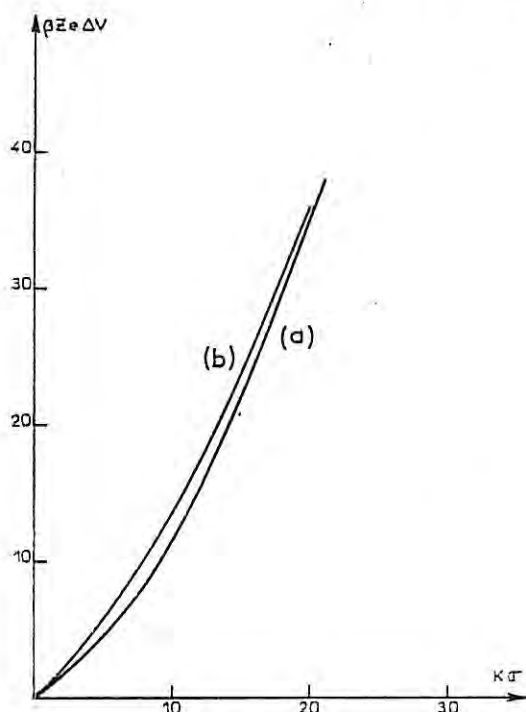


FIG. 4. Variations of the reduced electric potential drop $\beta Z e \Delta \psi$ as a function of $\kappa \sigma$; $a = -\sigma/2$. (a) $\eta = 0.05$ and (b) $\eta = 0.45$.

$g_B(r)$ and $c_B(r)$ are reliable enough to be used in the surface problem, the more so as it has the advantage to permit analytical calculations. The MSA closure for the wall-particle direct correlation function is more questionable.

The failure of this approximation is quite visible in Eq. (2.19), since negative values of $g(o)$ can occur when $a > -\sigma/2$. In the same way the potential drop $\Delta \psi$ is likely to be wrong for some values of η , $\kappa \sigma$, or a .

Recently an exact relation between $g(o)$ and $\Delta \psi$ have been given in the literature.¹⁵ It is a direct extension of Henderson *et al.*¹⁶ result to a one-component system in a charged compensating background.

With our notations it simply reads

$$g(o) - \beta Z e \Delta \psi = \frac{P}{\rho k T} \quad (3.9)$$

when there exists no external electric field.

P is the bulk pressure, given in the MSA by

$$\begin{aligned} \frac{P}{\rho k T} = & 1 + \frac{4\eta(1+\eta/2)}{(1-\eta)^2} - \frac{1}{6} \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^2} \left[1 - \frac{R}{(1+2\eta)} \right]^2 \\ & - \frac{1}{72\eta} \left[\left(1 + \eta - \frac{\eta^2}{5} \right) (\kappa \sigma)^2 + (1+2\eta) \kappa \sigma - R \kappa \sigma \right]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

It is clear that Eqs. (2.19) and (2.21) do not verify Eq. (3.9), at least because of their dependence with a , since $P/\rho k T$ is independent of this last quantity.

Qualitatively, for $\eta = 0.45$ and $\kappa \sigma = 1$, the left-hand side of Eq. (3.9) gives 5.4 when $P/\rho k T = 8.2$; for $\kappa \sigma = 10$ it gives -6.0 when $P/\rho k T = 3.9$; for $\eta = 0.1$ and

$\kappa \sigma = 13.45$ it gives -15.9 when $P/\rho k T = -22.1$.

These results cannot be considered as satisfactory. The reason of this disagreement can be guessed from the approximation inherent to the closure (1.4).

We know from the work of Wertheim¹⁷ that in a non-uniform fluid $\rho(r)$ satisfies the exact equation

$$\kappa T \nabla \ln \rho(r) = -\nabla V_{\text{ext}}(r) + k T \int dr' C(r, r') \nabla \rho(r'), \quad (3.11)$$

where $C(r, r')$ is the nonuniform direct correlation function. In our case, we get

$$\frac{d}{dz} \ln[1+h(z)] = -\beta Z e \frac{d\psi}{dz} + \rho \int dr' C^0(r, r') \frac{d}{dz'} h(z'), \quad (3.12)$$

where $C^0(r, r')$ is the non-Coulombic part of $C(r, r')$:

$$C^0(r, r') = C(r, r') + \frac{\beta Z^2 e^2}{|r-r'|} \quad (3.13)$$

The comparison with Eqs. (1.2) and (1.10) clearly shows that in using the MSA closure [Eq. (1.4)], we make the approximation $C^0(r, r') = C_B^0(|r-r'|)$ and we expand the logarithm $\ln[1+h(z)] \sim h(z)$. If this last approximation is not made, one would have a HNC closure for the wall-particle direct correlation function. The corresponding values of $g(o)$ and $\Delta \psi$ would probably be better but the analytical calculation is no more available.

Some kind of "exponential" approximation is suggested for $g(z)$ in the case of binary mixtures.¹ For our one-component system this approximation seems difficult to justify since no natural separation occurs between the hard-sphere and the Coulombic contributions.

Remaining in the frame of Eq. (1.10) another way to improve the results is the technique of the GMSA (see, for instance Refs. 9, 18, and 19). We can assume $C^0(z) = M \exp(-mz)$ for $z > 0$ instead of $C^0(z) = 0$. One of the unknown coefficients M or m can then be adjusted in order to satisfy the exact relation (3.9). However, contrary to the pure hard-sphere case, no other exact relation is available.¹⁹ On the other hand, this technique has the great advantage to give analytical results like the MSA.

Finally, we wish to emphasize that, in spite of the crudeness of the approximations, this model may be a first step to describe some qualitative features of the ionic profile of liquid metals near a charged wall.

We can also remark that the above equations can describe the behavior of the classical one-component plasma (OCP) near a wall, since the MSA bulk correlation functions of the charged hard spheres system are a good approximation of the exact OCP correlation functions for high Γ .²⁰

APPENDIX A

In this appendix, we give the main results concerning the Baxter correlation factor $Q(r)$, defined by Eq. (2.4).

The calculation follows the lines of Blum's method.¹⁰ We get

$$Q(r) = Q_0(r), \quad r \leq \sigma, \\ = -A \exp(-\mu r), \quad r > \sigma. \quad (\text{A1})$$

where $Q_0(r)$ is a cubic polynomial of r and $A = A_0 + A_1 \mu + \dots$, where

$$A_0 = \frac{\kappa}{\rho} = -Q_0(\sigma), \\ A_1 = \frac{1}{\rho} (\kappa\sigma - 1) + \int_0^\sigma dr Q_0(r). \quad (\text{A2})$$

$$Q_0(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3,$$

with

$$a_0 = \frac{4\eta - 1}{6\eta(\eta - 1)} \pi \sigma^2 + \frac{\pi \sigma^2}{6\eta} \frac{\mathcal{R}}{\eta - 1}, \\ a_1 = \frac{\pi \sigma^2 \kappa}{6\eta} (\eta - 1) + \frac{\pi \sigma}{6\eta} \frac{-10\eta^2 + 2\eta - 1}{(1 - \eta)^2} \\ + \frac{\pi \sigma}{6\eta} \frac{1 - 4\eta}{(1 - \eta)^2} \mathcal{R}, \quad (\text{A3}) \\ a_2 = \frac{\pi}{2} \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^2} - \frac{\pi \kappa \sigma}{2} + \frac{\pi}{2} \frac{\mathcal{R}}{(1 - \eta)^2}, \\ a_3 = \frac{\kappa \pi}{3}, \\ \mathcal{R} = [(1 + 2\eta)^2 + 2\kappa\sigma(1 - \eta)^3]^{1/2}.$$

Therefore, we have

$$\rho \int_0^\sigma dr Q_0(r) = 1 - \frac{\kappa \sigma}{2} - \frac{1 + 2\eta}{2(1 - \eta)^2} \left(1 + \frac{\mathcal{R}}{1 + 2\eta} \right). \quad (\text{A4})$$

The Laplace transform $Q(s) = \int_0^\infty \exp(-sr) Q(r) dr$ is given by

$$1 - \rho Q(s) = \frac{S(s\sigma) + \exp(-s\sigma) L(s\sigma)}{(1 - \eta)^2 (s\sigma)^4}, \quad (\text{A5})$$

with

$$S(t) = (1 - \eta)^2 t^4 + (1 - \eta)(4\eta - 1 + \mathcal{R})t^3 - [(-10\eta^2 + 2\eta - 1) \\ + (\eta - 1)^3 \kappa \sigma + (1 - 4\eta)\mathcal{R}] t^2 - 6\eta[1 + 2\eta - \kappa\sigma(1 - \eta)^2 \\ + \mathcal{R}]t - 12\eta(1 - \eta)^2 \kappa \sigma, \quad (\text{A6})$$

$$L(t) = [2\eta^2 + 8\eta - 1 - \kappa\sigma(1 - \eta)^3 + (1 + 2\eta)\mathcal{R}] t^2 \\ + 6\eta[1 + 2\eta + (1 - \eta)^2 \kappa \sigma + \mathcal{R}] t + 12\eta(1 - \eta)^2 \kappa \sigma.$$

When $s \rightarrow 0$ we can expand $Q(s)$

$$\rho Q(s) = -\frac{\kappa}{s} - \left[\frac{-\eta^2 + 3\eta - 1/2}{(1 - \eta)^2} - \frac{\kappa \sigma}{2} + \frac{\mathcal{R}}{2(1 - \eta)^2} \right] \\ + s \left[\frac{-2\eta^2 + 13\eta - 2}{12(1 - \eta)^2} + \frac{\kappa \sigma}{6} \left(\frac{\eta}{10} - 1 \right) \right] \\ + \frac{2 + \eta}{12(1 - \eta)^2} \mathcal{R} + O(s^2). \quad (\text{A7})$$

APPENDIX B

For a background profile defined by Eq. (2.22), the formulas (2.15), (2.19), and (2.21) become

$$g(s) = \frac{1 + \frac{\kappa}{s} - \rho \int_0^\sigma Q_0(r) dr - \kappa(a + \sigma) + \frac{\kappa^2 s \exp(\alpha a)}{2\alpha^2(s + \alpha) [1 - \rho Q(s = \alpha)]}}{s [1 - \rho Q(s)]}, \quad (\text{B1})$$

$$g(o) = g(o)_{\alpha \rightarrow \infty} + \frac{\kappa^2}{2\alpha^2} \frac{\exp(\alpha a)}{1 - \rho Q(s = \alpha)}, \quad (\text{B2})$$

where $g(o)_{\alpha \rightarrow \infty}$ is given by Eq. (2.19).

$$\beta Z e \Delta \psi = \beta Z e \Delta \psi_{\alpha \rightarrow \infty} + \frac{\kappa^3}{2\alpha^3} \frac{\exp(\alpha a)}{1 - \rho Q(s = \alpha)}, \quad (\text{B3})$$

where $\Delta \psi_{\alpha \rightarrow \infty}$ is given by Eq. (2.21).

¹D. Henderson and L. Blum, *J. Chem. Phys.* **69**, 5441 (1978).

²S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Phys.* **74**, 1472 (1981).

³S. Levine and C. W. Outhwaite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74**, 1670 (1978).

⁴R. G. Palmer and J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **58**, 4171 (1973).

⁵J. P. Hansen and J. J. Weis, *Mol. Phys.* **33**, 1379 (1977).

⁶D. Henderson, F. F. Abraham, and J. A. Barker, *Mol. Phys.*

31, 1291 (1976).

⁷L. Blum and G. Stell, *J. Stat. Phys.* **15**, 439 (1976).

⁸J. P. Badiali, M. L. Rosinberg, and J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.* **130**, 31 (1981).

⁹D. Henderson and L. Blum, *Can. J. Chem.* **59**, 1906 (1981).

¹⁰L. Blum, *Mol. Phys.* **30**, 1529 (1975).

¹¹R. J. Baxter, *J. Chem. Phys.* **52**, 4559 (1970).

¹²J. R. Smith, *Phys. Rev.* **181**, 522 (1969); see also S. Amokrane, J. P. Badiali, M. L. Rosinberg, and J. Goodisman, *J. Chem. Phys.* **75**, 5543 (1981).

¹³M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 321 (1963).

¹⁴F. Lado, *Mol. Phys.* **31**, 1117 (1976).

¹⁵H. Totsuji, *J. Chem. Phys.* **75**, 371 (1981).

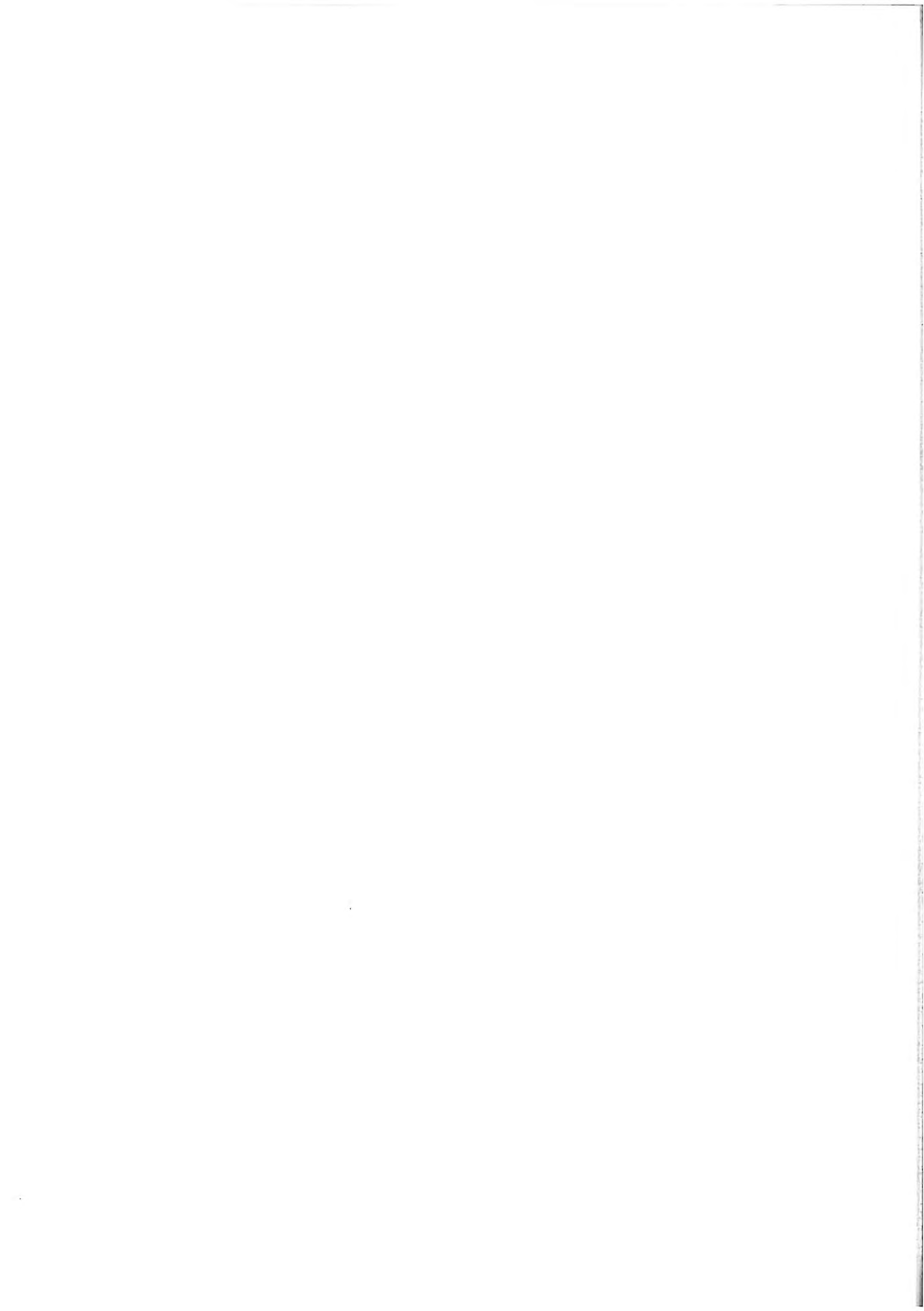
¹⁶D. Henderson, L. Blum, and J. L. Lebowitz, *J. Electroanal. Chem.* **102**, 315 (1979).

¹⁷M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* **65**, 2377 (1976).

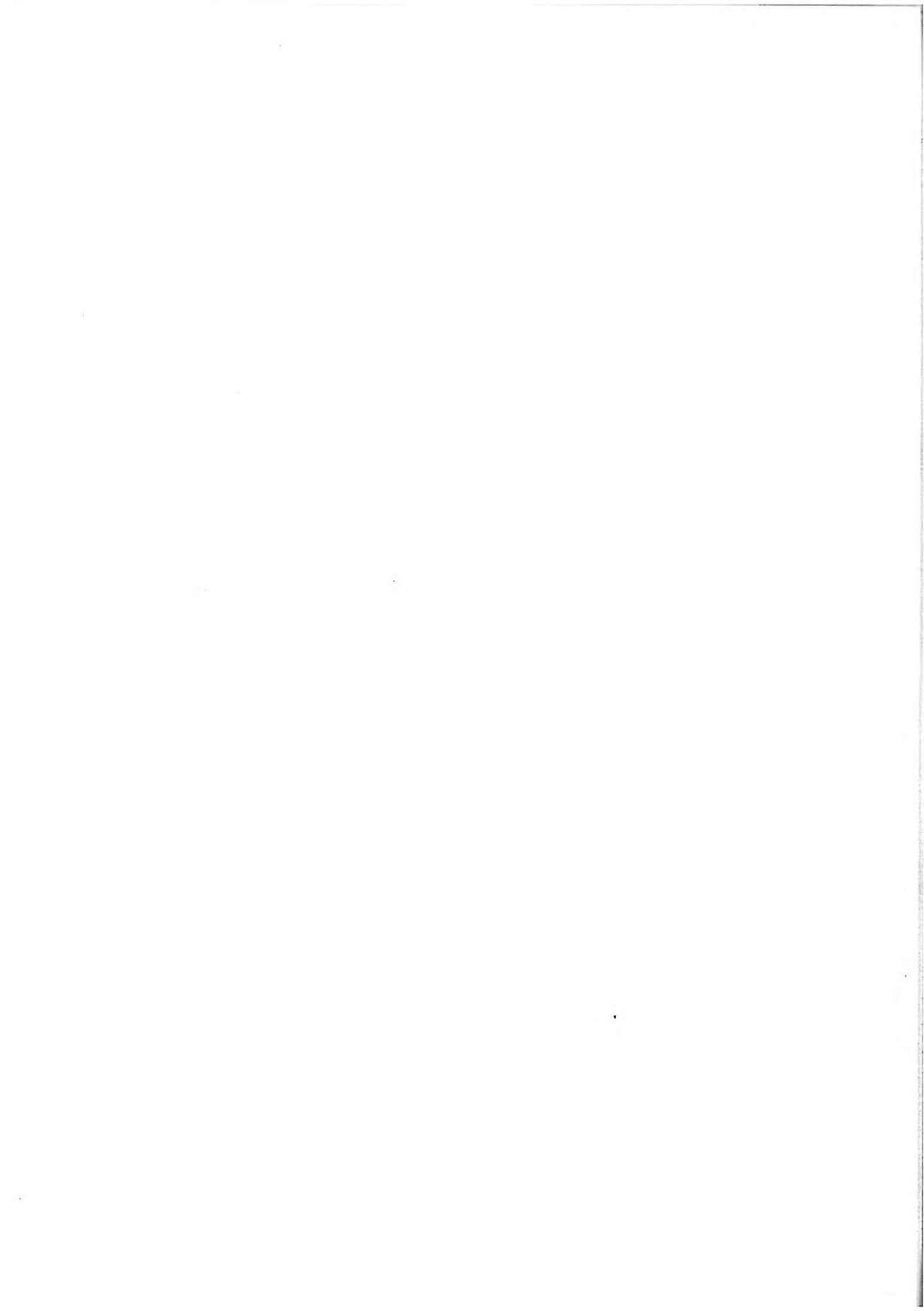
¹⁸E. Waisman, D. Henderson, and J. L. Lebowitz, *Mol. Phys.* **32**, 1373 (1976).

¹⁹D. E. Sullivan and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **67**, 2567 (1977).

²⁰M. J. Gillan, *J. Phys. C* **7**, L1 (1974).



A N N E X E I I I



The mean spherical approximation for the surface density profile of the one-component plasma. II

M. L. Rosinberg and J. P. Badiali

Groupe de Recherche n°4 du CNRS, Associé à l'Université Pierre et Marie Curie, Tour 22/4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received 15 December 1982; accepted 3 February 1983)

The MSA/MSA solution of the wall-particle Ornstein-Zernike equation for the one-component plasma is formulated as a fastly convergent expansion, convenient for numerical calculations, which avoids the usual zone-by-zone representation of the profile $\rho(z)$. $\rho(z)$ is then a sum of exponential terms of complex arguments t_n , where the t_n are the zeros of the Baxter function $\tilde{Q}(k)$. A typical relation between the contact value $\rho(0)$, the total potential drop, and the isothermal compressibility is derived. This new treatment of the MSA/MSA equation is used to extend previous work in two directions: (i) the wall is placed at an arbitrary distance from the edge of the background profile; and (ii) the ions and the background interact via a pseudopotential. The influence of the pseudopotential radius is discussed numerically and the free-surface situation is also considered. The effect of the pseudopotential is formally equivalent to the introduction of an adsorption potential at the wall.

I. INTRODUCTION

The mean spherical approximation (MSA) is a theory which is now widely used in the liquid state physics, especially in the study of electrically charged systems. In the last few years, it has also been used in surface problems such as the electrical double layer. One of the main interest of the MSA is the possibility of carrying analytical calculations yielding reasonably accurate thermodynamic and structure functions. For charged particles near a charged hard wall one can get, for instance, explicit expressions for the Laplace transform of the density profile, for the contact value, and the total potential drop across the interface.¹

The classical one-component plasma (OCP) is an interesting specimen of a charged system since its bulk properties are known accurately from Monte Carlo and theoretical calculations.² It is also a useful reference model for the alkali liquid metals.³ As pointed out by Gillan,⁴ the bulk OCP can be well described by the MSA results⁵ for charged hard spheres in a neutralizing background (CHS).

In a previous paper,⁶ referred to in the text as I, this last system (CHS) has been studied when it is in contact with a hard wall, and the MSA solution of the wall-particle Ornstein-Zernike equation has been given. Comparison with Monte Carlo computations⁷ for the density profile of the OCP has shown that the MSA results retain the main qualitative features of the model and, except in the close vicinity of the wall, are quite similar to the results of the HNC approach.

In the present work, we want to generalize the calculations of I by considering the two following situations:

(i) The distance between the position of the impenetrable wall and the edge of the background profile is now arbitrary. The limiting case where the wall is removed towards infinity then corresponds to the free surface situation.

(ii) The interaction between the ions and the neutralizing background is not Coulombic at short distances and is described by a pseudopotential $W(r)$.

Although the Ornstein-Zernike integral equation (OZ) which gives the ionic density profile near the wall can be solved by the usual Wiener-Hopf technique, we shall see that we are now confronted with integral terms involving the Baxter function $\tilde{Q}(k)$, which cannot be treated in the usual way.¹ For this reason we present in Sec. II a new formulation of the solution of the OZ equation, using an expansion of $\tilde{Q}(-k)^{-1}$ in a partial fraction series. This expansion requires the knowledge of the zeros t_n of the Baxter function and the corresponding residues g_n . Several relations between the t_n and the g_n are derived and the solution for the profile is given in the case (i). With this new formulation the profile $\rho(z)$ derived in I is now directly expressed as a sum of exponential terms of arguments t_n and the usual "zone-by-zone" inversion of the Laplace transform is then avoided. A typical MSA relation between the contact value $\rho(0)$, the total potential drop and the isothermal compressibility, which was not given in I, is also derived.

In Sec. III, the numerical computation of the zeros of the Baxter function is done for a wide domain of the plasma parameter Γ . The expansion formula for $\rho(z)$ then appears as rapidly convergent and therefore of great practical interest.

In Sec. IV, the case (ii) is considered and the corresponding solution for $\rho(z)$ is given. The influence of the pseudopotential is investigated. Similar expansion formula for the bulk radial distribution function and concluding remarks are given in the last section.

II. THE SOLUTION OF THE ORNSTEIN-ZERNIKE EQUATION

We consider a classical one-component plasma of number density ρ , at temperature T , imbedded in a semiinfinite background of density $n = Z\rho$ (Z is the ionic valence) in order to preserve electroneutrality. This system is characterized by the plasma parameter $\Gamma = (Z^2 e^2)/(k_B T r_0)$ where k_B is the Boltzmann constant and $r_0 = (\frac{4}{3}\pi\rho)^{-1/3}$ is the ionic sphere radius.

An impenetrable wall for the ions is placed in $z = 0$, at a distance a from the edge of the background profile

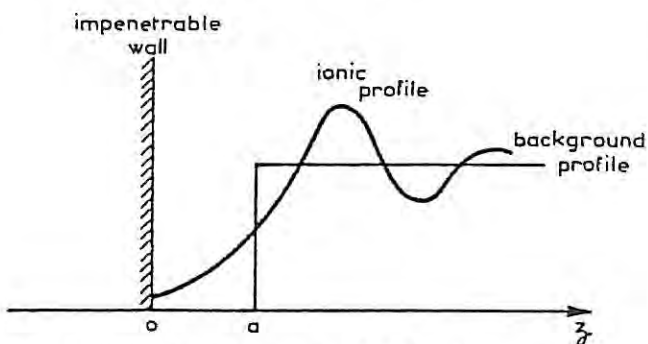


FIG. 1. Geometrical description of the model.

(Fig. 1). We consider the situation $a > 0$, which was not studied in I.

As shown in I, we can write in the surface the following equation for the Fourier transform of $h(z) = (\rho(z)/\rho) - 1$:

$$\bar{h}(k) [1 - \rho \bar{C}_B(k)] = \bar{C}^o(k) - \beta Z e \bar{\phi}(k). \quad (2.1)$$

This is an Ornstein-Zernike type equation³ where $C_B(r)$ and $C^o(z)$ are, respectively, the bulk direct correlation function and the short-range part of the wall-particle direct correlation function.

In the MSA

$$C^o(z) = 0 \quad \text{for } z > 0, \quad (2.2)$$

$\phi(z)$ is the potential due to the negative background

$$\phi(z) = -e \int dr' [n(z') - n] |r - r'|^{-1} \quad (2.3)$$

and for the semiinfinite rigid background we have $n(z) = n\theta(z - a)$, where $\theta(z)$ is the Heaviside step function.

Introducing the Baxter correlation factor defined by

$$1 - \rho \bar{C}_B(k) = \bar{Q}(k) \bar{Q}(-k) \quad (2.4)$$

with

$$\bar{Q}(k) = 1 - \rho \int_0^\infty dr Q(r) \exp(ikr).$$

Equation (2.1) is Fourier inverted and the unknown $C^o(z)$ can be eliminated.⁸

Introducing $g(z) = h(z) + 1$ and taking the Laplace transform we finally get [Eqs. (2.9) and (2.11) of I]

$$[1 - \rho Q_\mu(s)] h_\mu(s) - \frac{\rho}{s} [Q_\mu(s) - Q_\mu(s=0)] = I_\mu(s), \quad (2.5)$$

where

$$1 - \rho Q_\mu(s) = 1 - \rho \int_0^\infty \exp(-sr) Q_\mu(r) dr \quad (2.6)$$

and

$$I_\mu(s) = \frac{\kappa^2}{2\pi} \int_{-\infty - i\delta}^{\infty - i\delta} \frac{dk Q_\mu(-k)^{-1} \exp(ika)}{k(k^2 + \mu^2)(k - is)}, \quad (2.7)$$

where $\kappa = (4\pi Z^2 e^2 \beta \rho)^{1/2}$ is the Debye inverse screening length. δ is a positive quantity ensuring convergence of Fourier transforms for $z \rightarrow -\infty$ and the suffix μ indicates that the particles interact via a Yukawa potential

$\exp(-\mu r)/r$ instead of a purely Coulombic potential. This process avoids divergence problems and the limit $\mu \rightarrow 0$ will be taken at the end of the calculation (paper I).

The only remaining task is to compute the integral $I_\mu(s)$ and to carefully take the limit $\mu \rightarrow 0$.

In I, and more generally in similar treatments, this is done by closing a contour around the lower half complex k plane $\Im mk < -\delta$ and by using the Cauchy's residue theorem. The only pole is then $k = -i\mu$ since it is known⁹ that $\bar{Q}_\mu(-k)$ has no zeros in this region. This method is not appropriate when $a > 0$ since in this case the Jordan lemma is no longer satisfied when $\Im mk \rightarrow -\infty$. Therefore, one has to study the integrand in the upper half k plane where all the zeros of $\bar{Q}_\mu(-k)$ are located.

Let us first express the form of the Baxter function $\bar{Q}_\mu(k)$. As noted in the introduction, Gillan⁴ has shown that for $\Gamma \gg 1$, the bulk correlation functions of the OCP are well described by the MSA solution corresponding to a system of charged hard spheres of radius σ in a uniform neutralizing background. The only requirement is that

$$g_B(r = \sigma) = 0, \quad (2.8)$$

where $g_B(r)$ is the MSA radial distribution function for charged hard spheres as calculated by Palmer and Weeks.⁵ For a given value of Γ , Eq. (2.8) is an equation in σ which has been solved in a wide domain of Γ by Gillan⁴ and by Gould *et al.*¹⁰ The solution is conveniently expressed in terms of the dimensionless parameter $\lambda = (\sigma/r_0) = 2\eta^{1/3}$ where $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ is the packing fraction.¹⁰

The Baxter function for charged hard spheres has been determined in I. We have found (Appendix A of I)

$$Q_\mu(r) = Q_0(r), \quad r \leq \sigma, \\ = -A \exp(-\mu r), \quad r > \sigma, \quad (2.9)$$

where $Q_0(r)$ is a cubic polynomial in r in the limit $\mu \rightarrow 0$ and $A = A_0 + A_1\mu + A_2\mu^2 + \dots$.

Hence

$$\bar{Q}_\mu(k) = 1 - \rho \int_0^\sigma dr Q_0(r) \exp(ikr) \\ + \frac{i\rho A}{k+i\mu} \exp[(ik - \mu)\sigma]. \quad (2.10)$$

With this specification of $\bar{Q}_\mu(k)$ we can now return to the calculation of the integral $I_\mu(s)$.

We now consider a contour around the upper half k plane $\Im mk > -\delta$. According to Eqs. (2.5) and (2.10), three categories of poles are present in $I_\mu(s)$: $k = 0$, $k = is$ and the poles corresponding to the zeros of $\bar{Q}_\mu(-k)$.

For the pole $k = 0$, a careful analysis of the limit $\mu \rightarrow 0$ yields the contribution $-(\kappa/\mu s) + O(\mu)$ where we have used for A_0 and A_1 the expressions derived in the Appendix A of I.

It is then easily checked that in the limit $\mu \rightarrow 0$ the term $-(\kappa/\mu s)$ is the only divergent term in $I_\mu(s)$, so we can take directly the limit $\mu = 0$ for the other contributions.

For $k = is$ the contribution to $I_\mu(s)$ is $(\kappa^2/s^3)[e^{-sa}/\bar{Q}(-is)]$.

To compute the last contribution coming from the zeros of $\bar{Q}(-k)$, we can expand $\bar{Q}(-k)^{-1}$ in a partial fraction series since it is a meromorphic function. More precisely we can write

$$\frac{\kappa^2}{k^2 \bar{Q}(-k)} = -\frac{\kappa}{ik} - (\kappa\sigma)^2 \sum_n \frac{g_n k_n}{k - k_n}, \quad (2.11)$$

where the poles k_n are assumed to be of first order and numbered in order of increasing distance from the origin in the complex k plane. [With the following convention for the sum: $\sum_n z_n$ means $\sum_{n=1}^{\infty} (z_n + z_n^*)$.]

Note that $k = 0$ is also a first order pole since in the vicinity of 0 we have $\bar{Q}(-k) \sim -(\kappa/ik)$ (Appendix A of I).

Hence,

$$-\frac{\kappa^2}{s^2 \bar{Q}(-is)} = \frac{\kappa}{s} + (\kappa\sigma)^2 \sum_n \frac{g_n t_n}{s\sigma + t_n}, \quad (2.12)$$

where $t_n = ik_n\sigma$.

With these definitions t_n and g_n are dimensionless quantities and $\text{Re}(t_n) < 0$.

The last contribution to $I_\mu(s)$ is then

$$(\kappa\sigma)^2 \sum_n \frac{g_n \exp[t_n(a/\sigma)]}{s\sigma + t_n}$$

Hence,

$$I_\mu(s) = -\frac{\kappa}{\mu s} + \frac{\kappa e^{-sa}}{s^2} + \frac{(\kappa\sigma)^2}{s} \sum_n g_n \frac{t_n e^{-sa} + s\sigma \exp[t_n(a/\sigma)]}{s\sigma + t_n} + O(\mu). \quad (2.13)$$

Finally, letting $\mu \rightarrow 0$, we get from Eq. (2.5),

$$g(s) = \frac{\frac{\kappa}{s} e^{-sa} + (\kappa\sigma)^2 \sum_n g_n \frac{t_n e^{-sa} + s\sigma \exp[t_n(a/\sigma)]}{s\sigma + t_n}}{s[1 - \rho Q(s)]}, \quad (2.14)$$

where we have used Eqs. (A2) of I to calculate $\lim_{\mu \rightarrow 0} [Q_\mu(s) - Q_\mu(s=0)]$.

The formula (2.14) gives the solution of the stated problem. When $a = 0$ we must recover the result of

I [Eq. (2.15) with $a = 0$]. Hence,

$$(\kappa\sigma)^2 \sum_n g_n = 1 - \rho \int_0^\sigma dr Q_0(r) - \kappa\sigma. \quad (2.15)$$

In fact this relation can be obtained by a more direct way. Let us again consider the expression (2.12). When $s \rightarrow 0$ we know from Appendix A of I, that

$$\begin{aligned} \bar{Q}(-is) &= 1 - \rho Q(-s) \\ &= 1 - \rho \int_0^\sigma dr e^{sr} Q_0(r) - \frac{\kappa}{s} e^{s\sigma} \\ &= -\frac{\kappa}{s} + \left[1 - \rho \int_0^\sigma dr Q_0(r) - \kappa\sigma \right] + O(s). \end{aligned} \quad (2.16)$$

The comparison with Eq. (2.12) readily gives relation (2.15). In the same way, when $|s| \rightarrow \infty$, other interesting relations can be obtained from Eq. (2.12).

Since $\bar{Q}(-k)$ tends to 1 when $|k| \rightarrow \infty$,³ we get from Eq. (2.12),

$$-\frac{\kappa^2}{s^2} - \frac{\kappa}{s} + (\kappa\sigma)^2 \sum_n \frac{g_n t_n}{s\sigma} \left(1 - \frac{t_n}{s\sigma} + \dots \right).$$

Hence,

$$1 + \kappa\sigma \sum_n g_n t_n = 0 \quad (2.17)$$

and

$$\sum_n g_n t_n^2 = 1. \quad (2.18)$$

As usual, the contact value $g(z=0)$ can be readily obtained from Eq. (2.14):

$$g(z=0) = \lim_{|s| \rightarrow \infty} s g(s) = (\kappa\sigma)^2 \sum_n g_n \exp[t_n(a/\sigma)]. \quad (2.19)$$

Although the expression (2.14) is formally exact, it may seem hardly tractable since a sum over all the zeros of $\bar{Q}(-k)$ is involved. We shall see however in the next section that the knowledge of a small number of zeros is sufficient to get a very good approximation of the profile $g(z)$. Furthermore, using again the expansion (2.12), the Laplace inversion of $g(s)$ can be readily done, avoiding the usual zone-by-zone representation. After some algebra we find

$$g(z) = \begin{cases} 1 + (\kappa\sigma)^2 \sum_{n,m} g_n g_m \frac{t_n}{t_n + t_m} (t_n^2 \exp[t_n(a/\sigma)] - t_m^2 \exp[-t_m(a/\sigma)]) \exp[t_n(z/\sigma)], & z \geq a, \\ (\kappa\sigma)^2 \sum_{n,m} g_n g_m \frac{t_n}{t_n + t_m} (t_n^2 \exp[(+t_n z/\sigma)] + t_m^2 \exp(-t_m z/\sigma)) \exp(t_n/\sigma) a, & 0 < z < a, \end{cases} \quad (2.20)$$

where Eq. (2.17) has been used.

When $a = 0$, we simply get

$$g(z) = 1 + \kappa\sigma \sum_n g_n t_n \left(1 + \kappa\sigma t_n \sum_m g_m \right) \exp[z(t_n/\sigma)] \quad (2.21)$$

which is therefore an other way of writing the result obtained in I. We shall see in the next section that Eq. (2.21) is also a rapidly convergent expansion, and therefore quite useful because of its simplicity.

For instance, it is easy from Eq. (2.21) to calculate the electrostatic potential

$$\beta Z e \psi(z) = -(\kappa\sigma)^3 \sum_n \frac{g_n}{t_n} \left(1 + \kappa\sigma t_n \sum_m g_m \right) \exp[z(t_n/\sigma)] \quad (2.22)$$

and the total potential drop is

$$\beta Z e \Delta\psi = (\kappa\sigma)^3 \sum_n \frac{g_n}{t_n} + (\kappa\sigma)^4 \left(\sum_n g_n \right)^2, \quad (2.23)$$

where $\Delta\psi = \psi(\infty) - \psi(0)$.

This result may be used to find the MSA relation between $g(0)$, $\Delta\psi$ and the isothermal compressibility χ_T which was not given in I.

Indeed, from Eqs. (2.19) or (2.21),

$$g(z=0) = (\kappa\sigma)^2 \sum_n g_n \quad \text{when } a=0 \quad (2.24)$$

and

$$\frac{1}{\rho k T \chi_T} = \lim_{k \rightarrow 0} \left[\tilde{Q}(k) \tilde{Q}(-k) - \frac{\kappa^2}{k^2} \right] \\ = -(\kappa\sigma)^4 \left(\sum_n g_n \right)^2 - 2(\kappa\sigma)^3 \sum_n \frac{g_n}{t_n} \quad (2.25)$$

Hence,

$$\frac{1}{\rho k T \chi_T} = g^2(0) - 2\beta Z e \Delta\psi \quad (2.26)$$

which can be compared with the HNC relation¹¹

$$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\rho k T \chi_T} \right) = g(0) - \beta Z e \Delta\psi \quad (2.27)$$

When $g(z) - 1 \ll 1$ these two relations are equivalent, but different from the exact relation¹²

$$\frac{\bar{P}}{\rho k T} = g(0) - \beta Z e \Delta\psi, \quad (2.28)$$

where \bar{P} is the bulk pressure.

Another case of special interest is the limit $a \rightarrow \infty$ since it then corresponds to the free surface of a semi-infinite OCP.

Taking the origin $z=0$ at the background discontinuity we find

$$g(z) = \begin{cases} 1 - (\kappa\sigma)^2 \sum_{n,m} g_n g_m t_n \frac{t_m^2}{t_n + t_m} \exp(z t_n / \sigma), & z \geq 0, \\ (\kappa\sigma)^2 \sum_{n,m} g_n g_m t_n \frac{t_m^2}{t_n + t_m} \exp(-z t_n / \sigma), & z < 0, \end{cases} \quad (2.29)$$

we thus have the relation

$$g(z) + g(-z) = 1, \quad (2.30)$$

which shows the serious deficiency of the MSA for the free-surface problem since Eq. (2.30) implies negative $g(z)$ for $z < 0$ when oscillations occur for $z > 0$. This serious failure of the MSA in this situation is not surprising since the approximations equivalent to the MSA condition (2.2), i. e., $C(r_1, r_2) = C_{\text{bulk}}(|r_1 - r_2|)$ and $\ln g(z) \sim g(z) - 1$ are both inaccurate when $g(z) \ll 1$.

III. NUMERICAL RESULTS

We now calculate the zeros of the Baxter function $\tilde{Q}(k)$ of the OCP in the Gillan's approximation.

The MSA solution for charged hard spheres in a neutralizing background writes [Eq. (3.2) of I]

$$\tilde{Q}(is) = 1 - \rho Q(s) = \frac{S(s\sigma) + \exp(-s\sigma)L(s\sigma)}{(s\sigma)^4}, \quad (3.1)$$

where $S(s\sigma)$ and $L(s\sigma)$ are, respectively, fourth-order and second-order polynomials in $s\sigma$. With the Gillan's

TABLE I. Value of real and imaginary parts of the first five g_n for $\Gamma=10$ and $\Gamma=70$.

$Re(g_n)$	$\Gamma=10$	$Im(g_n)$	$Re(g_n)$	$\Gamma=70$	$Im(g_n)$
-5.743×10^{-4}		2.022×10^{-2}	-6.185×10^{-3}		2.242×10^{-3}
7.527×10^{-4}		0.056×10^{-2}	0.096×10^{-3}		0.995×10^{-3}
1.523×10^{-3}		0.014×10^{-2}	0.068×10^{-3}		0.203×10^{-3}
0.515×10^{-3}		0.006×10^{-2}	0.028×10^{-3}		0.076×10^{-3}
0.224×10^{-3}		0.003×10^{-2}	0.013×10^{-3}		0.036×10^{-3}

condition (2.8), $L(s\sigma)$ reduces to a first-order polynomial¹⁰

$$S(t) = t^4 + R t^3 + \frac{1}{2} R^2 t^2 + 12\eta(\kappa\sigma - P)t - 12\eta\kappa\sigma, \quad (3.2)$$

$$L(t) = 12\eta(Pt + \kappa\sigma),$$

where

$$t = s\sigma, \quad \kappa\sigma = \lambda \sqrt{3\Gamma},$$

$$P = \frac{1 + \kappa\sigma(1 + \eta/2)}{1 + 2\eta},$$

$$R = \frac{\kappa\sigma(1 - \eta)^2 - 6\eta}{1 + 2\eta}.$$

Besides, the following expansion of the solution of the solution of Eq. (2.8) may be useful:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{\sigma}{2r_0} = \eta^{1/3} = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{18}{\sqrt{3}} \right)^{1/3} \Gamma^{-1/3} \\ - \frac{1}{18\sqrt{3}} \Gamma^{-1/2} - \frac{2}{81} \Gamma^{-2/3} + \dots \quad (3.3)$$

According to Eq. (2.12) the t_n are the complex roots of the equation

$$S(t) + e^{-t} L(t) = 0 \quad (3.4)$$

(we do not consider the root $t=0$).

It is clear that in general the roots of Eq. (3.4) form an infinite ensemble of complex conjugate pairs t_n and t_n^* . When $\Gamma \rightarrow \infty$ they become purely imaginary and have been calculated by Gould *et al.*¹⁰ The corresponding g_n can be computed from Eq. (2.12); we get

$$g_n = \frac{t_n}{S'(t_n) + e^{-t_n} [L'(t_n) - L(t_n)]}, \quad (3.5)$$

where $S'(t)$ and $L'(t)$ are the derivated polynomials. Since we find that all g_n are finite, we thus verify that the roots t_n are simple, as assumed before.

We give in the Appendix the ten first roots for different values of Γ in the range 10–150. In Table I, the corresponding g_n are given for $\Gamma=10$ and $\Gamma=70$. The important observation is that g_n decreases rapidly with n .

For this reason the expansions in formulas (2.20)–(2.23) are quite rapidly convergent. To illustrate this important statement, we compare in Table II the profiles for $\Gamma=10$ and 70, obtained either by the expansion (2.21) with a small number of t_n , or by the numerical inversion of the Laplace transform [Eq. (2.15) of I with $a=0$].

TABLE II. Profile $g(z)$ for $\Gamma=10$ and 70 calculated from formula (2.21), with one root [$g^1(z)$] and five-roots [$g^5(z)$]. $g^\infty(z)$ is obtained by direct numerical inversion of the Laplace transform.

z/τ_0	$\Gamma=10$			$\Gamma=70$		
	$g^1(z)$	$g^5(z)$	$g^\infty(z)$	$g^1(z)$	$g^5(z)$	$g^\infty(z)$
0	0.23	0.07	0.03	-0.69	-1.90	-1.04
0.1	0.54	0.49	0.49	0.02	-1.50	-1.31
0.2	0.82	0.83	0.83	0.79	0.61	0.58
0.3	1.03	1.05	1.05	1.48	1.75	1.75
0.4	1.17	1.18	1.18	2.01	2.34	2.35
0.5	1.24	1.25	1.25	2.31	2.55	2.54
0.6	1.26	1.26	1.26	2.36	2.43	2.43
0.7	1.23	1.23	1.23	2.19	2.15	2.15
0.8	1.18	1.18	1.18	1.86	1.76	1.76
0.9	1.12	1.12	1.12	1.44	1.35	1.35
1	1.06	1.06	1.06	1.01	0.97	0.97

We see that except for the contact value, which otherwise can be calculated exactly, the agreement is excellent with only five roots and that the asymptotic behavior given by the first exponential of argument t_1 , is reached very quickly.

We observe the same convergence for others quantities such as the electrostatic potential. For instance, for $\Gamma=70$, the total potential drop $\beta Ze\Delta\psi$ is 25.75 with only two roots and 25.62 with five roots instead of the "exact" MSA result 25.59.

It then appears that the expansion formulas (2.20)–(2.23) are not only formal results but can be used in a very simple way to compute the density profile and others related quantities. The usual zone-by-zone representation of $g(z)$ becomes useless.

IV. INFLUENCE OF A PSEUDOPOTENTIAL

We now consider the case (ii) where the interaction between the ions and the inert background is given by a pseudopotential $W(r)$. A simple form which is widely used in the theory of metals is the Ashcroft's pseudopotential¹³

$$W(r) = 0, \quad r < R_c, \\ = -\frac{Z^2 e^2}{r}, \quad r \geq R_c. \tag{4.1}$$

We note that for the bulk system, the exclusion region $0-R_c$ contributes to a constant term in the Hamiltonian, so that the bulk properties of this system do not differ from those of the OCP (the correlation functions are the same). This is no longer the case in the vicinity of the surface.

The potential $\phi(z)$ is now

$$\phi(z) = -e \int dr' W(|r-r'|) [n(z') - n]. \tag{4.2}$$

Comparing Eq. (4.2) with the strictly Coulombic case (2.3), it is straightforward to verify that

$$\delta\phi(z') = \phi(z') - \phi(z')_{R_c=0} = \begin{cases} 0, & z' > R_c, \\ 2\pi en \left(R_c z' - \frac{z'^2}{2} - \frac{R_c^2}{2} \right), & 0 < z' < R_c, \\ 2\pi en \left(R_c z' + \frac{z'^2}{2} - \frac{R_c^2}{2} \right), & -R_c < z' < 0, \\ -2\pi en R_c^2, & z' < -R_c, \end{cases} \tag{4.3}$$

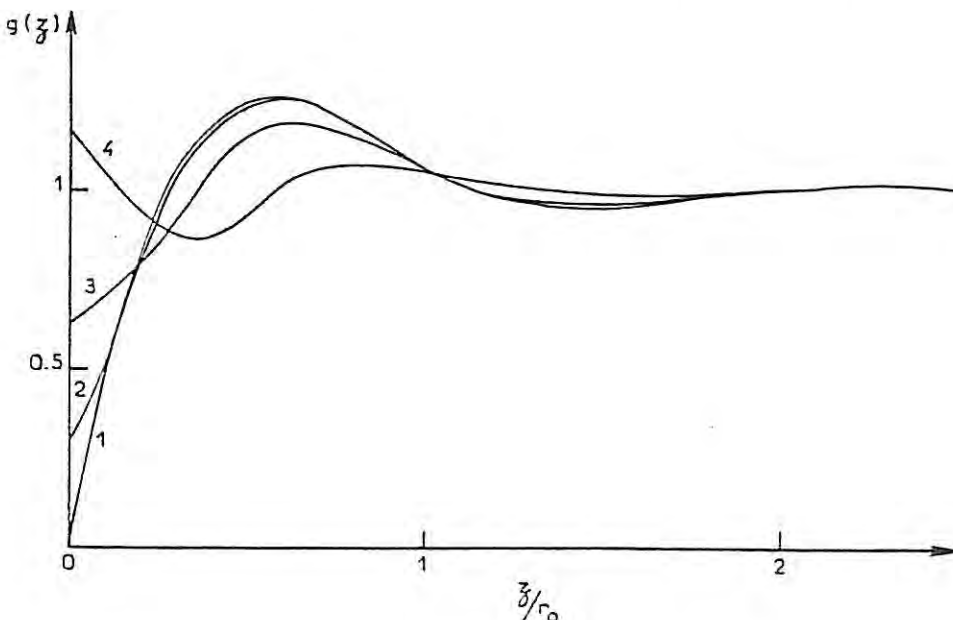


FIG. 2. Influence of the pseudopotential radius R_c on the ionic profile for $\Gamma=10$. (1) $R_c=0$, (2) $R_c=r_0/6$, (3) $R_c=r_0/3$, (4) $R_c=r_0/2$.

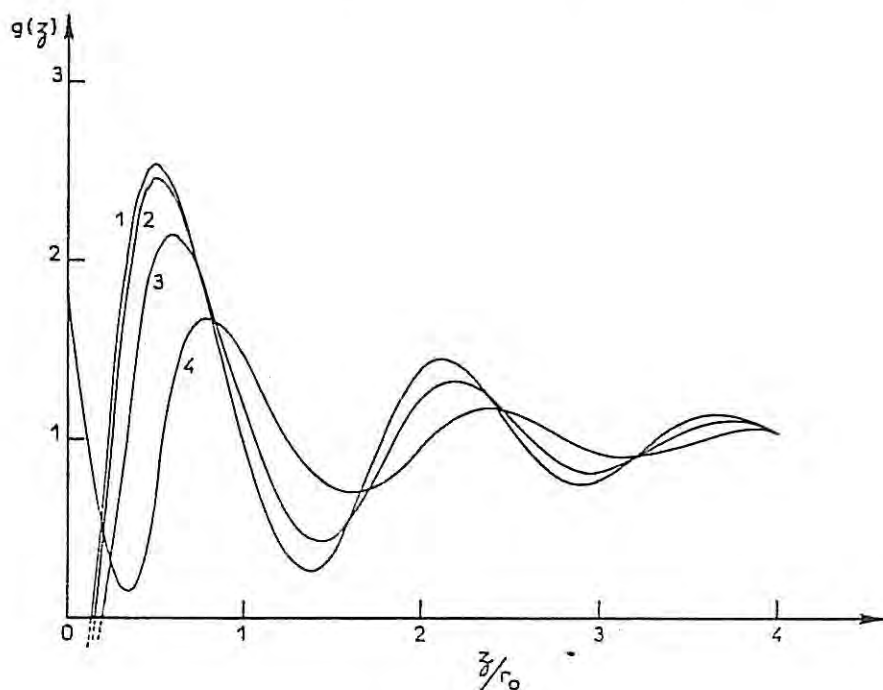


FIG. 3. Influence of the pseudopotential radius R_c on the ionic profile for $\Gamma = 70$. (1) $R_c = 0$, (2) $R_c = r_0/6$, (3) $R_c = r_0/3$, (4) $R_c = r_0/2$.

where $z' = z - a$, which shows that the effect of the pseudopotential is to create an attractive potential for the ions in the vicinity of $z = a$. An enhancement of the profile in this region is therefore expected.

For simplicity, we shall consider in what follows that $a = 0$. It must be clear that the general situation could be treated in the same way and that more sophisticated form of pseudopotential could be used. It can be also remarked that Eq. (4.3) is equivalent to an adsorption potential at the wall.

From Eqs. (4.1) and (4.2) we have

$$\beta Z e \bar{\phi}_\mu(k) = \frac{-\kappa^2 \exp(-\mu R_c)}{ik^2(k^2 + \mu^2)} (k \cos kR_c + \mu \sin kR_c) \quad (4.4)$$

and the integral $I_\mu(s)$ becomes

$$g(s) = \frac{\kappa}{s} [1 + \exp(-sR_c)] + \frac{\kappa R_c + 1 - \kappa\sigma - \rho \int_0^\sigma dr Q_0(r) dr + (\kappa\sigma)^2 \sum_n g_n \frac{t_n \exp(-sR_c) + s\sigma \exp(t_n(R_c/\sigma))}{s + t_n}}{2s[1 - \rho Q(s)]}, \quad (4.7)$$

which can be still Laplace inverted, yielding

$$g(z) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left\{ 1 + \kappa\sigma \sum_n g_n t_n \left(1 + \frac{R_c}{\sigma} t_n + \kappa\sigma t_n \sum_m g_m \right) \exp[(z/\sigma)t_n] + (\kappa\sigma)^2 \sum_{n,m} g_n g_m \frac{t_n^2}{t_n + t_m} \exp[t_m(R_c/\sigma)] \right. \\ \quad \left. \times [t_n \exp[z(t_n/\sigma)] + t_m \exp[-z(t_m/\sigma)]] \right\} & \text{for } z \leq R_c, \\ 1 + \frac{\kappa\sigma}{2} \sum_n g_n t_n \left(1 + \frac{R_c}{\sigma} t_n + \kappa\sigma t_n \sum_m g_m + \exp(-t_n R_c/\sigma) \right) \exp(z/\sigma) t_n + \frac{1}{2} (\kappa\sigma)^2 \sum_{n,m} g_n g_m \frac{t_n^2}{t_n + t_m} \\ \quad \times [t_n \exp(t_n R_c/\sigma) + t_m \exp[-t_n(R_c/\sigma)]] \exp(z t_n/\sigma) & \text{for } z > R_c, \end{cases}$$

where Eqs. (2.15) and (2.17) have been used.

We have inverted numerically Eq. (4.7) in order to investigate the influence of R_c on the profile. Again it ap-

$$I_\mu(s) = \frac{\kappa^2}{4\mu} \int_{-i\delta}^{+\infty - i\delta} dk \frac{Q_\mu(-k)^{-1} \exp(-\mu R_c)}{k^2(k-is)} \times \left[\frac{\exp(ikR_c)}{k+i\mu} + \frac{\exp(-ikR_c)}{k-i\mu} \right]. \quad (4.5)$$

The second part of $I_\mu(s)$ gives no contribution since we can close a contour around the lower half k plane $\text{Im}k < -\delta$ and there is no poles in this region.

Hence,

$$I_\mu(s) = \frac{\kappa^2}{4\pi} \int_{-\infty-i}^{+\infty - i\delta} dk \frac{\exp[(ik - \mu)R_c] Q_\mu(-k)^{-1}}{k^2(k+i\mu)(k-is)} \quad (4.6)$$

and we have now to consider a contour around the upper half k plane where three categories of poles are present: the pole of second order $k = 0$, $k = is$ and the k_n .

The calculation follows the same lines as before and we only give the final result

pears that five roots t_n are largely sufficient to get a good approximation of $g(z)$.

In Figs. 2 and 3, the profile $g(z)$ is plotted for three

TABLE III. Radial distribution function $g_B(r/\sigma)$ calculated from formula (5.2), with one root [$g_B^1(r/\sigma)$] and five roots [$(g_B^5(r/\sigma))$]. $g^{\infty}(r/\sigma)$ corresponds to the zone-by-zone inversion of Eq. (5.1).

(r/σ)	$\Gamma = 10$			$\Gamma = 70$		
	$g_B^1(r/\sigma)$	$g_B^2(r/\sigma)$	$g_B^3(r/\sigma)$	$g_B^4(r/\sigma)$	$g_B^5(r/\sigma)$	$g_B^{\infty}(r/\sigma)$
1	0.21	0.05	0	0.60	0.14	0
1.1	0.50	0.45	0.45	1.08	1.03	1.04
1.2	0.80	0.75	0.75	1.39	1.49	1.49
1.3	0.93	0.94	0.94	1.52	1.59	1.59
1.4	1.04	1.05	1.05	1.48	1.49	1.49
1.5	1.11	1.11	1.11	1.33	1.32	1.32
1.6	1.13	1.13	1.13	1.15	1.13	1.13
1.7	1.12	1.12	1.12	0.98	0.97	0.97
1.8	1.10	1.10	1.10	0.86	0.86	0.86
1.9	1.07	1.07	1.07	0.80	0.81	0.81
2	1.04	1.04	1.04	0.81	0.81	0.81

Nevertheless the preceding formulas, because of their simplicity, may be useful in the computation of other surface properties, such as the surface tension. This is one of the goals of our future work.

APPENDIX

We give here the first ten zeros of the Baxter function $\bar{Q}(-k)$ for several values of the plasma parameter Γ ($t_n = ik_n\sigma$).

$\Gamma = 10$		$\Gamma = 100$	
$Re(t_n)$	$Im(t_n)$	$Re(t_n)$	$Im(t_n)$
-1.894	3.643	-0.805	5.391
-5.042	9.701	-2.980	10.621
-6.491	16.232	-4.404	16.789
-7.442	22.682	-5.367	23.082
-8.155	29.082	-6.092	29.395
-8.729	35.452	-6.673	35.709
-9.209	41.802	-7.158	42.021
-9.622	48.139	-7.576	48.329
-9.984	54.466	-7.941	54.634
-10.308	60.786	-8.267	60.937

$\Gamma = 30$		$\Gamma = 120$	
-1.299	4.590	-0.743	5.499
-3.954	10.147	-2.847	10.692
-5.409	16.498	-4.264	16.834
-6.371	22.873	-5.227	23.115
-7.092	29.232	-5.951	29.421
-7.670	35.575	-6.533	35.730
-8.153	41.907	-7.018	42.039
-8.569	48.230	-7.436	48.344
-8.933	54.546	-7.802	54.648
-9.258	60.858	-8.127	60.949

$\Gamma = 50$		$\Gamma = 150$	
-1.070	4.950	-0.672	5.629
-3.518	10.348	-2.690	10.780
-4.964	16.621	-4.097	16.889
-5.927	22.961	-5.058	23.155
-6.650	29.300	-5.782	29.452
-7.230	35.631	-6.364	35.756
-7.715	41.955	-6.850	42.060
-8.131	48.272	-7.268	48.363
-8.496	54.583	-7.634	54.665
-8.821	60.891	-7.960	60.964

$\Gamma = 70$	
-0.936	5.170
-3.250	10.481
-4.687	16.702
-5.650	23.020
-6.374	29.346
-6.955	35.669
-7.440	41.987
-7.856	48.299
-8.222	54.608
-8.547	60.913

values of the pseudopotential radius R_c .

If the OCP was used as a reference system to describe a liquid metal, the value $\Gamma = 70$ could correspond to the case of Cesium at $T = 742$ K.

Then $r_0 \approx 6$ a.u. and $R_c = 2$ a.u. ($R_c/r_0 = \frac{1}{3}$) would be a realistic value for the pseudopotential radius. We see that the main influence of the pseudopotential is to reduce the large oscillations, a conclusion in agreement with the results recently obtained for a comparable system.¹⁴ [Note that for $\Gamma = 70$, $g(z)$ is negative for $R_c/r_0 = 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ in the close vicinity of the wall, which is the main deficiency of the MSA.]

V. CONCLUDING REMARKS

The main conclusion of what precedes is that the MSA/MSA solution of the wall-particle Ornstein-Zernike equation can be formulated as an expansion fastly convergent, convenient for numerical calculations which avoids the commonly used zone-by-zone representation.

Since in the Gillan's approximation, the bulk radial distribution function of the OCP is also given in terms of the Baxter function $\bar{Q}(k)$, we can look for a similar expression for $g_{B01k}(r)$. We have^{5,10}

$$G(s) = \frac{L(s\sigma) e^{-s\sigma}}{12\eta(s\sigma)^3 [1 - \rho Q(s)]} \quad (5.1)$$

where $G(s)$ is the Laplace transform of $r g_B(r)$. Using Eq. (2.12) we get

$$g_B(r) = 1 + \sum_n g_n(P t_n + \kappa\sigma) \frac{\exp[t_n(r/\sigma - 1)]}{r/\sigma} \quad (5.2)$$

where P is defined in Eq. (3.2).

Table III, for $\Gamma = 10$ and $\Gamma = 70$, shows again that the convergence is fast and that the asymptotic behavior, given by the first exponential of argument t_1 , is reached very quickly.

We thus have to our disposal useful expressions for the profile of the OCP near an impenetrable wall and for its bulk radial distribution function. In both cases the behavior at small distances is incorrect and Monte-Carlo computations⁷ have shown that the MSA results underestimate the oscillations in the profile. Further investigations are thus needed.

- ¹D. Henderson and L. Blum, *J. Chem. Phys.* 69, 5441 (1978).
²M. Baus and J. P. Hansen, *Phys. Rep.* 59, 1 (1980).
³K. K. Mon, R. Gann, and D. Stroud, *Phys. Rev.* 24, 2145 (1981).
⁴M. J. Gillan, *J. Phys. C* 7, 1 (1974).
⁵R. G. Palmer and J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* 58, 4171 (1973).
⁶J. P. Radiali and M. L. Rosinberg, *J. Chem. Phys.* 76, 3264 (1982) (referred to in the text as I).
⁷J. P. Badiali, M. L. Rosinberg, D. Levesque, and J. J. Weis, *J. Phys. C* (in press).
⁸L. Blum and G. Stell, *J. Stat. Phys.* 15, 439 (1976).
⁹R. J. Baxter, *J. Chem. Phys.* 52, 4559 (1970).
¹⁰H. Gould, R. G. Palmer, and G. A. Estevez, *J. Stat. Phys.* 21, 55 (1979).
¹¹S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Phys.* 74, 1472 (1981).
¹²H. Totsuji, *J. Chem. Phys.* 75, 871 (1981).
¹³N. W. Ashcroft and D. Stroud, *Solid State Phys.* 33, 1 (1979).
¹⁴J. Goodisman and M. L. Rosinberg, *J. Phys. C* 16, 1143 (1983).

A N N E X E I V



Surface density profile of the one-component plasma

J P Badiali[†], M L Rosinberg[†], D Levesque[‡] and J J Weis[‡]

[†] GR4, CNRS, Physique des Liquides et Electrochimie, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75005 Paris Cedex 05, France

[‡] Laboratoire de Physique Théorique et Hautes Energies[§], Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Received 26 April 1982

Abstract. Monte Carlo computations of the surface density profile and the surface energy of the classical one-component plasma have been made for different values of the plasma parameter Γ . Two different situations are considered: when the ions are in contact with an impenetrable wall and when they are confined by the background itself. In the former case, comparison is made with the predictions of the integral equations based on the hypernetted chain and mean spherical approximations. The influence of the width of the background profile is also examined.

1. Introduction

The classical one-component plasma (OCP) describes the behaviour of point-like charged particles in a rigid neutralising background. It is a simple prototype for the classical Coulomb system (Baus and Hansen 1980) but also proved useful as a reference system for describing the thermodynamic and structural properties of liquid alkali metals (Mon *et al* 1981). The homogeneous phase of the OCP has been extensively studied by both the Monte Carlo (MC) method and integral equations, in particular the hypernetted chain (HNC) equations (Baus and Hansen 1980). The surface properties have so far received much less attention (Ballone *et al* 1981, Choquard *et al* 1980, Jancovici 1981, Badiali and Rosinberg 1982) although the behaviour of charged fluids near a surface is a subject of great theoretical and practical interest. The aim of this paper is to present Monte Carlo calculations for the surface density profile and surface energy of the OCP and make a comparison with the predictions of analytical methods such as the mean spherical approximation (MSA) and the HNC equation. These integral equations both involve some approximation of the direct correlation function and comparison with MC results serves as a test of their validity in the case of a Coulomb interaction. Two different situations will be considered: one where the ions are in contact with an impenetrable wall, the other where the ions are confined by the background itself which then acts as a soft wall. The influence of the width of the background profile is examined as well.

In § 2 we present our MC simulations and in § 3 the integral equation results. A summary and discussion are given in § 4.

[§] Laboratoire associé au Centre National de la Recherche Scientifique.

2. Monte Carlo simulations

We consider a system of N point ions of charge Ze in a spherical volume V of radius R . According to the form of the background density profile we shall distinguish the following situations.

(i) The background density is uniform and occupies a spherical volume of radius R_0 , i.e.

$$\begin{aligned} n(r) &= n_0 & r < R_0 \\ n(r) &= 0 & r > R_0. \end{aligned} \quad (1)$$

The ions are confined to a spherical volume V by assuming that the surface that limits this volume is impenetrable to the ions. The radius R of the volume V can either be equal to R_0 (we shall refer to this situation as system I) or larger than R_0 (system II). In both cases the number of ions is $N = \frac{4}{3}\pi R_0^3 n_0$ and the total charge of the ions neutralises the charge of the background.

(ii) The background density profile has infinite extent and is of the form

$$\begin{aligned} n(r) &= n_0(1 - A \exp[\alpha(r - R_0)]) & r \leq R_0 \\ n(r) &= n_0(1 - A \exp[-\beta(r - R_0)]) & r > R_0. \end{aligned} \quad (2)$$

For fixed n_0 (or Γ), R_0 (or number of ions N) and α the remaining coefficients β and A are determined by imposing continuity of the first derivative of $n(r)$ at $r = R_0$ and the electroneutrality condition

$$\int n(r) dr = N = \frac{4\pi}{3} R_0^3 n_0. \quad (3)$$

The ions are again constrained to lie in a volume V of radius $R > R_0$ (system III). Note that system II corresponds to the particular case $\alpha = \infty$.

The need for introducing a hard wall at distance R is related to the fact that for a finite number of ions and $R = \infty$ the most probable configuration of the system for $\Gamma \neq 0$ would be the one where all ions are separated by an infinite distance. The presence of a hard wall at finite distance assures the existence of a non-zero ionic density. The thermodynamic limits of systems I and II are then well defined when letting R_0 and R tend to ∞ with R/R_0 constant and $N = \frac{4}{3}\pi R_0^3 n_0$.

The thermodynamic limit is defined similarly, at constant α , for system III. The continuity conditions at R_0 impose that $A \rightarrow \frac{1}{2}$ and $\beta \rightarrow \alpha$ when $R_0 \rightarrow \infty$. We must note however that other functional forms of $n(r)$ leading to the same thermodynamic limit could have been chosen instead of (2), but, for finite N , they may give slightly different results for the ionic density profile.

In order to show that a valid simulation of the density profile of the OCP near a surface is possible we first consider the two-dimensional case (with a logarithmic interaction) at $\Gamma = Z^2 e^2 / kT = 2$. For this particular value of the coupling constant Γ , the density profile near the wall of the circular box that encloses the system can be calculated exactly for N ions in a uniform background for N finite or infinite (Jancovici 1981). We consider both a neutral and a globally charged system. In the latter case the excess charge of ions is taken to be 10% of the total charge. The density profiles obtained by MC methods for $N = 199$ particles are compared on figure 1 with those obtained using the exact formula of Jancovici for the same number of particles and for the infinite system. The agreement between the 199-particle results is better than 1% for a statistical average of 3×10^5

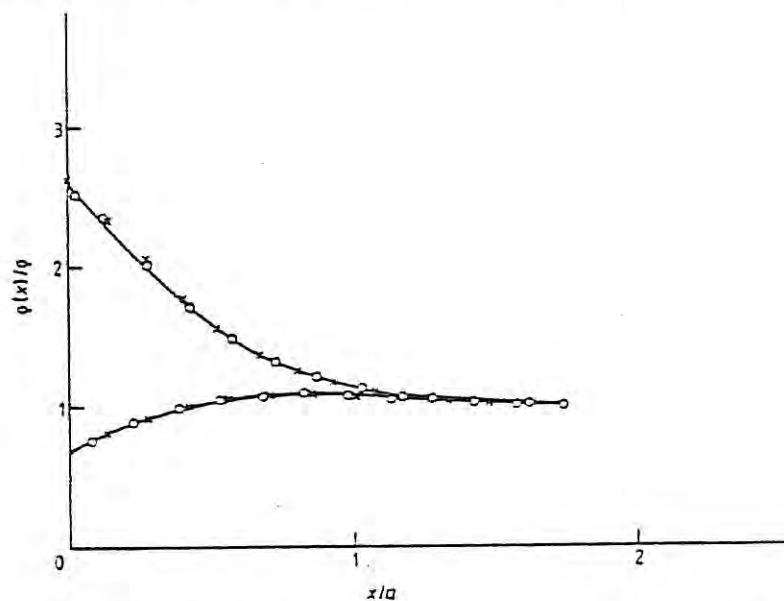


Figure 1. Density profile of a two-dimensional OCP near a circular hard wall enclosing the system for $\Gamma = 2$. The lower curve corresponds to a globally neutral system, the upper curve to a system having an excess charge of 10%. Full curves: exact results of Jancovici (1981) for an infinite system, crosses: exact results of Jancovici (1981) for a system of $N = 199$ particles; open circles: MC results for $N = 199$ particles.

Table 1. Energy results for systems I-III. N = numbers of particles, R_0 = radius associated with the background profile (cf (1) and (2)). R = radius of the volume that contains the ions, U_{EW}/NkT = bulk internal energy per particle derived from the fit of the Ewald calculations of Hansen (see, e.g., Baus and Hansen 1980), U_3/NkT = bulk energy per particle calculated in the sub-volume of radius R_3 (see text), U/NkT = total internal energy of the system and $U_s/apkT$ = surface energy of the system (see text for definition).

System	Γ	N	Number of configurations $\times 10^4$	R_0/a	R/R_0	$\lambda = \alpha R_0$	$\frac{U_{EW}}{NkT}$	$\frac{U_3}{NkT}$	$\frac{U}{NkT}$	$\frac{U_s}{apkT}$
I	1	329	92	6.903	1	=	-0.58	-0.545	-0.550	0.069
	10	329	92	6.903	1	=	-7.99	-7.94	-7.860	0.299
	10	679	54	8.789	1	=	-7.99	-7.95	-7.888	0.299
	30	329	177	6.903	1	=	-25.43	-26.64	-25.23	0.467
	30	679	54	8.789	1	=	-25.43	-24.45	-25.27	0.469
	70	329	84	6.903	1	=	-60.31	-71.2	-60.55	—
II	1	329	65	6.903	4	=	-0.58	-0.589	-0.011	1.309
	1	679	68	8.789	4	=	-0.58	-0.580	-0.130	1.32
	10	329	65	6.903	2.5	=	-7.99	-7.99	-7.781	0.481
	30	329	177	6.903	2.5	=	-25.43	-26.30	-25.223	0.476
	70	329	59	6.903	1.5	=	-60.31	-71.09	-60.554	—
III	10	329	118	6.903	2.5	10	-7.99	-8.049	-4.761	7.430
	10	329	95	6.903	2.5	20	-7.99	-7.964	-6.365	2.589
	10	679	54	8.789	2.5	20	-7.99	-8.018	-6.405	4.644

configurations in the MC simulations. Moreover, the difference between the exact profiles for $N = 199$ and $N = \infty$ is seen to be no more than 1%. Thus we can have confidence that, in three dimensions as well, there will be a domain of coupling constants for which the density profiles calculated with $N \leq 1000$ particles will reproduce those of the infinite system within 1 or 2%. Typically we consider values of $\Gamma = Z^2 e^2 / kTa$ (where $a = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$ with $\rho =$ density, $T =$ temperature, $k =$ Boltzmann constant) ranging from 1 to 70. For fixed Γ , we decided that the number of particles N chosen was large enough when the following condition was satisfied: the ions inside a sub-volume of radius $R_S \sim 0.4R_0$ centred at the origin of the coordinates of the ions have the same mean energy and pair correlation function as those in a system with periodic boundary conditions. This condition implies that an appreciable portion of particles have the same properties as those of a 'bulk' system. In what follows we shall consider systems with 329 and 679 particles. The numbers of particles in the sub-volume defined above are then ~ 30 and ~ 56 respectively. For comparison, in the range of coupling constants considered here, the bulk properties of the OCP have been obtained accurately with systems of ~ 100 particles (Hansen 1973).

Table 1 summarises the energy results obtained for systems I-III: U_{EW}/NkT is the average energy per particle in the bulk phase as given by the fit of the Ewald calculations of Hansen (Baus and Hansen 1980), U_B/NkT is the average energy per particle in the sub-volume of radius $0.4R_0$, U/NkT is the total energy per particle of the system and $U_S/apkT$ is the surface energy defined as

$$U_S/apkT = [(U - U_{EW})/NkT] N/ap4\pi R_0^2 = \frac{1}{2} N^{1/2} (U - U_{EW})/NkT. \quad (4)$$

As the statistical error in U_B/NkT is about three-four times larger than that in U/NkT , estimated to be 2%, we calculated the surface energy by using the more accurate bulk energy U_{EW} .

A 'bulk' pair distribution function has been calculated by discarding the particles in the neighbourhood of the surface. To be precise, one at least of the particles has to lie inside the sub-volume of radius $R_S (= 0.4R_0)$ and is correlated with neighbours within a

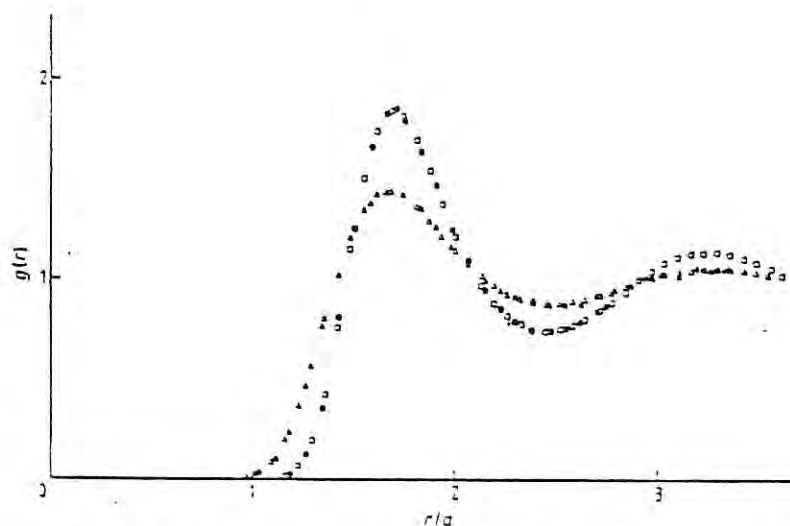


Figure 2. Pair distribution functions of the three-dimensional bulk OCP from MC calculations using the Ewald method (open triangles: $\Gamma = 30$; open circles: $\Gamma = 70$) and from present MC calculations (filled triangles: $\Gamma = 30$; filled circles: $\Gamma = 70$).

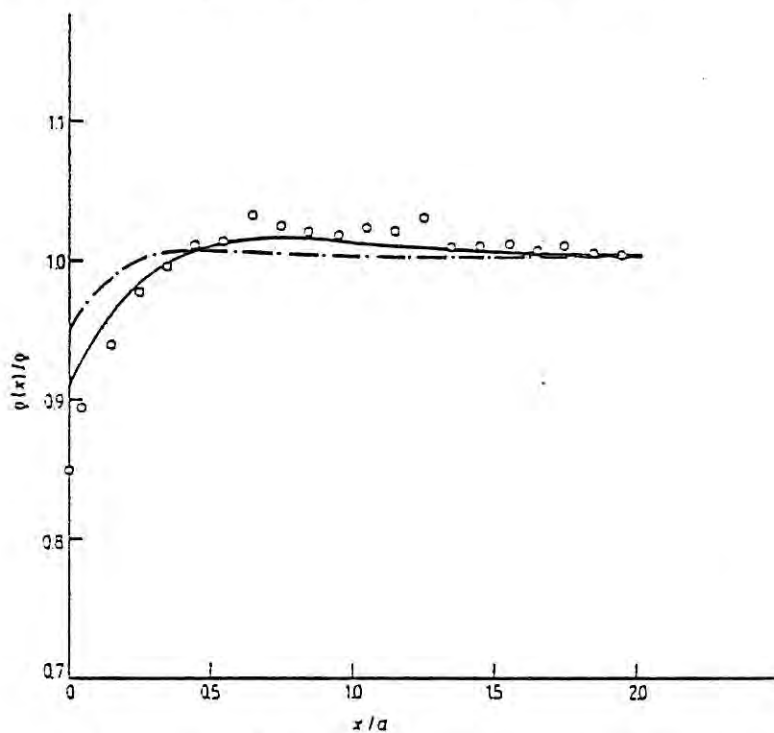


Figure 3. Density profile near a hard wall for $\Gamma = 1$. Open circles: Monte Carlo (329 particles); full curve: HNC/MC; chain curve: MSA/MSA. According to whether the profile is obtained by Monte Carlo or integral equations x is the radial distance from the spherical wall enclosing the system or the distance from an infinite planar wall.

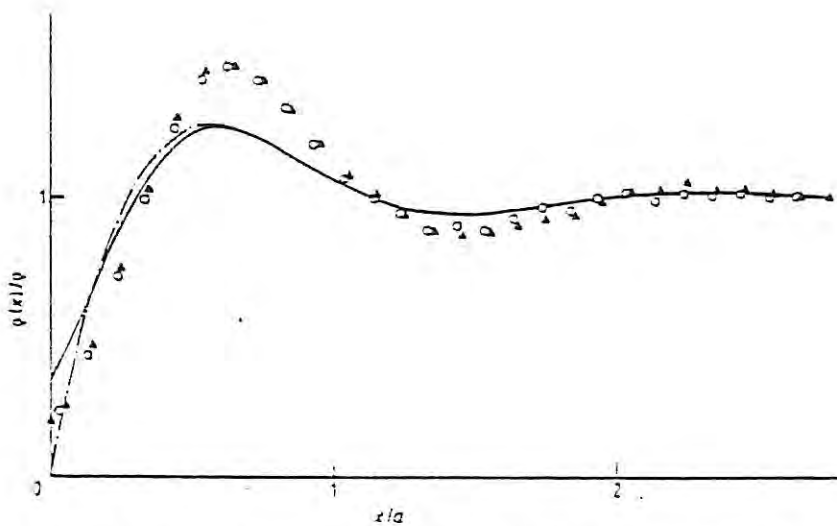


Figure 4. Density profile near a hard wall for $\Gamma = 10$. Open circles: MC with 579 particles; triangles: MC with 329 particles; full curve: HNC/MC; chain curve: MSA/MSA. The definition of x is as for figure 3.

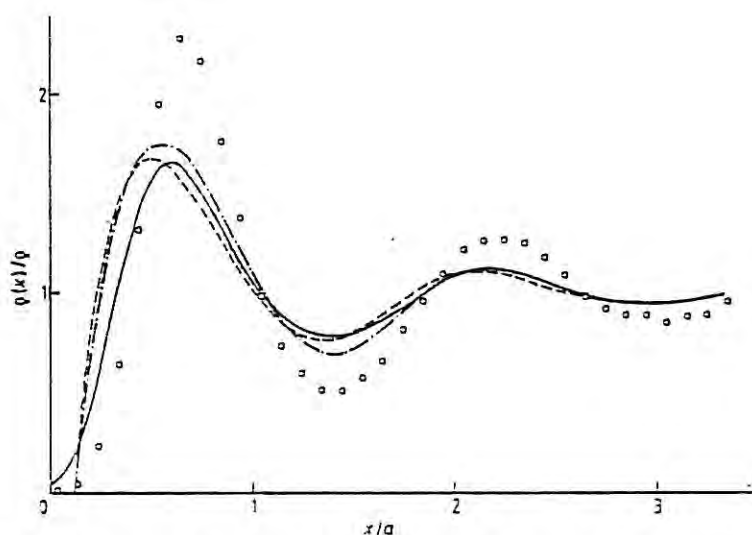


Figure 5. Density profile near a hard wall for $\Gamma = 30$. Open circles: MC with 679 particles; full curve: HNC/MC; chain curve: MSA/MSA; broken curve: MSA/MC. The definition of x is as for figure 3.

distance $r \leq R_s$. The $g(r)$ s obtained in this way are indistinguishable from those calculated by using periodic boundary conditions (cf figure 2). This result together with a comparison between U_{EW} and U_B indicates that the previously stated condition—that the system must be a reasonable approximation to the infinite system—is satisfied with $N = 329$ for $\Gamma \leq 10$ and $N = 679$ for $\Gamma < 30$. For $\Gamma = 70$, even if $g(r)$ is well reproduced, agreement between U_{EW} and U_B would be obtained only for a system size of the order of 2000–3000 particles.

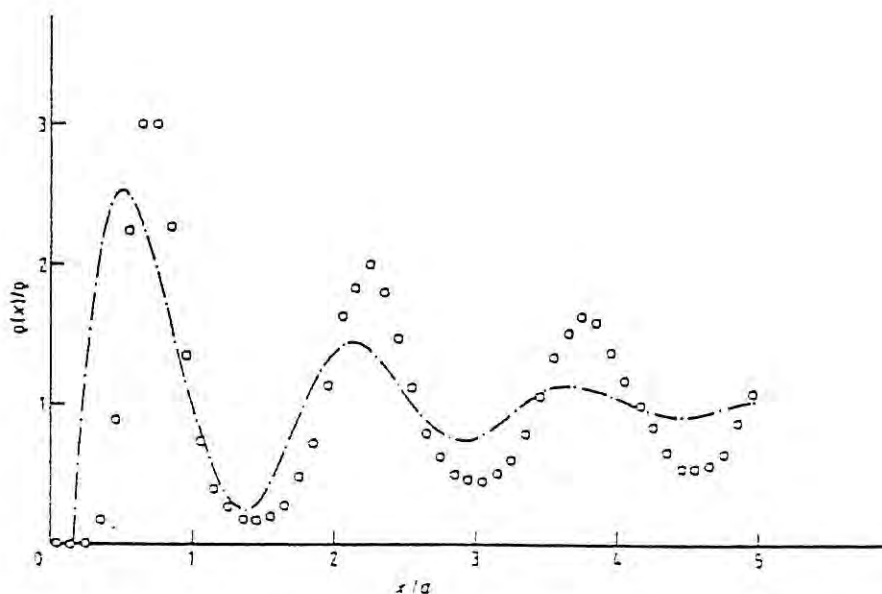


Figure 6. Density profile near a charged hard wall for $\Gamma = 70$. Open circles: MC (329 particles), chain curve: MSA/MSA. The definition of x is as for figure 3.

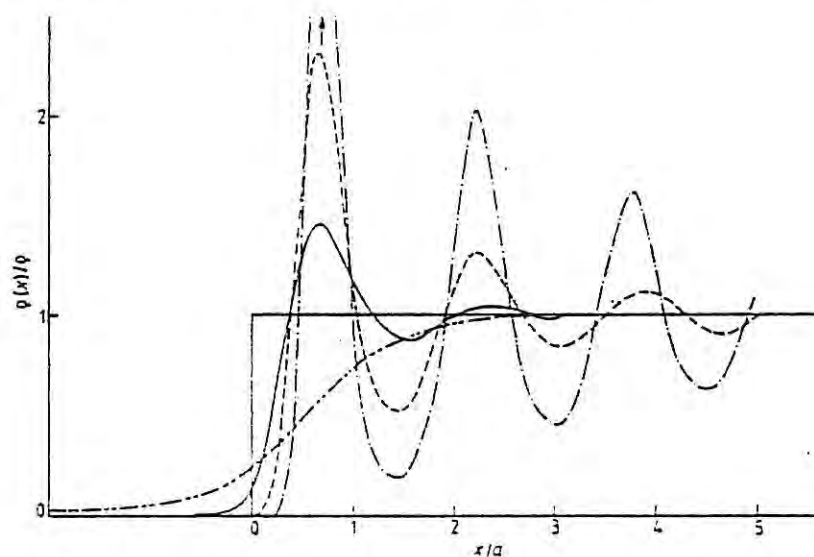


Figure 7. Variation with Γ of the ionic density profile near a free surface when the background has a step profile. In the order of decreasing structure $\Gamma = 70, 30, 10$ and 1 . Here x measures the radial distance from the sphere of radius R_0 .

The density profiles corresponding to system I are shown on figures 3–6 for $\Gamma = 1, 10, 30$ and 70 respectively. For $\Gamma \geq 10$ they present large oscillations in the vicinity of the hard wall the amplitude of which increases with Γ . The contact value approaches zero for $\Gamma = 30$.

The profile at $\Gamma = 70$ should be viewed in the light of the reservations made above. The system size (329 particles) is too small for a bulk phase to be obtained in the centre of the sphere and, indeed, the density profile oscillates as far as $r = 0$. For the lower value, $\Gamma = 10$, the density profiles obtained with 329 and 679 particles agree within statistical error (cf figure 4) and should be close to the infinite-system result.

When the hard wall is removed (system II) the density profile of the ions remains virtually unchanged with respect to the previous case for $\Gamma \geq 10$ (figure 7). The restoring force of the background is sufficiently strong to confine the ions to the domain of the background.

For $\Gamma = 1$ the ions cross the boundary. Ballone *et al* (1981) have shown that outside the background the ionic density should vanish asymptotically as r^{-2} . However, although the number of configurations generated allows a reasonable estimate of the order of magnitude of the ionic density in the region $R_0 \leq r \leq 4R_0$, this law of decrease could not be confirmed unambiguously within the precision of our calculations in this region. The surface thickness, defined as the length over which the density profile changes from 90 to 10% of the bulk density, is found to be $1.57a$ (for $\Gamma = 1$). This value is $\approx 30\%$ smaller than the predictions of the most refined local theory of Ballone *et al* (1981).

Figure 8 shows the variation of the ionic profile with the width of the background profile for $\Gamma = 10$. We can see that, when the background density departs from that of a step function, the structure of the ionic profiles diminishes and its shape matches more closely that of the background.

Finally, we would like to mention that simulations of systems carrying a surface charge are not possible with the present geometry. As a matter of fact, a charge

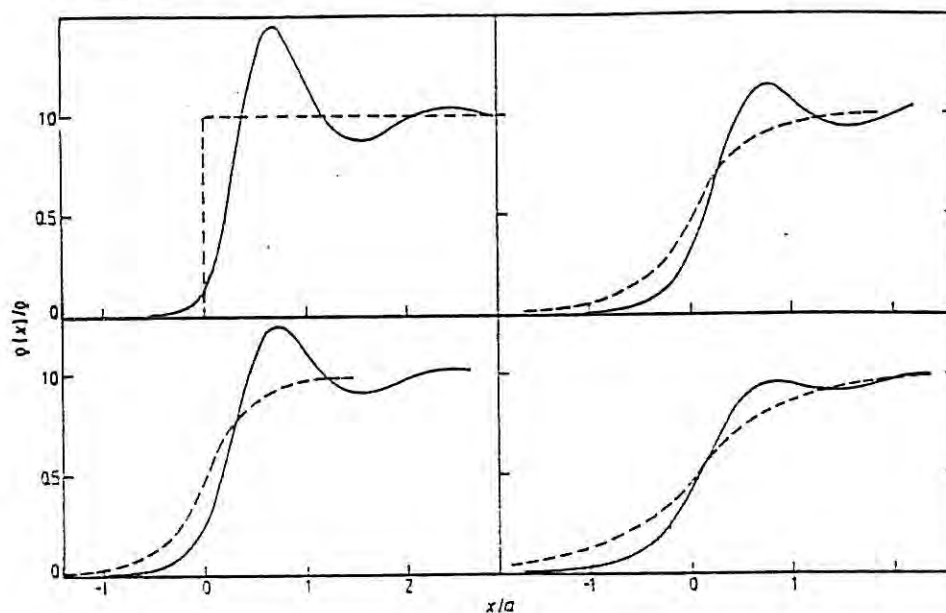


Figure 8. Variation of the ionic density profile (full curve) with width of the background profile (broken curve) of form (2) for $\Gamma = 10$ and (from top to bottom and from left to right) for $\alpha/a = \infty, 2.27, 2.9$ and 1.44 . Here x measures the radial distances from the sphere of radius R_0 .

distributed uniformly on the surface of a sphere would produce a constant potential inside the sphere. Such calculations would be feasible for a planar surface using periodic boundary conditions in two directions and a rigid boundary in the third direction (Torrie and Valleau 1980).

3. Integral equations

We consider the density profile $\rho(x)$ of a semi-infinite system of point charges (with charge Ze and number density ρ) near a planar hard wall located at $x = 0$. The ions are immersed in a fixed neutralising background of the form

$$\begin{aligned} n(x) &= n(1 - \frac{1}{2} e^{-\lambda x}) & x \geq 0 \\ &= \frac{1}{2} n e^{-\lambda x} & x < 0. \end{aligned} \quad (5)$$

In the bulk ($x \rightarrow \infty$) we must have $n(x) \rightarrow n$ and $n = \rho Z$ to preserve electroneutrality.

This inhomogeneous compensating background merely acts on the ions as an 'external' potential $V_{\text{ext}}(r)$. In particular, the background charge distribution on the left-hand side ($x \rightarrow 0$) of the wall is 'seen' by the ions as a surface charge σ :

$$\begin{aligned} \sigma &= -e \int_{-\infty}^0 dx n(x) \\ &= -en/2\lambda \end{aligned} \quad (6)$$

located on the surface of the wall.

For the particular case $\lambda = \infty$ corresponding to a uniform background, the wall will be uncharged. The one-particle distribution function satisfies the exact equation (see,

e.g., Wertheim 1976)

$$kT \nabla_r \log \rho(r) = -\nabla_r V_{\text{ext}}(r) + kT \int dr' C(r, r') \nabla_{r'} (\rho(r') - \rho) \quad (7)$$

where $C(r, r')$ is the inhomogeneous direct correlation function and

$$V_{\text{ext}}(r) = -Ze^2 \int \frac{n(r') - n}{|r - r'|} dr'. \quad (8)$$

Dividing $C(r, r')$ into a coulombic and a non-coulombic part ($\beta_0 = 1/kT$)

$$C(r, r') = C_0(r, r') - \beta_0 Z^2 e^2 / |r - r'| \quad (9)$$

equation (7) can be rewritten as

$$\nabla_r \log \rho(r) = -\beta_0 Ze \nabla_r \psi(r) + \int dr' C_0(r, r') \nabla_{r'} \rho(r') \quad (10)$$

where the mean electrostatic potential $\psi(r)$ satisfies Poisson's equation

$$\nabla^2 \psi(r) = -4\pi (Ze\rho(r) - en(r)). \quad (11)$$

In what follows we will be concerned primarily with ascertaining the validity of the approximation that replaces the inhomogeneous $C_0(r, r')$ by the direct correlation function $C_0^B(|r - r'|)$ of the bulk phase, which depends only on the relative distance $|r - r'|$. Under these circumstances, equation (10) can be integrated to yield when specialised to a planar geometry,

$$\begin{aligned} \log \rho(x)/\rho &= -\beta_0 Ze\psi(x) + \Phi(x) & x \geq 0 \\ \rho(x) &= 0 & x < 0 \end{aligned} \quad (12)$$

where

$$\Phi(x) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dy \rho(y) \int_{|x-y|}^{\infty} ds s C_0^B(s) \quad (13)$$

and

$$\psi(x) = 4\pi \int_x^{\infty} dy (x - y) (Ze\rho(y) - en(y)) \quad (14)$$

is a solution of Poisson's equation subject to the boundary conditions

$$(d\psi/dx)|_{x=0} = -4\pi\sigma \quad (15)$$

and

$$\psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{as } x \rightarrow \infty. \quad (16)$$

When the background has a step profile $n(x) = n\theta(x)$ and the wall has no surface charge, the value at contact $\rho(0)$ is given by (Carnie *et al* 1981)

$$\rho(0)/\rho - \beta_0 e Z \Delta \psi = \frac{1}{2} (1 + 1/\chi_T \rho kT) \quad (17)$$

where $\Delta \psi = \psi(\infty) - \psi(0) = -\psi(0)$ and χ_T is the isothermal compressibility of the bulk OCP.

This result is to be contrasted with the exact relation (Totsuji 1981)

$$\rho(0)/\rho - \beta_0 Ze \Delta \psi = P/\rho kT \quad (18)$$

where P is the bulk pressure of the OCP.

Equation (12) can be recognised as an Ornstein–Zernike equation for the wall–ion–pair correlation function with an HNC closure for the wall–ion direct correlation function (Carnie *et al* 1981, Henderson *et al* 1979). Whenever the bulk direct correlation function C_0^B is known, e.g. from computer simulations as is the case for the present model (Hansen 1973), equation (12) can be solved numerically without further approximations. We refer to its solution as HNC/MC. If $\rho(x)$ is expected to be close to its bulk value we can linearise the LHS of (12), i.e. write $\log(\rho(x)/\rho) \equiv \log(1 + h(x)) \sim h(x)$ and then we get a MSA-type equation. The advantage of this equation is that it can be solved analytically as long as an analytical expression for C_0^B is available (Badiali and Rosinberg 1982). Such an expression, accurate in the strong-coupling limit $\Gamma \gg 1$, can actually be obtained via the MSA solution of charged hard spheres in a uniform background (Gillan 1974). In this case a simple closed expression for $\rho(0)$ and $\Delta\psi$ can be derived, but no relation similar to (17) holds (Badiali and Rosinberg 1982). We shall refer to the solution of the MSA equation as MSA/MC or MSA/MSA according to whether we use MC- or MSA-type results for the bulk direct correlation function.

Equation (12) can be recognised as an Ornstein–Zernike equation for the wall–ion–pair correlation function with an HNC closure for the wall–ion direct correlation iteration step. In order to guarantee this we combine equation (12) with Poisson's equation (Alastuey and Levesque 1982). Adding $d^2\psi/dx^2$ to both sides of (12) and rearranging terms we get a second-order differential equation

$$\begin{aligned} d^2\psi(x)/dx^2 - \beta Ze\psi(x) &= \log \rho(x)/\rho - \Phi(x) - 4\pi e(Z\rho(x) - n(x)) \\ &\equiv T(x) \end{aligned} \quad (19)$$

which is easily integrated with boundary conditions

$$\begin{aligned} \psi(x) &= 0 \quad x \rightarrow \infty \\ (d\psi(x)/dx) \Big|_{x=0} &= -4\pi\sigma \end{aligned} \quad (20)$$

to yield

$$\psi(x) = -\frac{1}{2\nu} \left(\int_x^\infty e^{-\nu y} T(y) dy \right) e^{\nu x} - \frac{1}{2\nu} \left(C + \int_0^x e^{-\nu y} T(y) dy \right) e^{-\nu x} \quad (21)$$

where

$$C = \int_0^\infty e^{-\nu y} T(y) dy - 8\pi\sigma$$

and

$$\nu = (\beta_0 Ze)^{1/2}.$$

The density profiles obtained from HNC/MC and MSA/MSA, using a step profile for the background (i.e. $\lambda = \infty$), are compared on figures 3–5 with the corresponding exact MC results described in § 2 (system I). Both approximations reproduce qualitatively the oscillatory structure of the density profile but underestimate its amplitude. The HNC and MSA equations differ notably only in the vicinity of the wall where the MSA gives physically unrealistic negative values for the profile. The use of the MSA bulk direct correlation function, instead of the exact MC one, does not appreciably change the profile (cf

Table 2. Contact values of the ionic density profile at a hard wall and electric potential difference between the bulk and the wall from MC and integral equations: ^a derived from (18); ^b derived from (17); ^c calculated from (2.21) of Badiali and Rosinberg (1982); and ^d calculated assuming $\rho(0) = 0$. $P/\rho kT$ and χ_T are the compressibility factor and isothermal compressibility of the bulk OCP derived from the energy fit of Hansen (Baus and Hansen 1980).

Γ	$\frac{P}{kT}$	$\frac{1}{\rho kT \chi_T}$	$\rho(0)/\rho$			$\beta Ze \Delta \psi$		
			MC	HNC/MC	MSA/MSA	MC ^a	HNC/MC ^b	MSA/MSA ^c
1	0.809	0.731	0.85	0.909	0.95	0.04	0.043	0.011
10	-1.664	-2.62	0.20	0.344	0.025	1.86	1.154	1.402
20	-4.556	-6.50	—	0.108	-0.846	—	2.86	4.234
30	-7.476	-10.41	0.01	0.037	-1.063	7.48	4.74	7.76
70	-19.28	-26.18	—	—	-4.064	19.28 ^d	12.59 ^d	25.59

comparison of MSA/MSA and MSA/MC on figure 5). From the contact values $\rho(0)$ (summarised in table 2) we have calculated the potential difference between the bulk and the wall, $\Delta \psi$, by applying the exact relations (18) and (17) for MC and HNC respectively. The bulk pressures and compressibilities have been obtained by differentiating the OCP energy fit of Hansen (Baus and Hansen 1980). The difference between $\Delta \psi_{MC}$ and $\Delta \psi_{HNC}$ is appreciable for large Γ (cf table 2). For $\Gamma \geq 30$, $\rho(0)$ is practically zero and the

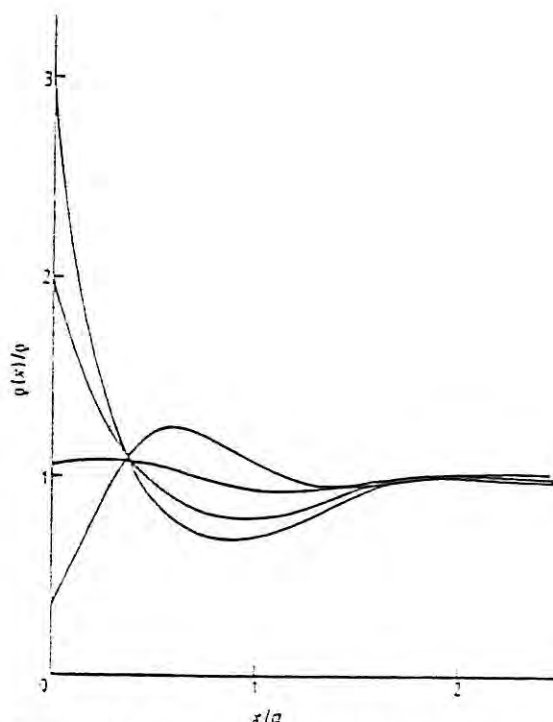


Figure 9. Ionic density profile near a charged planar hard wall located at $x = 0$ from HNC/MC ($\Gamma = 10$). In the order of decreasing contact values the profiles correspond to background profiles with $\lambda/a = 1.138, 1.45, 2.23$ and ∞ (of equation (5)) and thus a surface charge of $-eZ\rho/2\lambda$.

difference then results essentially from the replacement, in the HNC approximation, of the pressure by the factor $\frac{1}{2}(\rho kT + 1/\chi_T)$.

The MSA/MSA result appears to be in somewhat better agreement with the MC result but this is to a large extent fortuitous.

$\Delta\psi$ is of course also obtained independently in the integral equation solution and it has been verified, as a check of the accuracy of our calculations, that (17) was indeed satisfied identically provided χ_T was calculated from the bulk direct correlation function, i.e.

$$\frac{1}{\rho kT\chi_T} = 1 - \rho \int C_0^B(s) ds. \quad (22)$$

Due to uncertainties in the direct correlation function derived from the MC calculations, this value is less precise than that obtained via the internal energy.

Finally, on figure 9, we show, for $\Gamma = 10$, the variation of the density profile of the ions, as given by the HNC/MC equation, when the width of the background profile is increased. When λ decreases the surface charge on the wall increases and the ions (of opposite charge) get more and more attracted by the wall, resulting in a rapid increase of the ion profile near contact. As discussed in § 2 no corresponding 'exact' simulations are available for comparison.

4. Conclusion

We have demonstrated that the density profile of the OCP near an uncharged hard wall and that of a free surface can be obtained reliably from Monte Carlo simulations by confining the particles to a volume of spherical shape. For $\Gamma \leq 10$, of the order of 300 particles and, for $\Gamma \leq 30$, of the order of 600 particles were sufficient to produce an essentially number-independent profile. For these system sizes the particles in the central part of the volume behave as a 'bulk' fluid over a region of a few mean interparticle spacings in the sense that the density profile is constant and that the radial distribution function and internal energy are identical to those of a bulk fluid (e.g. as simulated with periodic boundary conditions). We believe that when these conditions are satisfied the simulation results should be close to those of an infinite system. Our Monte Carlo run at $\Gamma = 70$ does not meet these conditions and should be viewed with caution in consequence.

The density profiles near an uncharged spherical hard wall (system I) present a layered structure which amplifies with increasing Γ . For $\Gamma = 30$ the oscillations extend over four to five mean interparticle spacings. Quite remarkably, when the wall is removed, (system II) the ionic profile remains unchanged for $\Gamma \geq 10$. For lower values of Γ a small amount of charge overflows the boundary. At $\Gamma = 1$, the density profile has a monotonic behaviour. The surface thickness is found to be about 1.5 interparticle spacings. The influence on the shape of the ionic profile when the width of the background profile is varied has also been examined. This permeable-background situation (system III) may give some useful indications for the description of a vapour-liquid-metal interface: the value of describing such a system by the corresponding surface properties of the classical OCP has been recently emphasised in the literature (Ballone *et al* 1981, Evans and Hasegawa 1981). For self-consistent calculations of both background (electronic) and ionic profiles we note that for reasonable values of α (the width of the background profile), of the order of about 1 to 1.5 the ionic profile will be non-monotonic.

The MC density profiles near a hard wall (system I) have been compared with the predictions of various integral equation approximations (HNC/MC, MSA/MC, MSA/MSA).

None of these equations can be used to reproduce the profiles in a quantitative way. In the present approach improvement would require going beyond the simple approximation $C_0(r, r') = C_0^D(|r - r'|)$ hopefully in a tractable way.

Notwithstanding this, the integral equations all retain the qualitative features of the model and in this respect might be of interest especially for studying the metallic part of the electrical double layer where much cruder approximations have been used up to now. In this case the impenetrable planar wall may simulate, crudely, the effect of the solvent molecules that prevent the extension in space of the liquid-metal ionic distribution.

Acknowledgments

The authors thank Mr C Regnault for his useful cooperation and Professor J P Hansen for providing them with tables of the correlation functions of the OCP. JJW acknowledges interesting conversations with A Alastuey.

References

- Alastuey A and Levesque D 1982 *Mol. Phys.* 47 1349-76
Badiali J P and Rosinberg M L 1982 *J. Chem. Phys.* 76 3264-74
Ballone P, Senatore G and Tosi M P 1981 *Nuovo Cimento B* 65 293-301
Baus M and Hansen J P 1980 *Phys. Rep.* 59 1-94
Carnie S L, Chan D Y C, Mitchell D J and Ninham B W 1981 *J. Chem. Phys.* 74 1472-8
Choquard P, Favre P and Gruber C 1980 *J. Stat. Phys.* 23 405
Evans R and Hasegawa M 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14 5225-46
Gillan M J 1974 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 L1-4
Hansen J P 1973 *Phys. Rev. A* 8 3096-109
Henderson D, Blum L, Smith W R 1979 *Chem. Phys. Lett.* 63 381-3
Jancovici B 1981 *J. Physique Lett.* 42 L223-6
Mon K K, Gann R and Stroud D 1981 *Phys. Rev.* 24 2145-50
Torrie G M and Valleau J P 1980 *J. Chem. Phys.* 73 5807-16
Totsuji H 1981 *J. Chem. Phys.* 75 371-4
Wertheim M S 1976 *J. Chem. Phys.* 65 2377-81



A N N E X E V



On Surface Properties of the One-Component Plasma

M. - L. Rosinberg and J. - P. Badiali

Groupe de Recherche n° 4 du CNRS
Physique des Liquides et Electrochimie
Associé à l'Université Pierre et Marie Curie
4 place Jussieu
75230 PARIS Cedex 05 FRANCE

and

J. Goodisman

Department of Chemistry
Syracuse University
Syracuse, New York 13210 USA

(à paraître dans J. Phys. C. : Solid State Phys.)



ABSTRACT

We consider a plasma of point ions in the presence of a non uniform neutralizing background. This background, the source of an external field, may have some of its parameters (density, form of surface profile...) modified, as long as the total charge is maintained. By considering such modifications in the context of the density functional formalism for the ions, we prove sum-rules giving the first and second moments of the ion density $\rho(z)$ in terms of other properties (bulk pressure and temperature derivative of surface tension).

The Poisson-Boltzmann functional is considered in detail. We show that the first and second moment conditions on $\rho(z)$ are verified. We calculate $\rho(z)$ exactly for this system, and also performe variational calculations : comparison shows the importance of respecting the asymptotic behaviour of $\rho(z)$. Variational calculations have been performed, using the density functional formalism in the square-gradient approximation, for systems with plasma parameter Γ from 1 to 10. For $\Gamma > 3$, important oscillations appear in the profile, as shown by recent Monte Carlo calculations. The profiles calculated variationally also show increasing oscillations, but are not in good agreement with the Monte Carlo results. The surface energies are poor even for $\Gamma = 1$ showing the inadequacy of the square-gradient expansion for this system.



ON SURFACE PROPERTIES OF THE ONE-COMPONENT PLASMA

M.-L. Rosinberg, J.-P. Badiali, and J. Goodisman

I. Introduction

There has been a growing interest in the past few years in the surface properties of Coulombic systems such as molten salts, electrolyte solutions and liquid metals. The one-component plasma (OCP) is a simple and useful prototype of such Coulombic systems, whose bulk properties are now well-established over a wide domain of temperature and concentration. The density profile and other surface properties, such as surface energy and surface tension, have recently received great attention (Ballone et al. 1981a, Evans and Hasegawa 1981, Jancovici 1982, Badiali and Rosinberg 1982) and Monte-Carlo (MC) computations are now available (Badiali et al. 1982). In the case where the OCP is in contact with an impenetrable wall, comparison has been made with predictions of analytical methods such as the mean spherical approximation and the hypernetted chain equation (Badiali et al. 1982). In this paper we calculate, for small values of the plasma parameter, the density profile, the surface tension, and the surface energy of the OCP in a non uniform background. This is done using the formalism of the free-energy density functional (FDFF). In Section I we give several general thermodynamic relations for systems of this type which can be derived quite simply in the FDFF. They follow from the fact that certain parameters of the background can be modified arbitrarily. Two of these are the classical analogues of the sum-rules derived by Budd and Vannimenus (1976) for the jellium model of a metal surface : one is for the

surface potential and the other for the rate of change of surface tension with bulk density.

These theorems are valid for any functional of the free-energy and this is illustrated in Section 3 by the behavior of the exact solution of the Poisson-Boltzmann equation for the semi-infinite OCP. In Section 4, we consider variational calculations in the FDFE ; instead of solving the equation for the profile directly, one may seek an approximate solution in the form of a parametrized trial function. We discuss the implications of our theorems for such an approach . The variational calculations are done by minimization of the free-energy density functional in the square-gradient approximation. We calculate the surface density profile, the surface tension and the surface energy. Comparison with Monte-Carlo results and concluding remarks are given in Section 5.

II. General Theorems

We consider a classical fluid of point ions with charge Ze and bulk density ρ_b at temperature T , imbedded in a non uniform neutralizing background of density $n(z)$ such that $n(z) \rightarrow n_b$ (bulk density, $n_b = Z\rho_b$) for $z \rightarrow -\infty$ and $n(z) \rightarrow 0$ for $z \rightarrow +\infty$. This system is characterized by the plasma coupling parameter $\Gamma = (Ze)^2/akT$ where k is the Boltzmann constant and $a = (4\pi\rho_b/3)^{-1/3}$ is the ion sphere radius. Following the pioneering work of Hohenberg and Kohn (1964) and Mermin (1965) one can show that the free energy of the system can be obtained from the functional

$$\Omega[\rho] = G[\rho] + \frac{e}{2} \int d\vec{r} \phi(\vec{r})(Z\rho(\vec{r}) - n(\vec{r})) - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (1)$$

where a separation has been made (Evans and Sluckin 1980) between Coulombic and non-Coulombic contributions to the free energy. $\phi(\vec{r})$ is the electro-

static potential related to $\rho(\vec{r})$ and $n(\vec{r})$ by the Poisson equation. The functional $G[\rho]$ is a unique functional of $\rho(\vec{r})$ and μ is the position-independent chemical potential of the particles. The minimum of $\Omega[\rho]$ is the grand potential of the system and the equilibrium density satisfies the Euler-Lagrange equation (Evans and Hasegawa 1981).

$$\mu = \frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + Ze \phi(\vec{r}) \quad (2)$$

We now consider general theorems which are consequences of this approach. Since this model is quite similar to the uniform background model in the inhomogeneous electron-gas theory, some of these will be analogous to the sum rules derived in this case by Budd and Vannimenus (1974). However, one here considers changes in the free energy of ions instead of changes in the internal energy of electrons.

Consider an infinitesimal modification $\delta n(\vec{r})$ of the background profile such that the total number N of particles is unchanged. The modification $\delta n(\vec{r})$ will cause a change in ionic density $\delta \rho(\vec{r})$ and possibly a shift in the chemical potential $\delta \mu$. To first order, the change in the grand potential is

$$\delta \Omega = \int \frac{\delta G}{\delta \rho} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} + e \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) [Z \delta \rho(\vec{r}) - \delta n(\vec{r})] - N \delta \mu \quad (3)$$

where N is the total number of ions, $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$.

Using the equilibrium condition (2) and the fact that $\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0$ we get

$$\delta \Omega = - e \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) - N \delta \mu \quad (4)$$

In addition, at the minimum of $\Omega[\rho]$ one has

$$\Omega = F_0 + \gamma \tilde{A} - \mu N \quad (5)$$

where F_0 is the free energy for the homogeneous N-particle system, \tilde{A} is the surface area, and γ the surface tension. For any change holding \tilde{A} and N constant, we have

$$\delta\Omega = \delta F_0 + \tilde{A}\delta\gamma - N\delta\mu \quad (6)$$

One can now compare this expression for $\delta\Omega$ with the expression of the form (4) to deduce interesting relations.

Consider first the case of the semi-infinite OCP : the neutralizing background of our system is a slab of density n_b extending from $z = -L$ to $z = 0$ with the faces normal to the z-axis each having area A (i.e. in the limit $L \rightarrow \infty$ $n(z) = n_b \theta(-z)$ where $\theta(z)$ is the Heaviside function). The area is supposed to be large enough so all properties are uniform in the x- and y-directions. Following Budd and Vannimenus we consider the change $\delta\Omega$ associated with stretching the slab so that it extends from $z = -L$ to $z = \delta L$ while holding A, T and N constant. It is straightforward to show that the electrostatic term in (4) becomes

$$- e \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) = - AL \delta n_b \{ e[\phi(0) - \phi(-\frac{1}{2}L)] - \frac{2e}{L} \int_{-\frac{1}{2}L}^0 [\phi(z) - \phi(-\frac{1}{2}L)] dz \} \quad (7)$$

where the new background density is $n_b - \delta n_b$ such that to first order $L\delta n_b = n_b \delta L$, and $\phi(-\frac{1}{2}L)$ is the potential in the center of the slab. On the other hand, equation (6) becomes (with $\tilde{A} = 2A$ since there are two surfaces)

$$\delta\Omega = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial \rho_b} \right)_T \delta \rho_b - 2A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b} \right)_T \delta \rho_b - N\delta\mu$$

where $\delta \rho_b$ is $\delta n_b / Z$ and $(\partial \gamma / \partial \rho_b)_T$ is the derivative of surface tension with bulk ion density. Since

$$\rho_b \left(\frac{\partial F_0}{\partial \rho_b} \right)_T = N \frac{P}{\rho_b}$$

where P is the bulk thermal pressure, we get

$$\delta\Omega = -ALZ^{-1} \delta n_b \left[\frac{P}{\rho_b} + \frac{2}{L} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b} \right)_T \right] - N\delta\mu \quad (8)$$

where $AL\rho_b = N$ has been used.

Then, inserting (7) in (4), and comparing the expression for $\delta\Omega$ with that of (8), we have

$$Le[\phi(0) - \phi(-\frac{1}{2}L)] - 2e \int_{-\frac{1}{2}L}^0 [\phi(z) - \phi(-\frac{1}{2}L)] dz = Z^{-1} \left[\frac{LP}{\rho_b} + 2 \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b} \right)_T \right]$$

Each member consists of a "volume" term (proportional to L) and a surface term, which must be separately equal, so that

$$P = \rho_b Ze[\phi(0) - \phi(-\infty)] \quad (9a)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b} \right)_T = -Ze \int_{-\infty}^0 [\phi(z) - \phi(-\infty)] dz \quad (9b)$$

where it has been assumed that $\phi(-\frac{1}{2}L)$ tends toward its asymptotic value $\phi(-\infty)$ faster than $1/L$. Equation (9a) has been already given by Ballone et al. (1981b) and provides an exact relation between the potential difference $[\phi(0) - \phi(-\infty)]$, which is a surface property, and the bulk quantity P. This relation can be also easily derived by a direct integration of the first equation of the BGY hierarchy. As noted ^{by} Ballone et al. (1981a) the total potential drop for this system, $[\phi(\infty) - \phi(-\infty)]$, is divergent because of the z^{-2} asymptotic behavior of $\rho(z)$ in the absence of a finite background density for $z > 0$ (the density ρ_v of the vapor phase is strictly 0 in our system ; in a real system, where ρ_v is small but not vanishing, the total potential drop of course remains finite).

On the other hand, Equation (9b) is a new result and can also be written, after insertion of the Poisson equation and partial integration, as

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b}\right)_T = 2\pi(Ze)^2 \int_{-\infty}^0 z^2 [\rho(z) - \rho_b] dz \quad (10)$$

This equation, at least theoretically, provides a way of calculating the surface tension directly from the density profile $\rho(z)$. It relates the change of γ with bulk density to the second moment of the ionic distribution. By comparison, equation (9a) is a condition on the first moment since integration of the Poisson equation gives

$$\phi(0) - \phi(-\infty) = 4\pi(Ze) \int_{-\infty}^0 z [\rho(z) - \rho_b] dz \quad (11)$$

Note that the relations (9) are valid when $n(z)$ is a step function. However, from (4) and (6), similar results can be derived when the background profile has a more general shape.

In addition to (10), there exists a relation between $(\partial \gamma / \partial \rho_b)_T$ and γ itself. One can show easily by scaling arguments that the surface tension can be written

$$\gamma = a \rho_b kT f(\Gamma, \tilde{\alpha}) \quad (12a)$$

where $\tilde{\alpha} = \alpha a$, with α representing the parameters $\alpha_1 \dots \alpha_m$ specifying the background profile. For a step profile one has simply

$$\gamma = a \rho_b kT f(\Gamma) \quad (12b)$$

so that, using the definition of Γ , one finds by direct differentiation

$$\gamma = \rho_b \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b}\right)_T + 1/3 T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\rho_b} \quad (13a)$$

Consider now the case of an arbitrary background profile $n(z)$ depending on a parameter α : (13a) no longer holds, but, differentiating (12a) with α constant, we find

$$\gamma - \rho_b \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho} \right)_T - \frac{T}{3} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_b = \frac{\gamma}{3} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln \alpha} \right) \quad (13b)$$

Let us consider the effect on the surface tension of a change of the parameter α , keeping \tilde{A} and N constant. According to (6) and (4)

$$\frac{\partial F_0}{\partial \alpha} + \tilde{A} \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} - \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} N = - e \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \alpha} - \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} N$$

If the parameter α affects $n(z)$ only in the region of the surface, F_0 and μ are unchanged, so that

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} = - e \int \frac{\partial n(z)}{\partial \alpha} \phi(z) dz \quad (14)$$

The effect of a non coulombic interaction between the ions and the background can also be considered. Suppose that we have in the r.h.s. of (1) the extra term $\int d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) n(\vec{r}') U(\vec{r}, \vec{r}', \lambda)$ where λ represents a set of parameters $\{\lambda_1 \dots \lambda_n\}$. If λ is modified, the condition of minimization of Ω and (6) gives (n is unchanged)

$$\frac{\partial F_0}{\partial \lambda} + \tilde{A} \frac{\partial \gamma}{\partial \lambda} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \frac{\delta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \lambda)}{\delta \lambda}$$

For example, if λ is the radius of the Ashcroft pseudopotential, $U = Ze^2 r^{-1} \theta(\lambda - r)$, $\partial F_0 / \partial \lambda$ is easily calculated and one finds

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \lambda} = (Ze)^2 \int dz d\vec{r}' [n(z)\rho(z') - n_b \rho_b \theta(-z')] |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \delta(|\vec{r} - \vec{r}'| - \lambda)$$

Finally, the effect of a non-Coulombic external potential can be looked on ; it adds to Ω a term

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r} ; \lambda_1 \dots \lambda_n)$$

If the parameters λ_i can be varied, e.g. to change the "softness" of a wall, we have

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \lambda_i} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\partial V_{\text{ext}}(\vec{r} ; \lambda_1 \dots \lambda_n)}{\partial \lambda_i} \quad (15)$$

The relations (9) and (13)-(15) are exact regardless of the form of the functional, so do not provide a test of its validity. Note that P and $(\partial \gamma / \partial \rho_b)_T$ are supposed to be calculated with the same functional as the moments of the profile in (9) and (10). To test the functional, one requires an alternate route to the quantities considered, such as a calculation of $(\partial \gamma / \partial \rho_b)_T$ from the Hamiltonian of the system the functional is supposed to describe. It may also be noted that the theorems require for their proof an arbitrarily modifiable external field. For a metal, where both electrons and ions can rearrange simultaneously, such theorems do not exist. Indeed, in this case, one has to consider a functional which depends both on $\rho(z)$ and $n(z)$ (Evans and Hasegawa 1981). Ω must be a minimum with respect to these two profiles, hence $\delta \Omega = 0$. Eq.(3) no longer holds and the theorems cannot be derived.

In the remainder of this work we are principally concerned with the relations (9) and (13). We shall use them as a test of a correct minimization of the functional Ω .

III. The local approximation and the Poisson-Boltzmann equation

The local approximation consists of taking $G[\rho]$ in equation (1) to be given by

$$G[\rho] = \int g(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (16)$$

where $g(\rho(\vec{r}))$ depends on $\rho(\vec{r})$ and represents the free-energy density of a homogeneous OCP of density $\rho(\vec{r})$. The surface tension may be defined as the surface excess free energy $(\Omega - \Omega_b)/A$, i.e.

$$\gamma = \int [g(\rho) - g(\rho_b)\theta(-z)]dz + \frac{e}{2} \int (Z\rho - n)\phi(z)dz \quad (17)$$

After integration by parts and use of the Euler-Lagrange equation (2), we get

$$\gamma = e \int \phi(z) z \frac{dn}{dz} dz - e \int (Z\rho - n)\phi(z) dz \quad (18)$$

Thus γ can be calculated without explicit reference to the nature of $g(\rho)$; $\rho(z)$ is, however, determined from (2), in which g plays a role. When $n(z)$ is a step, the first integral in (18) vanishes.

The simplest local approximation, which should be valid for low densities, is obtained when one supposes that $g(\rho(\vec{r}))$ in (16) is given by the free energy of a non-interacting gas. Then one gets (Sluckin 1981, Ballone et al. 1981a) immediately from (2)

$$\rho(z) = \rho_b e^{-\frac{Ze}{kT}\phi(z)} \quad (19)$$

where the origin of the potential is at $z = -\infty$. Equation (19), together with the Poisson equation, yields the Poisson-Boltzmann equation which, if $n(z)$ is a step, is

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{\rho'(z)}{\rho(z)} \right] = \kappa^2 \left[\frac{\rho(z)}{\rho_b} - \theta(-z) \right] \quad (20)$$

where $\rho'(z) = \frac{d\rho(z)}{dz}$, and $\kappa = (4\pi\rho_b Z^2 e^2/kT)^{1/2}$ is the reciprocal Debye-Huckel length.

In terms of the reduced length $u = \kappa z$ and $\tilde{\rho}(u) = \rho(u)/\rho_b$ (20) simply reads

$$\frac{d}{du} \left[\frac{\tilde{\rho}'(u)}{\tilde{\rho}(u)} \right] = \tilde{\rho}(u) - \theta(-u) \quad (21)$$

For $u > 0$ this equation can be solved analytically (Ballone et al. 1981a) to give

$$\tilde{\rho}(u) = \frac{2}{\left[u + \sqrt{\frac{2}{\tilde{\rho}(0)}} \right]^2} \quad (22)$$

The value $\tilde{\rho}(0)$ can be readily obtained after some simple manipulations.

From (21) we have

$$\int_{-\infty}^u \frac{\tilde{\rho}'(v)}{\tilde{\rho}(v)} \frac{d}{dv} \left[\frac{\tilde{\rho}'(v)}{\tilde{\rho}(v)} \right] dv = \frac{1}{2} \left[\frac{\tilde{\rho}'(u)}{\tilde{\rho}(u)} \right]^2 = \begin{cases} \tilde{\rho}(u) - 1 - \ln \tilde{\rho}(u) & \text{for } u < 0 \\ \tilde{\rho}(u) - 1 - \ln \tilde{\rho}(0) & \text{for } u > 0 \end{cases} \quad (23)$$

so that

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\tilde{\rho}'(0)}{\tilde{\rho}(0)} \right]^2 = \tilde{\rho}(0) - 1 - \ln \tilde{\rho}(0) \quad (24)$$

Using (22) to evaluate $\tilde{\rho}'(0)$, since $\tilde{\rho}$ and $\tilde{\rho}'$ are continuous at $u = 0$, we get the exact result

$$\tilde{\rho}(0) = 1/e \quad (e = 2.178 \dots) \quad (25)$$

With this value it is clear that equation (9a) is satisfied since in the Poisson-Boltzmann theory $P = \rho_b kT$ and from equation (19) $\phi(0) = - (kT/Ze) \ln [\rho(0)/\rho_b] = (kT/Ze) \ln e$. In fact, (9a) could have been used to find $\rho(0)$.

Let us now consider the verification of equation (9b). Within the Poisson-Boltzmann approximation, the surface tension for a step background profile is simply

$$\gamma = - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \quad (26)$$

which can be written, with the help of equation (19), as

$$\gamma = - \frac{\kappa}{4\pi} \left(\frac{kT}{Ze} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} du \left[\frac{\tilde{\rho}'(u)}{\tilde{\rho}(u)} \right]^2 \quad (27)$$

By integrating equation (23) we get

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\tilde{\rho}(v)}{\tilde{\rho}(v)} \right]^2 dv &= \int_{-\infty}^0 [\tilde{\rho}(v) - 1] dv - \int_{-\infty}^0 \ln \tilde{\rho}(v) dv \\ &+ \int_0^{\infty} \tilde{\rho}(v) dv = - \int_{-\infty}^0 \ln \tilde{\rho}(v) dv \end{aligned} \quad (28)$$

where we have used equation (25) and the overall electroneutrality condition.

Hence

$$\gamma = \frac{\kappa}{2\pi} \left(\frac{kT}{Ze} \right)^2 \int_{-\infty}^0 \ln \tilde{\rho}(u) du = \frac{2\rho_b a kT}{(3\Gamma)^{1/2}} \int_{-\infty}^0 \ln \tilde{\rho}(u) du \quad (29)$$

Therefore we get, using the definition of κ ,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b} \right)_T &= \frac{1}{4\pi} \left(\frac{kT}{Ze} \right)^2 \frac{\kappa}{\rho} \int_{-\infty}^0 \ln \tilde{\rho}(u) du \\ &= \frac{kT}{\kappa} \int_{-\infty}^0 \left(- \frac{Ze}{kT} \phi(\mathbf{r}) \right) du \end{aligned} \quad (30)$$

which clearly satisfies equation (9b).

For $z < 0$, the profile can be obtained only numerically. A method for generating it is given in Appendix A. By inserting our solution into (29) we get γ (compare Ballone et al. 1981a) in the form of (12b) :

$$\frac{\gamma}{a\rho_b kT} = - 2.164 (3\Gamma)^{-1/2} \quad (31)$$

The excess surface energy U_s is given by the thermodynamic relation

$$\begin{aligned} U_s &= \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\rho_b} \\ &= - 2\gamma + 3\rho_b \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho_b} \right)_T \end{aligned} \quad (32)$$

The use of $(\partial \gamma / \partial T)_{\rho_b}$ instead of $(\partial \gamma / \partial T)_V$ is discussed after (36)

Equation (13a) has been used in deriving the second part of equation (32)

It follows from the form (12b) with f proportional to $\Gamma^{-1/2}$ that (Ballone et al. 1981a).

$$U_s = - 1/2 \gamma \quad (33)$$

which can be also obtained by the direct definition of the surface energy.

More generally equation (9a) can be used in order to get the exact value of $\tilde{\rho}(0)$ in the local approximation, for any free energy density $g(\rho)$. According to equation (2) we have

$$\mu = \frac{dg[\rho(z)]}{d\rho} + Ze \phi(z)$$

and hence, using (9a),

$$\left[\frac{dg}{d\rho} \right]_{z=0} = \mu - Ze \phi(0) = \mu - P/\rho_b \quad (34)$$

For the homogeneous system, $z \rightarrow \infty$

$$\mu = \left[\frac{dg}{d\rho} \right]_{z=-\infty} \quad \text{and} \quad \frac{P}{\rho_b kT} = \rho_b \frac{d}{d\rho} \left[\frac{g(\rho)}{\rho kT} \right]_{z=-\infty}$$

Inserting these formulas into (34) we find

$$\left(\frac{dg}{d\rho} \right)_{z=0} = \frac{g(\rho_b)}{\rho_b} \quad (35)$$

If g is known for the homogeneous system as a function of ρ or Γ , both sides of the equation are calculable. Then one inserts the bulk density in the expression $g(\rho)/\rho$ and finds the density for which $dg/d\rho$ is equal to it. This is the value of $\rho(z)$ for $z = 0$.

For example, when $1 \leq \Gamma \leq 160$, Slattery et al. (1980) have given an expression which fits very well the Monte-Carlo results for the free-energy density of the bulk OCP

$$\frac{g(\rho)}{\rho kT} = - 0.89752 \Gamma + 3.78176 \Gamma^{1/4} - 0.71816 \Gamma^{1/4} \quad (36a)$$

$$+ 2.19951 \ln \Gamma - 3.30108$$

In the weak coupling limit $0.1 \leq \Gamma \leq 1$ we have derived

$$\frac{g(\rho)}{\rho kT} = - 0.64986 - 0.33676 \Gamma - 0.19797 \Gamma^2 + 0.04929 \Gamma^3 + 3.012285 \ln \Gamma \quad (36b)$$

by numerical integration for the internal energy (for $0.1 \leq \Gamma \leq 0.6$ we have used the HNC results and for $0.6 \leq \Gamma \leq 1$ the Monte-Carlo results). With the use of equations (36) in equation (35) we find, for a given value of $\Gamma_b = \Gamma(z \rightarrow -\infty)$, $\Gamma(z = 0)$ and hence $\tilde{\rho}(0)$. Results are shown in Table 1. The decrease of $\tilde{\rho}(0)$ with Γ , corresponding to a displacement of the ion profile into the jellium and implying oscillations for $z < 0$, is to be noted.

As noted after equation (32), the thermodynamic formula for U_s in terms of γ requires the temperature derivative of γ with \dot{V} constant, whereas we have taken the derivative at constant ρ_b . To justify this, we note that we consider a system of N positive ions in a volume V ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, but N/V finite) and in the presence of a neutralizing background whose rigidity is maintained by some external constraint. When the temperature T varies the background is not affected and hence the bulk value n_b remains unchanged. Since electrostatic considerations require that $\rho_b = Zn_b$, ρ_b is also constant. It may be noted that in the recent Monte-Carlo computations (Badiali et al., 1982) the thermodynamic limit of the finite physical system is supposed to be taken as follows : consider N ions in a spherical volume $V = 4\pi R^3/3$, at the center of which is a sphere of radius R_0 containing neutralizing charge at density n_b , so $4\pi R_0^3 n_b / 3 = ZN$. Then, as V and N become infinite, the ratio R_0/R is to be held constant. With the constancy of N/V this implies the constancy of ZN/R_0^3 and hence n_b . On the other hand, if

the profile of the neutralizing background is not a step, ambiguities arise.

In the local approximation it is easy to verify that $\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\rho_b}$

correctly gives U_s since the surface tension is given by (17).

Now $g(\rho)$, the free-energy density of the homogeneous system of density ρ , is related to the energy density of such a system $u(\rho)$ by

$$u(\rho) = g(\rho) - T \left[\frac{\partial g(\rho)}{\partial T} \right] \quad (37)$$

Therefore

$$\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\rho_b} = \int [u(\rho) - u(\rho_b) \theta(-z)] dz + \frac{e}{2} \int (Z\rho - n) \phi dz$$

which is clearly U_s . Although there is a T -dependence through ρ , terms in

$\frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{\delta \Omega}{\delta \rho}$ vanish because the minimization process makes $\frac{\delta \Omega}{\delta \rho}$ vanish.

IV. The Square-gradient approximation

The simplest improvement to the local approximation is to add a square-gradient term to the expression for $G[\rho]$:

$$G[\rho] = \int d\vec{r} [g(\rho(r)) + g_2(\rho(r)) (\nabla \rho(r))^2] \quad (38)$$

In the limit where the ionic density varies slowly and exhibits only small departure from the bulk value ρ , it can be shown (Evans 1979) that the quantity $g_2(\rho(r))$ is determined by the second moment of the direct correlation function $c(r)$ of the homogeneous OCP. More precisely

$$g_2(\rho) = \frac{-kT}{2} \alpha(\rho)$$

where $\alpha(\rho)$ is the coefficient of q^2 in the expansion of the non-Coulombic part

of $c(q)$, the Fourier transform of $c(r)$. Following the scheme used by Evans and Sluckin (1981) to calculate $c(q)$ it can be shown that

$$\rho\alpha(\rho) = \frac{-\Gamma a^2}{264} \kappa_0^4(\Gamma) \quad (39)$$

where $\kappa_0(\Gamma)$ is a dimensionless parameter determined by fitting the isothermal compressibility of the OCP. Using the fits of (36) we have

$$\begin{aligned} \kappa_0^2(\Gamma) &= -0.0246 + 0.89802 \Gamma + 1.31982 \Gamma^2 - 0.59154 \Gamma^3 \quad 0.1 \leq \Gamma \leq 1 \\ \kappa_0^2(\Gamma) &= 2.3934 - 2.0484 \Gamma^{-3/4} - 0.32916 \Gamma^{-5/4} + \frac{1.6008}{\Gamma} \quad 1 \leq \Gamma \leq 160 \end{aligned} \quad (40)$$

Although the fits (36b) and (40) are strictly valid for $\Gamma > 0.1$ we shall use them even for $\Gamma < 0.1$, since we can verify from (38) that the region of very small Γ (when $\rho(z) \ll \rho_b$) does not give any significant contribution to the free energy when $\Gamma_b \geq 1$.

The truncated gradient approximation is now fully specified and the problem is to solve the non-linear differential Euler-Lagrange equation (2). This is a difficult task and one usually prefers to assume some parametrized form for the profile and choose the parameters to minimize the surface excess free energy per unit area $\frac{\Omega^* - \Omega_b}{A}$.

We first considered a 3-parameter class of trial functions

$$\bar{\rho}(z) = \begin{cases} 1 - \frac{\alpha}{\beta + \alpha} e^{\alpha(z - z_0)} \cos \gamma(z - z_0) & z \leq z_0 \\ \frac{\alpha}{\beta + \alpha} e^{-\beta(z - z_0)} & z > z_0 \end{cases} \quad (41)$$

with

$$z_0 = -\frac{\alpha}{\beta} \frac{\beta^2 - \alpha^2 - \gamma^2}{(\alpha + \beta)(\alpha^2 + \gamma^2)}$$

With this value of z_0 , the profile satisfies the overall electroneutrality condition. To test the variational method, we first consider the Poisson-Boltzmann limiting case where $\Omega[\rho]$ is the functional corresponding to the equation (19). In Figure 1 we compare the exact solution of this equation with the profile obtained by minimization for an arbitrary value of Γ . The agreement with the exact profile seems qualitatively correct even for $z > 0$ but we get for the reduced surface tension $\frac{\gamma}{a\rho_b kT}$ the value $-1.76 (3\Gamma)^{-1/2}$ instead of the exact value $-2.164 (3\Gamma)^{-1/2}$ (cf. Eq. 31). Of course, (41) does not behave like the exact solution for $z \rightarrow +\infty$. One can impose the correct behaviour by taking (cf. Eqs 22 and 25) $\tilde{\rho}(z) = 2(\kappa z + \sqrt{2}e)^{-2}$ for $z > 0$ and the first part of (41) for $z \leq 0$, demanding that $\tilde{\rho}$ be continuous, have continuous slope, and satisfy electroneutrality; the remaining free parameter is chosen variationally. The profile obtained is much better (Figure 1) and $\gamma/a\rho_b kT = -2.157 (3\Gamma)^{-1/2}$. This shows the importance, at least for small Γ , of taking into account the z^{-2} asymptotic behaviour. We then consider the second class of functions :

$$\tilde{\rho}(z) = \begin{cases} 1 - A e^{\alpha(z - z_0)} \cos \gamma(z - z_0) & z \leq z_0 \\ \frac{2}{3\beta(z + B)^2} & z > z_0 \end{cases} \quad (42)$$

where A , B and z_0 are calculated as functions of α , β and γ in order to satisfy continuity of $\tilde{\rho}$ and $\tilde{\rho}'$ at $z = z_0$ and the electroneutrality condition, so (42) is, like (41), a 3-parameter trial function. The optimized value of β may be compared to the exact asymptotic value Γ (since $\kappa^2 = 3\Gamma$ if we take the ion radius as a length unit).

For instance, for $\Gamma = 1$, (still for the Poisson-Boltzmann case) we find after minimization the parameter values (in units a) : $\alpha = 1.347$, $\gamma = 0.255$, $\beta = 1.006$, $B = 1.365$, and $z_0 = -0.151$. The value of $\tilde{\rho}$ at $z = 0$ is 0.3555, to be compared with the theoretical value of $1/e = 0.3679$. The surface tension

in units of $a_0 kT$ is -1.250 , to be compared with $-2.16/\sqrt{3} = -1.249$, from solution of the differential equation. This indicates that the trial functions (42) should be adequate for the present kind of problem. We may note that the moment integrals $\int_{-\infty}^0 [\tilde{\rho}(u) - 1] u^j du$ for $j = 1$ and 2 are 0.3275 and -0.4527 instead of the theoretical values (cf. Appendix A) of $1/3$ and -0.4165 , reflecting their sensitivity to the behaviour of $\tilde{\rho}(u)$ for large negative u .

We now use these trial functions with the more general density functional including gradients (cf. Eqs. 1, 36 and 38). We show in Appendix B that in this case too the parametrization (42) correctly describes the asymptotic behaviour of $\rho(z)$ for $z > 0$. The surface tension may be written

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{e}{2} \int (Z\rho - n) \phi(z) dz + \int [g(\rho) - g(\rho_b) \theta(-z)] dz + \int g_2(r) (\nabla\rho)^2 dz \\ &= \gamma_{es} + \gamma_i + \gamma_{ij} \end{aligned} \quad (43)$$

where γ_{es} is the electrostatic contribution, γ_i comes from the non-gradient term and γ_{ij} from the square-gradient correction. Minimized density profiles are given in Figures 2 and 3, and numerical results in Tables II and III. We have verified that the trial functions (41) give higher values of γ (for instance, $\frac{\gamma}{a_0 b kT} = -0.806$ for $\Gamma = 1$). This point shows that the class of function (42) remains better far from the Poisson-Boltzmann limiting case (this is not a general statement, as we shall see in the case $\Gamma = 10$). As expected, the square-gradient contribution γ_{ij} increases with Γ . For $\Gamma = 1$ and $\Gamma = 2$, it gives a negligible or very small contribution for the surface tension but, because $g(\rho)$ for the OCP is different from the Poisson-Boltzmann expression $kT[\rho \ln(\Lambda^3 \rho) - 1]$, surface tensions are quite different from the Poisson-Boltzmann values. Similarly, U_s is quite different from $-1/2 \gamma$ (see below for calculation of U_s). For $\Gamma = 3$, oscillations become significant in the profile and γ_{ij} is no longer negligible. For $\Gamma = 5$ the gradient term becomes 80 % of the non-gradient one and twice the value of γ , as important oscillations in the profile appear. These effects can also be seen from the value of the profile at $z = 0$, in comparison with the local approximation results given in Table 1.

On the other hand, when Γ increases the behaviour of $\phi(z)$ for $z > 0$ differs more and more from the Poisson-Boltzmann behaviour, as we can see from the variational parameter β which takes the values 1.097, 2.475, 4.225 and 8.209 for $\Gamma = 1, 2, 3, 5$ instead of the asymptotic value $\beta = \Gamma$. (at the same time z_0 remains in the vicinity of $z = 0$).

One can compare our surface tensions with those calculated by Ballone et al (1981a) who have solved the differential equation (2) in the local approximation, using for $g(\rho)$ a mean spherical approximation result. As shown in Table II, the agreement is satisfactory as long as there is no significant contribution coming from the gradient correction. This comparison tends to prove that our minimization process is correct (at least for $\Gamma < 3$) which means that the class of trial functions (42) permits a good approximation of the exact profile.

We can also use other tests. The first one is the balance between the various contributions γ_{es} , γ_i , γ_{ij} , to the surface tension in the density functional formalism.

Starting from (43) and making explicit the relations between the different contributions to γ implied by the differential equation (2), it is possible to show (Evans and Sluckin 1980) that

$$\begin{aligned} \gamma &= -e \int (Z\rho - n) \phi(z) dz + 2 \int g_2(\rho) (\nabla\rho)^2 dz \\ &= 2 (-\gamma_{es} + \gamma_{ij}) \end{aligned} \quad (44)$$

Comparing with (43) we get

$$\gamma_i = \gamma_{ij} - 3\gamma_{es} \quad (45)$$

The results of Table II satisfy (45) quite well. We must note however that (45) is a necessary but not sufficient condition for a good minimization since a single-parameter profile (for instance a single exponential form) can be easily shown to satisfy (45), although this one parameter profile

is not at all the exact solution. As indicated in section 2, the two sum-rules (9) can also be used as a test of minimization since they are valid for any approximation of $\Omega[\rho]$ as long as the true minimum is obtained. The sum-rules are checked in Table III. To evaluate the left-hand side of (9b) we require the isothermal derivative of γ with respect to the bulk density ρ_b . The derivative $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\rho_b}\right)_T$ (or $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\rho_b}$) has been calculated by changing ρ_b (or T) by a small amount, while holding constant the parameters of the profile (since $\frac{\delta\Omega}{\delta\rho} = 0$ for the equilibrium density profile, variations of the optimal parameters accompanying infinitesimal changes in ρ_b or T can be reflected in first order). The accuracy of the numerical differentiations can be checked by the relation (13a) which gives a thermodynamical link between γ , $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\rho_b}$ and $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\rho_b}\right)_T$, valid whenever Ω is minimized within a given class of functions.

From Table III we see that, while sum-rule (9a) is rather well satisfied, the agreement is much worse for the sum-rule (9b). We have noted that these sum-rules are related respectively to the first and second moment of the profile for $z < 0$, so (9b) is more sensitive to the asymptotic behaviour for $z < 0$. Because of this sensitivity, it is unfortunately not possible to calculate $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\rho_b}\right)_T$ from the Monte-Carlo profile $\rho(z)$ obtained by Badiali et al.

(1982). Note that in the Poisson-Boltzmann case, the precision on the sum-rule (9b) was only 8 % while the minimized value of γ was better than 0.1 %.

Unlike Eq.(45), sum-rules (9) can be shown not to be satisfied by the minimization of a single exponential type profile.

V. Comparison with Monte Carlo results and concluding remarks

Monte Carlo computations for the profile and the surface energy of the OCP are now available for $\Gamma = 1, 10$ and 30 (Badiali et al. 1982).

For $\Gamma = 1$ the comparison with the FDFP results (Fig. 2 and Table II) shows

that the agreement is only qualitative for the profile and rather poor for the surface energy. (note that since both profiles satisfy global electro-neutrality they must cross each other^{at} large positive z). For this value of Γ the width of the ion profile is large compared to the radius of the sphere in which Monte Carlo computations are performed and one could have some doubts about the N -dependence of the M.C. results. Recent M.C. computations by Levesque with a greater number of particules ($N = 679$ instead of 329) show that within statistical errors this dependence is negligible. (private communication). On the other hand, the discrepancies between M.C. and density functional results are not due to inadequacies in the trial functions since the M.C. profile can be satisfactorily fitted within the class (42). The problem indeed seems to be that the truncated ^{gradient expansion} itself is incorrect even for this small value of Γ . As noted by Alastuey and Levesque (1982) for the two-dimensional OCP, the non local terms neglected in the square-gradient expansion (38) may have the same order in Γ as the first terms considered.

We have also done the minimization work for $\Gamma = 10$ keeping the same functional and the two classes of functions (41) and (42). The class (41) appears to give the lowest minimum for the free-energy (the asymptotic tail for $z > 0$ is now making small contributions) but disagreement is important with Monte Carlo results as we can see from Figure 4 and Table IV. It is possible to increase the oscillations by multiplying the gradient term by an adjustable parameter :

$$G[\rho] = \int d\vec{r} [g(\rho) + k g_2(\rho) (\nabla\rho)^2]$$

If the value of k is chosen in order to get the M.C. results for the surface energy, we find $k = 0.535$. We see in Figure 4 that the agreement with the M.C. profile becomes satisfactory now. But if the background profile becomes of exponential form (characterized by a width λ) we observe again important deviations in the surface energies (Table IV). This fact may show the inadequacy

of the "ad hoc" correction, although there may be also a problem in the definition of the thermodynamic limit for the M.C. computations when the background profile is not a step (Badiali et al 1982). Anyway the adjustable parameter k is Γ -dependent.

This failure of the truncated gradient expansion, even when no oscillations are present in the profile, is of great importance since this approximation has been used in other coulombic systems such as liquid metals in order to obtain the surface tension. We see that the discrepancies between theory and experiment, which have been attributed to an over-simplified treatment of the electron-ion interaction (Evans and Hasegawa 1981, Goodisman and Rosinberg 1982), may come also from the truncated gradient expansion itself.

Acknowledgments

The authors acknowledge with thanks D. Levesque, A. Alastuey and J.J Weis for interesting discussions.

This work was supported by a grant from the Petroleum Research Fund, administered by the American Chemical Society.



References

- Alastuey, A. and Levesque, D. (to be published).
- Badiali, J-P. and Rosinberg, M-L., 1982, J. Chem. Phys. 76, 3264-70.
- Badiali, J-P., Rosinberg, M-L., Levesque, D. and Weis, J. J., 1982, J. Phys. C., Solid State Phys. (in press).
- Ballone, P., Senatore, G. and Tosi, M.P., 1981a, Nuovo. Cim. 65B, 293-301.
- Ballone, P., Senatore, G. and Tosi, M.P., 1981b, Lett. Nuovo Cim. 31, 619-624.
- Barker, J.A. and Henderson, J.R., 1982, J. Chem. Phys. 76, 6303-6307.
- Evans, R., 1979, Adv. Phys. 28, 143-200.
- Evans, R. and Hasegawa, M., 1981, J. Phys. C. : Solid State Phys. 14, 5225-46.
- Evans, R. and Sluckin, T.J., 1980, Mol. Phys. 40, 413-35.
- Evans, R. and Sluckin, T.J., 1981, J. Phys. C. : Solid State Phys., 14, 3137-53.
- Goodisman, J. and Rosinberg, M-L., 1982, J. Phys. C : Solid State Phys. 16, 1143-1152
- Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964, Phys. Rev. 136B, 864-71.
- Jancovici, B., 1982, J. Stat. Phys. 28, 43-65.
- Mermin, N.D., 1965, Phys. Rev., 137A, 1441-3.
- Slattery, W.L., Doolen, G.D. and Dewitt, H.E., 1980, Phys. Rev., A21, 2087-95.
- Sluckin, T.J., 1981, J. Chem. Soc. Faraday Trans II 77, 575-86.
- Vannimenus, J. and Budd, H.F., 1974, Solid State Commun. 15, 1739-1743.



Appendix A. Solution of the Poisson-Boltzmann Equation

In reduced units, the equation to be solved is

$$\frac{d}{du} \left(\frac{\tilde{\rho}'(u)}{\tilde{\rho}(u)} \right) = \tilde{\rho}(u) - 1, \quad u < 0 \quad (A1)$$

with the condition : $\tilde{\rho} \rightarrow 1$ for $u \rightarrow -\infty$. If we make the transformation,

$$f = \ln \tilde{\rho} \text{ and } u \equiv \ln x$$

equation (A1) becomes

$$x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + x \frac{df}{dx} = e^f - 1 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f^j}{j!} \quad (A2)$$

Now we take for f a power series

$$f = \sum_{k=1}^{\infty} a_k x^k \quad \text{and substitute into (A2).}$$

The coefficient of each power of x must vanish, which gives $a_0 = 0$ and relates all the a_k ($k > 1$) to a_1 . The boundary condition $\tilde{\rho}(0) = 1/e$ implies $\sum a_k = -1$, which becomes an algebraic equation for a_1 . This may be solved on truncating the series for f at any k . The convergence of this process is shown by the results of Table A1. We give the values of the first a_j calculated from various values of k , as well as the slope at 0, calculated as

$$\left(\frac{d\tilde{\rho}}{du} \right)_{u=0} = \left(x e^f \frac{df}{dx} \right)_{x=1} = \frac{1}{e} \sum_{j=1}^{\infty} j a_j$$

The exact value of this quantity, from the solution for $u > 0$, is $-4(2e)^{-3/2} = -0.3155$. The convergence is quite satisfactory. We can then use the solution to compute the integral needed for the dimensionless part of the surface tension γ , equation (27).

Thus

$$\int_{-\infty}^0 du \ln \tilde{\rho} = \sum_j \frac{a_j}{j}$$

becomes -1.08206 using the last line of Table A1, and $\gamma = -2.1641 a_0 kT (3\pi)^{-1/2}$

Table A1

Values of coefficients in $\ln \bar{p} = \sum a_k e^{ku}$ for various truncations

Series truncated at $K =$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	$\frac{1}{e} \sum_{j=1}^k j a_j$	$\sum_{j=1}^k \frac{a_j}{j}$
1	-1					-0.36788	-1
2	-1.26795	0.26795				-0.26931	-1.13398
3	-1.15902	0.22389	-0.06487			-0.33324	-1.06870
4	-1.18991	0.23598	-0.07020	0.02413		-0.30609	-1.08929
5	-1.17960	0.23191	-0.06839	0.02331	-0.00723	-0.31780	-1.0821

Appendix B. Asymptotic behaviour in the gradient approximation

When the square-gradient approximation (38) is used for $G[\rho]$, the Euler-Lagrange equation (2) writes.

$$\mu = \frac{dg(\rho)}{d\rho} - \frac{dg_2(\rho)}{d\rho} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 - 2g_2(\rho) \frac{d^2\rho}{dz^2} + Ze\phi(z) \quad (B1)$$

Consider now the region $z \rightarrow +\infty$ i.e. $\rho(z) \rightarrow 0$. From (34b) we see that the leading term in $g(\rho)$ comes from $\text{Log } \Gamma$.

$$g(\rho) \sim \rho kT \ln \rho(z)/\rho_b$$

hence

$$\frac{dg}{d\rho} \sim kT \ln \rho(z)/\rho_b \quad (B2)$$

From (39) and (40) we get

$$\begin{aligned} g_2(\rho) &= \frac{z^2 e^2}{528} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{-1/3} \rho(z)^{-4/3} \kappa_0^4(\Gamma) \\ &\sim A \rho(z)^{-4/3} \end{aligned} \quad (B3)$$

where A is a constant

Hence

$$\frac{dg_2(\rho)}{d\rho} \sim -\frac{4}{3} A \rho(z)^{-7/3}$$

The asymptotic equation for $\rho(z)$ is then

$$\begin{aligned} \mu &= kT \text{Log } \rho(z)/\rho_b + \frac{4}{3} A \rho(z)^{-7/3} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 - 2A \rho(z)^{-4/3} \frac{d^2\rho}{dz^2} \\ &\quad + Ze\phi(z) \end{aligned} \quad (B4)$$

In the Poisson-Boltzmann limit, (B1) simply writes

$$\mu = kT \ln \rho(z)/\rho_b + Ze\phi(z)$$

and we know (see Eq.22) that the asymptotic behaviour of the solution is $\rho(z) \sim z^{-2}$. We argue that we have the same algebraically decay for the solution of (B4).

Indeed when $\rho(z) \sim z^{-2}$

$$kT \ln \rho(z) / \rho_b \sim \phi(z) \sim \ln z$$

and it is easy to check that the two gradient terms have a faster decay, in $z^{-4/3}$

We can also look at the asymptotic behaviour of $\rho(z)$ in the bulk phase i.e. when $z \rightarrow -\infty$. Differentiating (B1) twice in order to introduce the Poisson equation and linearizing with respect to $h(z) = \rho(z) - \rho_b$, it is clear that we get a linear differential equation with constant coefficients.

The general solution is then

$$\rho(z) \sim \text{const. } e^{\alpha z} \cos(\gamma z + \phi) \quad (\text{B5})$$

Table 1

Exact Values of $\tilde{p}(0)$ for OCP Profile with no Gradients

Γ	$\tilde{p}(0)$
$\ll 1$	0.368
1	0.354
2	0.329
3	0.276

Table II

Variational Results for Square-Gradient Functional

Γ	$\frac{\gamma_{es}}{a\rho_b kT}$	$\frac{\gamma_j}{a\rho_b kT}$	$\frac{\gamma_{ij}}{a\rho_b kT}$	$\frac{\gamma}{a\rho_b kT}$	$\frac{1}{a\rho_b k} \left(\frac{d\gamma}{dT} \right) \rho_b$	$\frac{U_s}{\rho_b kT}$
1	0.512	-1.559	0.003	-1.044 (-1.04) ¹	-1.825	0.781 (1.309) ²
2	0.285	-0.848	0.020	-0.543 (-0.56) ¹	-1.220	0.677
3	0.179	-0.502	0.047	-0.275 (-0.31) ¹	-0.927	0.651
5	0.103	-0.175	0.136	0.064	-0.632	0.696

(1) Ballone et al. (1981a) results

(2) Monte Carlo result (Badiali et al. 1982)

Table III

Γ	$\frac{P}{\rho_b kT}$	$3\Gamma \int_{-\infty}^0 [\tilde{\rho}(u)-1] u \, du$	$\frac{3}{2} \Gamma \int_{-\infty}^0 [\tilde{\rho}(u)-1] u^2 \, du$	$\left(\frac{d\gamma}{d\rho_b}\right)_T \frac{1}{akT}$
1	0.809	0.858	-0.532	-0.443
2	0.560	0.523	-0.030	-0.070
3	0.296	0.279	0.021	0.010
5	-0.251	-0.209	0.041	0.055

Verification of sum-rules (9)

$$(9a) \quad \frac{P}{\rho_b kT} = 3\Gamma \int_{-\infty}^0 [\tilde{\rho}(u)-1] u \, du$$

$$(9b) \quad \frac{1}{akT} \left(\frac{d\gamma}{d\rho_b}\right)_T = \frac{3}{2} \Gamma \int_{-\infty}^0 [\tilde{\rho}(u)-1] u^2 \, du \text{ where } u = z/a$$

Table IV

	γ_{es}	γ_i	γ_{ij}	γ	$\frac{1}{\alpha \rho_b^k} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p_b}$	U_s
$k = 1$ $\lambda/a = 0$	0.112	0.069	0.406	0.587	-0.270	0.857 (0.481) ¹
$k = 0.535$ $\lambda/a = 0$	0.140	-0.100	0.323	0.363	-0.118	0.481 (0.481) ¹
$k = 0.535$ $\lambda/a = 0.345$	0.148	0.162	0.211	0.521	-0.302	0.823 (2.589) ¹
$k = 0.535$ $\lambda/a = 0.439$	0.099	0.390	0.150	0.635	-0.481	1.120 (4.644) ¹
$k = 0.535$ $\lambda/a = 0.690$	0.071	0.808	0.086	0.965	-0.886	1.851 (7.430) ¹

$\Gamma = 10$

γ_{es} , γ_i , γ_{ij} , γ and U_s are in units of ap_kT

(1) Monte Carlo results (Badiali et al. 1982)

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 : Density profile in the Poisson Boltzmann approximation.

Solid line : exact solution (integration of Eq. 18).

Dashed line : variational function (39)

Dashed dotted line : variational function, imposing exact solution for $z > 0$.

Figure 2 : Density profile for $\Gamma = 1$.

Solid line : Monte-Carlo results (Badiali et al. 1982).

Dashed line : variational function (40). $\rho(0)/\rho_b = 0.338$.

Figure 3 : Density profiles obtained from variational calculation with the class of functions (40) for various values of the plasma

parameter $\Gamma = 1$ $\rho(0)/\rho_b = 0.338$, $\Gamma = 2$ $\rho(0)/\rho_b = 0.321$,

$\Gamma = 3$ $\rho(0)/\rho_b = 0.298$, $\Gamma = 5$ $\rho(0)/\rho_b = 0.251$.

Figure 4 : Density profile for $\Gamma = 10$ when the background has a step profile ($\lambda/a = 0$).

Solid line : Monte-Carlo results (Badiali et al. 1982).

Dashed line : variational calculation.

Dashed dotted line : variational calculation with corrected gradient term ($k = 0.535$).



Fig 1

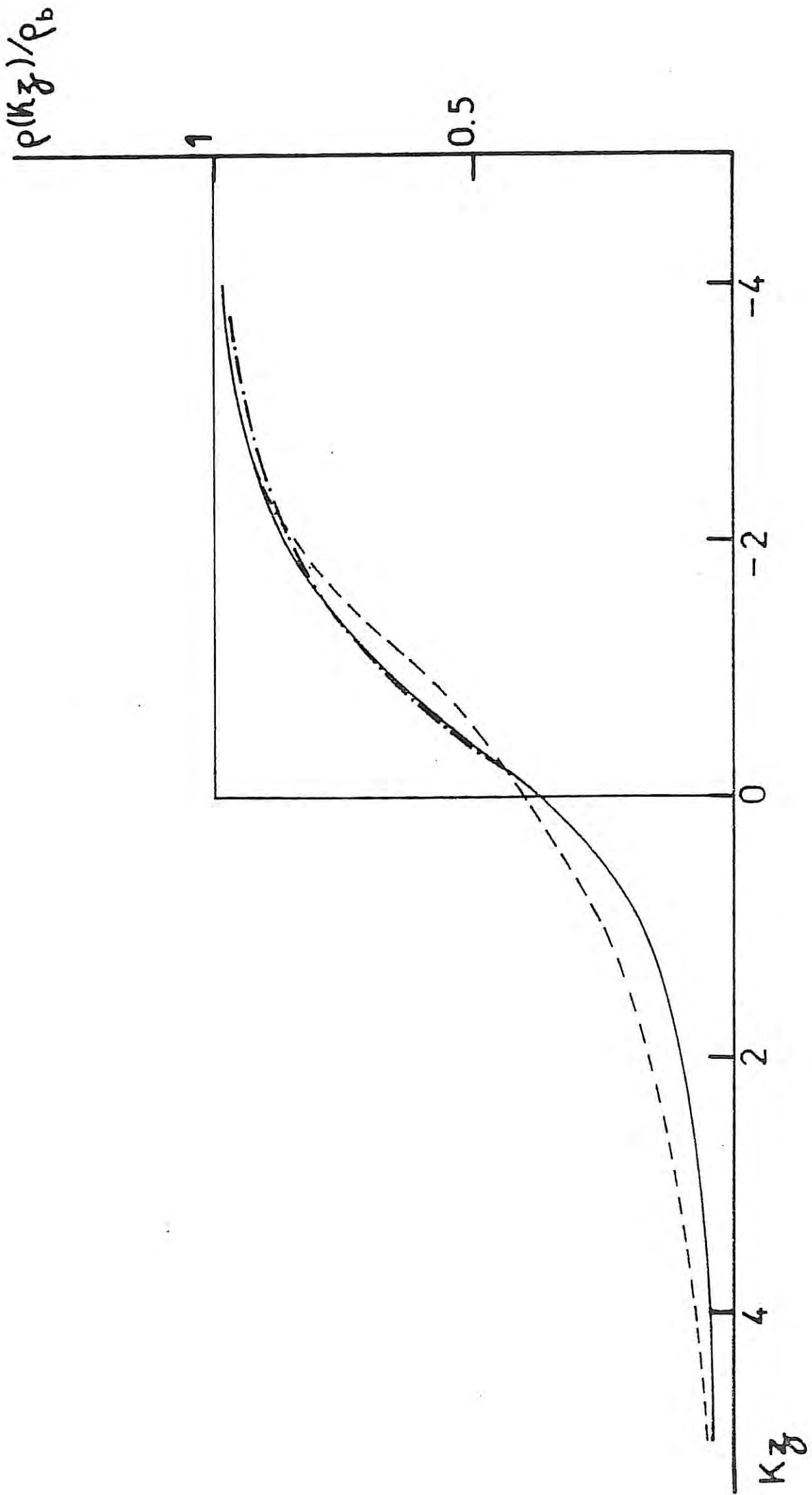


Fig 2

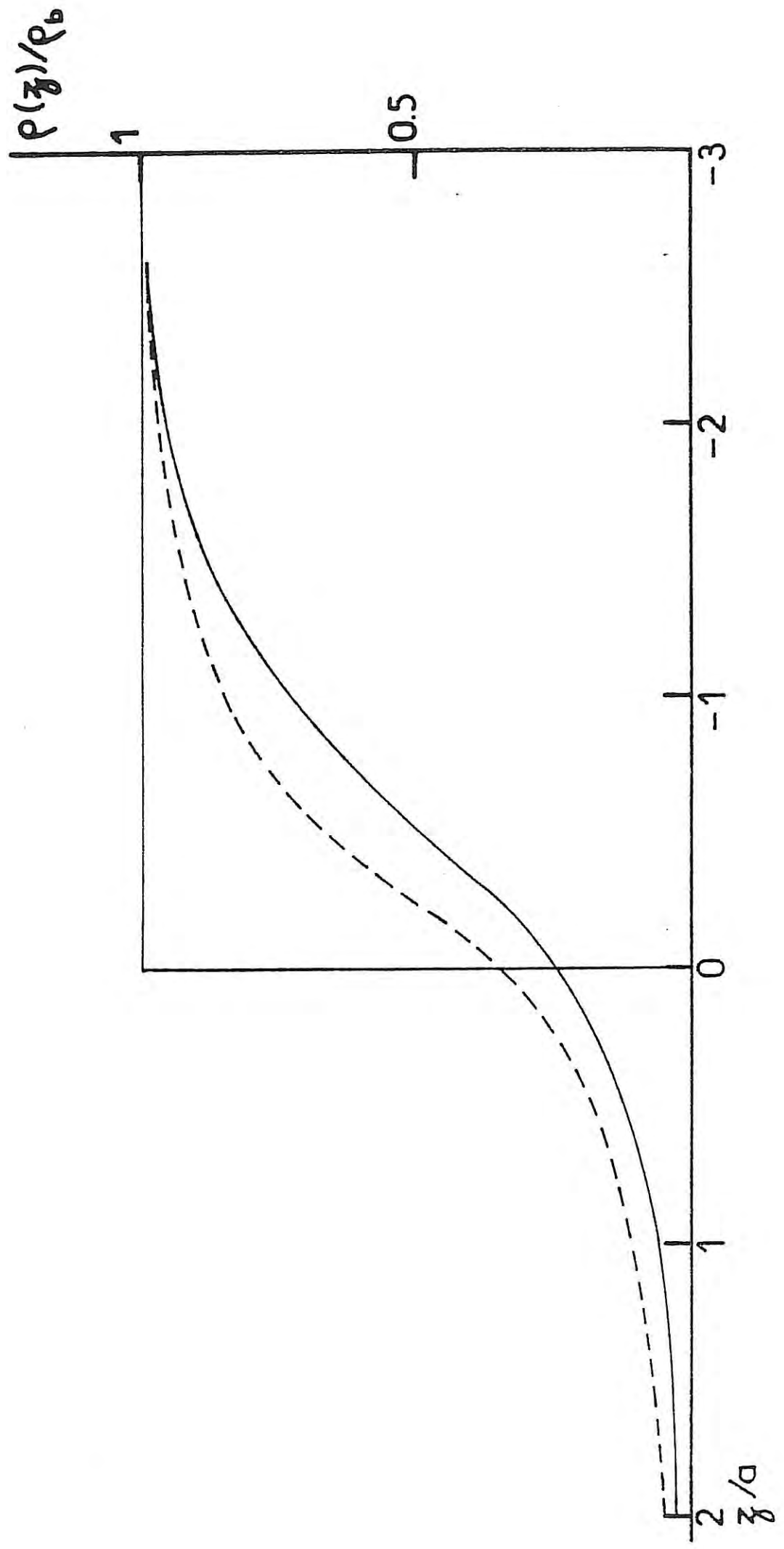


Fig 3

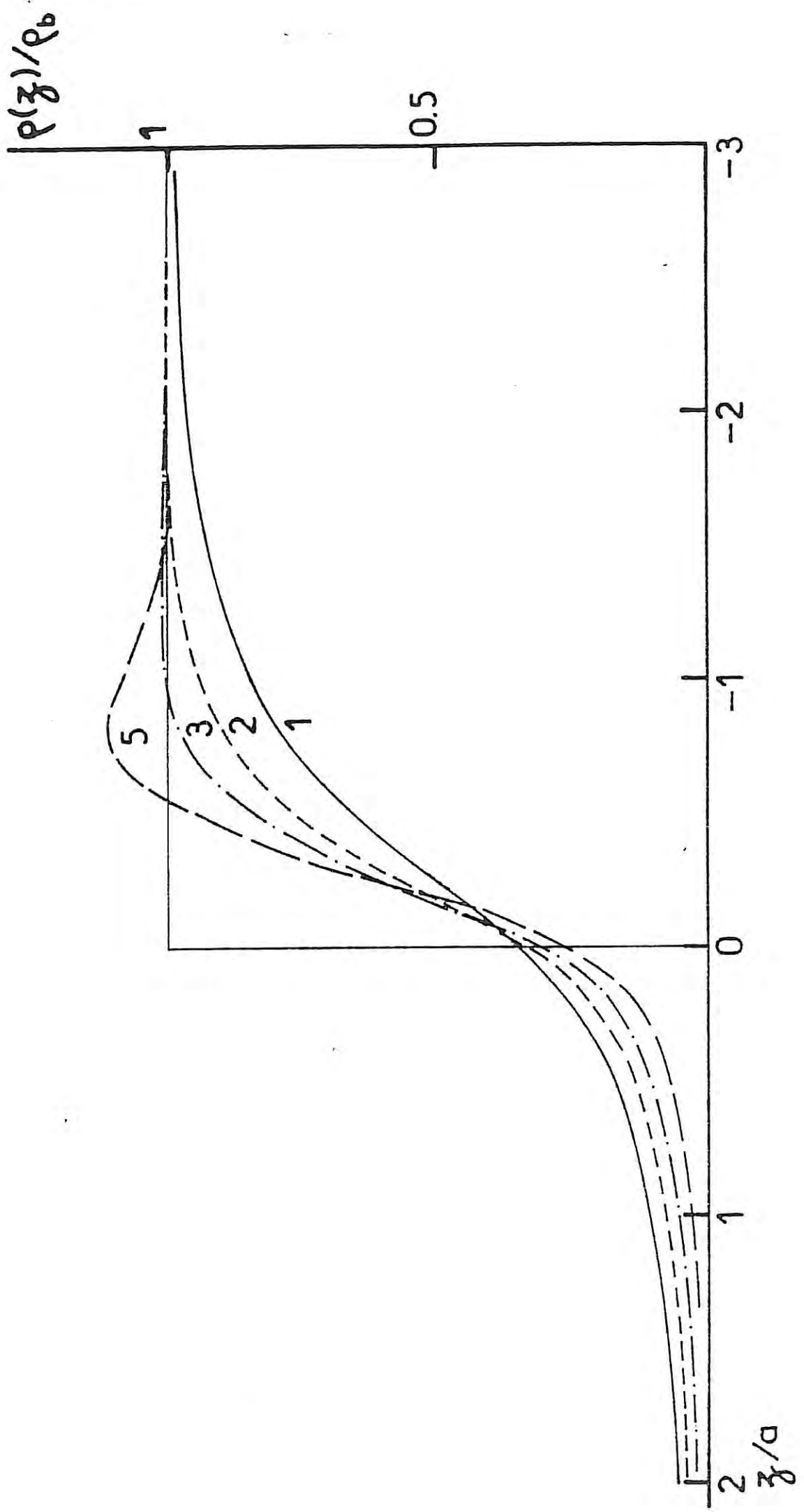


Fig 4

