



HAL
open science

Étude des propriétés de structure et thermodynamiques des métaux nobles liquides par la méthode du pseudopotentiel

Emmanuel Fusco

► **To cite this version:**

Emmanuel Fusco. Étude des propriétés de structure et thermodynamiques des métaux nobles liquides par la méthode du pseudopotentiel. Chimie. Université Paris VII - Denis Diderot, 1983. Français. NNT: . tel-04554732

HAL Id: tel-04554732

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04554732v1>

Submitted on 22 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

Thèse présentée pour l'obtention du

diplôme de

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PARIS VII

Spécialité : Sciences des Matériaux

par Monsieur Emmanuel FUSCO

**Sujet : ETUDE DES PROPRIETES DE STRUCTURE ET
THERMODYNAMIQUES DES METAUX NOBLES LIQUIDES
PAR LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL.**

soutenue le : 16 novembre 1983 devant la commission composée de :

MM. D. CALECKI	Président
D. SPANJAARD	Examineur
L. DAGENS	" "
J.-P. BADIALI	" "
C. REGNAUT	" "

Je remercie M. M. FROMENT de m'avoir accueilli au Groupe de Recherche n° 4 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie, où a été effectué ce travail.

Je remercie M. le Professeur D. CALECKI qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à M. D. SPANJAARD, Maître de Recherche au CNRS, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être le rapporteur.

Je sais particulièrement gré à M. L. DAGENS, Chef de Département au CEA, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Que M. J.-P. BADIALI trouve ici le témoignage de toute ma reconnaissance pour avoir suivi et analysé ce travail dans les moindres détails et pour m'avoir guidé au cours de nombreuses discussions.

Ce travail doit beaucoup à M. C. REGNAUT qui m'a initié aux méthodes informatiques appliquées aux pseudopotentiels et à la structure des métaux liquides, et qui a dirigé ce travail en m'apportant un soutien constant.

Je ne saurais oublier les personnes du laboratoire qui m'ont aidé dans la réalisation pratique de ce travail, notamment M. R. VAESKEN et plus particulièrement M. S. MAURO qui a réalisé les figures et m'a aidé au tirage de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

Introduction

Chapitre I : Particularités électroniques des métaux nobles

1. Etat virtuel, résonance
2. Potentiel résonnant
3. Conclusion

Chapitre II : Théorie du pseudo potentiel généralisée aux métaux nobles

1. Formalisme de la méthode OPW
2. Distributions électroniques
 - 2.1. Charge d'orthogonalisation
 - 2.2. Charge d'écran
3. Potentiel "self-consistent" et $\delta V(r)$
4. Facteur de forme et potentiel effectif
 - 4.1. Elément de matrice $\langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle$
 - 4.2. Potentiel effectif - interaction directe
5. Potentiel de recouvrement
6. Conclusion

Chapitre III - Description et mise en oeuvre du modèle

1. Modélisation de la partie métal simple
2. Traitement de l'hybridation

- 2.1. Facteur de forme
- 2.2. Caractéristique énergie - nombre d'onde
3. Traitement local de l'hybridation
4. Estimation de $\int V(r)$
5. Données relatives à la structure de bande du cuivre
6. Détermination des paramètres
7. Comparaison des deux traitements de l'hybridation
8. Conclusion

Chapitre IV - Structure et thermodynamique des métaux nobles liquides

1. Potentiel effectif interionique
 - 1.1. Approche développée au chapitre trois
 - 1.2. Autres approches théoriques
 - 1.3. Résultats concernant l'argent et l'or
2. Facteur de structure du liquide et compressibilité isotherme
 - 2.1. Méthode d'analyse des facteurs de structure
 - 2.2. Résultats concernant notre approche
 - 2.3. Discussion des résultats sur le cuivre provenant des autres approches
 - 2.4. Cas de l'argent et de l'or
3. Entropie et chaleur spécifique
4. Conclusion

Conclusion

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

L'étude théorique des métaux simples a connu ces vingt dernières années d'importants progrès. Une description satisfaisante d'un grand nombre de propriétés des phases solides a été obtenue grâce à l'affinement de la théorie du pseudopotential que ce soit sous le point de vue de la méthode OPW ou du modèle de potentiel. Plus récemment, l'utilisation conjointe de la théorie statistique des liquides et des pseudopotentiels a permis de déterminer la structure et certaines propriétés thermodynamiques des métaux liquides. Bien que certains raffinements restent à entreprendre, nous pouvons cependant affirmer que ce formalisme permet de décrire aussi bien un métal comme l'aluminium que des métaux aux propriétés plus particulières, tel que l'étain ou même le gallium.

Les métaux simples sont caractérisés par l'existence de deux types d'états électroniques : les états de valence interne, ou états de coeur, et les états de conduction. Les premiers, associés à des énergies faibles et fortement localisés autour de chaque noyau, sont identiques à ceux de l'atome isolé. Les états de conduction associés à des énergies élevées sont au contraire délocalisés, et leur densité de probabilité de présence s'étend sur tout le métal. Pour ces

métaux, le problème essentiel consiste à bien décrire la bande de conduction. Certaines propriétés, telles que l'énergie de cohésion, dépendent essentiellement du passage des électrons entre un état de valence externe de l'atome isolé à un état de conduction du métal. Les états de coeur n'interviennent pas.

Dans les métaux de transition (Fe, Co, Ni,...), les résultats de la méthode des liaisons fortes montrent que l'énergie de cohésion dépend fortement du taux de remplissage des niveaux d dans l'atome. Ceci indique clairement que les états d sont considérablement perturbés lorsque les atomes sont condensés dans l'état métallique.

A L'extrémité des trois séries des éléments de transition sur la table de Mendeleïev, nous trouvons le cuivre, l'argent et l'or. A l'état condensé, ils constituent la classe des métaux nobles qui sont monovalents et disposent d'une bande d étroite dont l'énergie moyenne est située entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi E_F . Dans ces métaux, les états d sont totalement occupés, et leur influence sur la cohésion est faible. Ces états d , bien qu'ils soient perturbés dans le métal, ne peuvent être assimilés à des états de conduction, comme nous le verrons plus loin. Nous nous attacherons donc à décrire simultanément les effets de la bande de conduction et de la bande d , ainsi que le couplage entre ces deux types d'états, appelé

hybridation s - d. Nous verrons qu'il est nécessaire de traiter explicitement cette hybridation et que tout traitement des métaux nobles dans une optique de métal simple, comme cela est souvent proposé dans la littérature, demeure très incomplet. Par ailleurs, les orbitales d associées à des sites premiers voisins sont suffisamment étendues pour se recouvrir et nous devons ici tenir compte de cet effet supplémentaire.

Bien que la structure de bande de ces métaux ait été très étudiée, l'extension à leur cas de la théorie du pseudopotentiel n'a été introduite qu'en 1969 par W. Harrison. Depuis, quelques auteurs ont développé des formalismes adaptés à une description simultanée des propriétés électroniques et interioniques. Mais en général, ces auteurs ont principalement appliqué leurs approches à l'étude de la phase solide.

Tout au long de ce travail, nous avons été guidés par deux objectifs. Le premier consiste à introduire un modèle intégrant explicitement les phénomènes caractéristiques des métaux nobles (hybridation s-d, recouvrement entre états d). Notre deuxième but est de ramener ce problème complexe à un formalisme simple dont nous puissions disposer pour le calcul d'un grand nombre de propriétés et notamment celles de surface.

Dans le premier chapitre, nous présentons les raisons physiques pour lesquelles les méthodes classiques (OPW, modèle de potentiel) mises en oeuvre pour décrire les métaux simples,

ne peuvent être appliqués ici. Nous dégageons alors les grandeurs fondamentales qu'il est nécessaire d'introduire dans une extension des méthodes précitées dans le cas des métaux nobles.

Nous exposons ensuite dans le deuxième chapitre le formalisme OPW étendu aux métaux nobles sous forme d'une synthèse critique des travaux de Harrison et Moriarty. Nous insistons sur les points essentiels qui caractérisent le métal noble et sur lesquels nous fondons notre approche.

Dans le chapitre trois, nous modélisons partiellement l'interaction ion-électron, et nous nous attachons à une description rigoureuse de l'hybridation s-d et du recouvrement entre états d. Un premier test de ce modèle est effectué en se comparant aux résultats de la structure de bandes.

Nous déterminons, dans le chapitre quatre, l'interaction effective interionique du cuivre et nous la comparons à celles déjà proposées dans la littérature. Une première application, en même temps qu'une confrontation à l'expérience de notre approche est présentée concernant la détermination du facteur de structure et de certaines propriétés thermodynamiques du métal liquide, telles que la compressibilité isotherme, l'entropie d'excès par rapport au gaz parfait et la chaleur spécifique. Nous effectuons également une semblable détermination en utilisant les deux principales approches théoriques proposées par Moriarty et Dagens afin de comparer l'efficacité de leurs méthodes et de la nôtre.

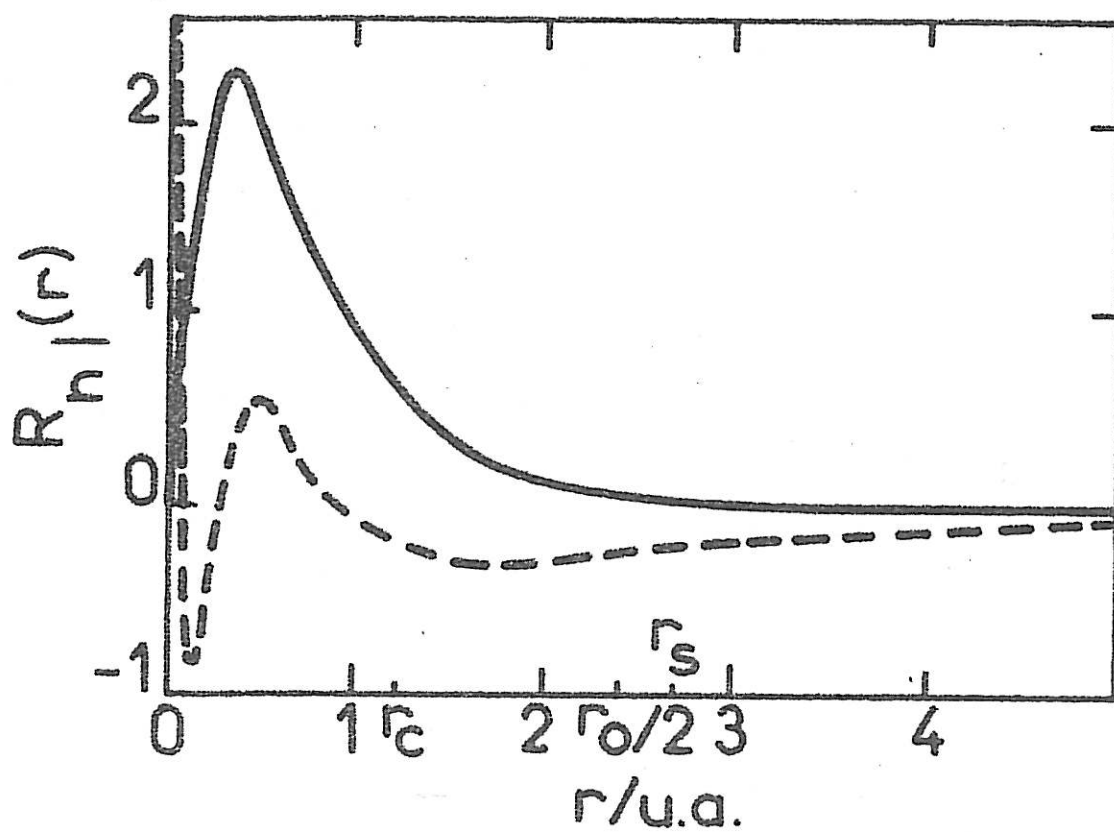
Ce travail a fait l'objet de développements numériques et de la réalisation d'un programme FORTRAN assez long à mettre en oeuvre. Pour ne pas alourdir le texte, nous avons résumé la méthode numérique en annexe. Le calcul informatique a été effectué sur les ordinateurs du CIRCE.

CHAPITRE IPARTICULARITES ELECTRONIQUES DES METAUX NOBLES

Les atomes de Cu, Ag et Au ont des couches " d " complètes. Sur la figure 1, nous avons représenté les parties radiales des fonctions d'ondes correspondant aux états 3d et 4s du cuivre [1]. On constate que l'orbitale 3d est concentrée dans une étroite région proche du noyau alors que l'orbitale 4s est beaucoup plus étendue dans l'espace. La forme de l'orbitale 3d est principalement déterminée par l'allure du potentiel atomique dans une zone s'étendant entre environ 0,3 et 1,2 u.a du noyau : l'importance de cette région provient de la barrière centrifuge associée au nombre quantique orbital "1" [2]. L'absence de cette barrière rend l'état 4s beaucoup plus sensible à la forme du potentiel dans une zone plus éloignée du noyau.

Afin d'illustrer la modification de ces états électroniques lorsque l'on passe de l'atome au métal, nous allons d'abord considérer une description simplifiée du métal. Elle nous permettra d'introduire la notion d'état virtuel ou de résonance. Nous verrons alors pourquoi les métaux nobles exigent un traitement théorique beaucoup plus élaboré que

- Figure 1 -



Parties radiales des orbitales atomiques 3d (—) et 4s (---) du cuivre.

celui utilisé dans le cas des métaux simples. Nous montrerons ensuite comment la résonance s'introduit dans le cadre de la théorie du modèle de potentiel qui a été largement utilisée pour les métaux "s,p".

1. Etat virtuel, résonance

Pour introduire physiquement la notion d'état virtuel nous suivrons la démarche de Harrison [3].

Considérons, par exemple, un atome d'argent isolé. Pour le décrire, il est naturel de choisir l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques et d'en chercher des solutions sous la forme d'un produit $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ où $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique. Si nous posons $R_{nl}(r) = P_{nl}(r)/r$, il est bien connu que $P_{nl}(r)$ vérifie l'équation radiale :

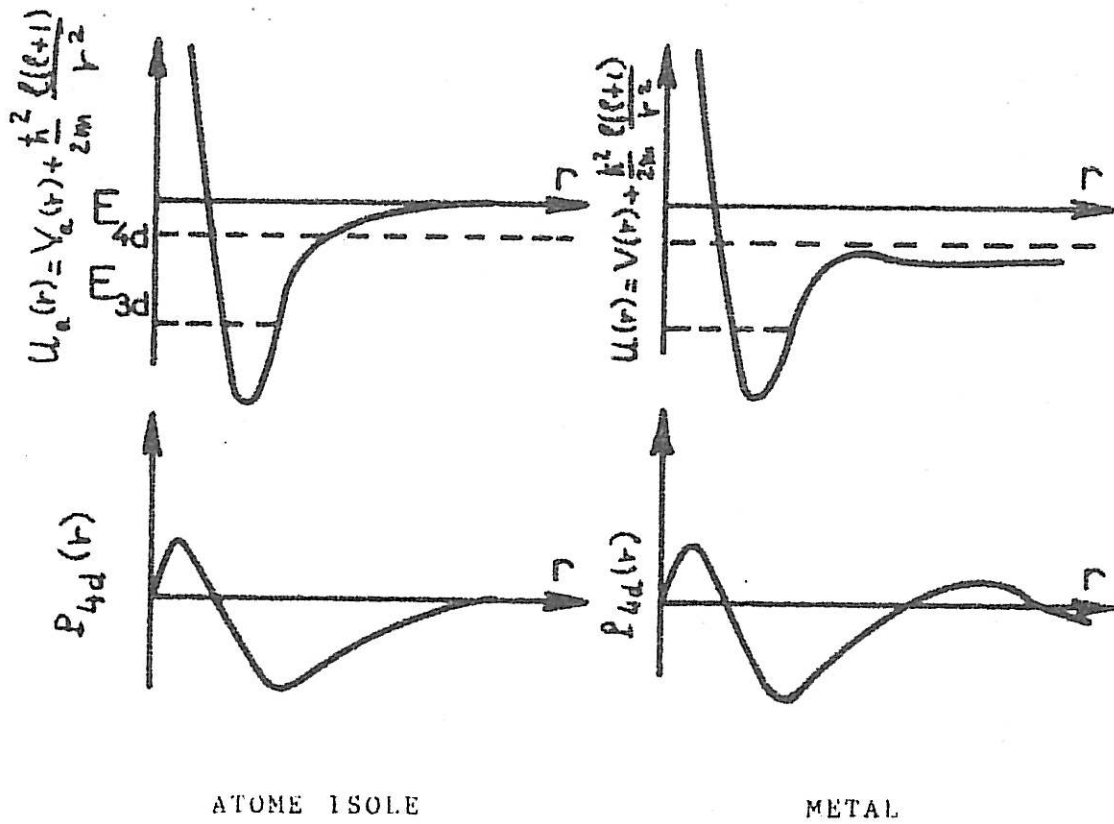
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + (V_a(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}) \right] P_{nl}(r) = E P_{nl}(r) \quad (1)$$

avec la condition $P_{nl}(0) = 0$. Dans (1), $V_a(r)$ est le potentiel atomique "self-consistent". Sur la figure 2, nous avons représenté schématiquement :

$$U(r) = V_a(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$$

pour $l = 2$. L'équation (1) conduit à des états liés 3d et 4d

- Figure 2 -



Comportement de l'énergie et de l'état 4d de l'argent dans l'atome isolé et dans le métal.

dont les énergies sont telles que $E_{3d} < E_{4d} < 0$.^{*} Lorsque nous passons de l'atome au métal $V_a(r)$ devient $V(r)$ c'est-à-dire le potentiel "self consistent" dans le métal.

Au voisinage des coeurs $V_a(r)$ et $V(r)$ sont très semblables. Par contre, autour de chaque ion et au-delà d'un certain rayon R , $V(r)$ devient sensiblement constant et égal à V_0 (approximation muf-in-tin). On a évidemment $V_0 < 0$ car les électrons restent à l'intérieur du métal. Si $E_{3d} \ll V_0$ (Fig. 2), alors un électron dans cet état n'aura pas tendance à sortir du coeur et avec une bonne approximation l'état atomique 3d restera un état propre pour le métal. Par contre, si $E_{4d} > V_0$ alors les électrons pourront quitter l'état atomique et de nouveaux états, spécifiques du métal apparaîtront. Ils seront déterminés par (1) si $r < R$ et par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} P_{nl}(r) = (E - V_0) P_{nl}(r) \quad (2)$$

si $r > R$. $P_{nl}(r)$ a sa dérivée logarithmique continue en $r = R$. L'équation (2) admet pour $E > V_0$ une solution dont la forme asymptotique est $\sin(kr + \varphi)$ avec $\hbar^2 k^2 / 2m = E - V_0$. La partie radiale $R_{nl}(r)$ de la fonction d'onde décroît comme $\sin(kr + \varphi) / r$ mais la fonction d'onde n'est plus normalisable. L'état 4d qui était un état lié dans l'atome est devenu dans le métal un état virtuel ou résonnant. Cet état apparaît comme le mélange :

^{*} Le potentiel du vide est pris égal à zéro.

- d'un état à caractère fortement atomique près d'un coeur,
- d'un état distribué au-delà.

Ainsi que le note Harrison [4] "Ces états ne sont pas suffisamment liés pour être traités dans le métal comme dans l'atome. Cependant, ils gardent suffisamment de leur caractère atomique pour ne pouvoir être traités comme des états de conduction".

Dans la description simplifiée que nous venons d'examiner, l'apparition d'un état résonnant est liée au fait que loin des coeurs $V_a(r)$ est différent de $V(r)$. Dans le cas des métaux nobles on conçoit donc que la grandeur physique qui jouera un rôle déterminant est :

$$\delta V(r) = V_a(r) - V(r) \quad (3)$$

Plus précisément encore, c'est la variation spatiale de $\delta V(r)$ qui sera déterminante. En effet, si $\delta V(r)$ est une simple constante, on modifierait seulement les valeurs propres de l'énergie sans changer les fonctions d'onde qui resteraient celles de l'atome. Par la suite, on considèrera la grandeur :

$$\Delta = \delta V - \langle d | \delta V | d \rangle \quad (4)$$

qui est nulle si $\delta V(r)$ est constant. Dans (4) $|d\rangle$ désigne un état atomique.

En ce qui concerne l'état $5s$ de l'atome, nous avons vu au début de ce chapitre qu'il est déterminé par une partie de $V_a(r)$ plus éloignée du coeur que celle qui impose les états $4d$. Lorsque l'on passe de l'atome au métal, cet état sera fortement perturbé et il tendra à se délocaliser totalement.

L'extension aux métaux nobles de la théorie OPW est fondée sur les arguments que nous venons de rappeler ci-dessus et elle les exploite systématiquement en supposant que Δ est petit [4]. Plus précisément, on suppose que les éléments de matrice $\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle$ qui représentent l'interaction entre une onde plane et un état d sont des quantités petites au même titre que le pseudo-potentiel pour les métaux (s,p).

Il est aisé de voir que la théorie OPW standard est inopérante pour les métaux nobles. En effet, si on applique brutalement cette théorie on est conduit à résoudre l'équation :

$$[T+W]|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (5)$$

où T est l'opérateur d'énergie cinétique et $|\varphi\rangle$ la pseudo fonction d'onde [5]. Le pseudo potentiel $W(r)$ est donné par :

$$W(r) = V(r) + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (6)$$

$|\alpha\rangle$ désignant un état de coeur. Pour les métaux (s,p) les états

de conduction ont des énergies $E > E_{\alpha}$ et les deux termes du membre de droite de (6) se compensent largement. Pour les métaux nobles, on sait qu'il existe pour le cuivre, par exemple, des états de conduction d'énergie $E \sim E_{3d}$ [6].

Alors dans (6), la partie du projecteur liée à ces états disparaît, il ne peut plus y avoir compensation et la théorie des perturbations n'est plus applicable.

Le traitement des métaux nobles exige donc une formulation nouvelle de la théorie OPW. Nous allons voir que les particularités de ces métaux vont également conduire à une nouvelle version de la théorie du modèle de potentiel qui a été largement utilisée pour les métaux simples.

2. Potentiel résonnant

En s'inspirant des travaux relatifs à la méthode du défaut quantique [7], Heine et Abarenkov ont introduit le modèle de potentiel [8]. Dans cette approche on postule que pour chaque ion il existe un rayon R_m , dit rayon du modèle tel que, pour les électrons de conduction le potentiel venant des coeurs se réduit à :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} \quad \text{pour } r > R_m \quad (7)$$

où Z est la valence chimique de l'élément. Ce qui justifie (7) est que pour un certain nombre d'éléments les niveaux

spectroscopiques sont de type hydrogénéoïde :

$$E_n = - \frac{Z^2}{(m - \delta n)^2} \quad (8)$$

Le défaut quantique δn traduit le fait que l'électron de conduction n'est pas soumis partout à un potentiel coulombien. Si l'on admet (7), les fonctions d'onde sont aisément calculables pour $r > R_m$. Alors, celles correspondant à des états liés doivent être associées aux niveaux spectroscopiques de l'ion. Ces niveaux étant connus, on en déduit la dérivée logarithmique de la fonction d'onde en $r = R_m$. L'idée de base de la méthode du modèle de potentiel réside dans le fait que pour un certain nombre de propriétés, il est inutile de connaître en détail les fonctions d'onde pour $r < R_m$. Il est alors possible de construire dans les coeurs un modèle de potentiel qui soit à la fois simple à traiter mathématiquement et petit de façon à ce qu'il puisse se prêter à une théorie de perturbation.

Un tel modèle n'est efficace que si nous pouvons trouver R_m inférieur au rayon r_s de la sphère de Wigner-Seitz. En effet, par construction, le modèle de potentiel ignore tout recouvrement [9].

Dans le cas des métaux nobles, il a été montré que 6% de la charge totale des états 3d se trouve localisée au-delà de r_s [2]. Il peut donc sembler difficile d'appliquer

* r_s est défini par : $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{\Omega}{NZ}$ où Ω est le volume du métal, comprenant N ions de valence Z .

directement le modèle de potentiel à ces métaux. Animalu a discuté ce point en détail [9] et généralisé aux métaux de transition le défaut quantique. Comme dans le cas des métaux simples, il représente le potentiel pour $r \leq R_m$ par un ensemble de puits dont la profondeur dépend du nombre quantique orbital l . Pour $l = 0$ et $l = 1$, Animalu trouve que les puits dépendent peu de l'énergie des électrons, ce qui est analogue au cas des métaux simples. Par contre, lorsque $l = 2$, le puits dépend fortement de l'énergie et nous avons :

$$A_2(E) \sim \frac{1}{E - \epsilon} \quad (9)$$

Compte-tenu de ce que nous avons vu au début de ce chapitre, nous nous attendons à ce que le modèle de potentiel devienne divergent pour $E = E_{3d}$ dans le cas du cuivre, or ϵ est différent de E_{3d} ($E_{3d} - \epsilon \approx 0.5 \text{ Ryd.}$) [9]. Cette translation en énergie peut se comprendre aisément car Hodges et coll. [2] ont montré que le fait de comprimer les états d , ce qui est implicite dans le cadre de cette approche, revient principalement à translater les énergies de ces états.

Dagens [10] - [12] a développé systématiquement le modèle de potentiel en écrivant le potentiel $V_0(r, E)$ sous la forme :

$$V_0(r, E) = W_0(E, r, r') + \frac{U(r)U(r')P_l}{E - \epsilon} \quad (10)$$

Le potentiel résonnant caractéristique des états d est donné par le dernier terme de (10) dans lequel P_1 est le projecteur sur les états $l = 2$ et $u(r)$ une fonction arbitraire nulle lorsque $r > R_m$. Le terme $W_0(E, r, r')$ s'apparente au pseudo-potentiel que l'on aurait pour un métal simple.

Nous verrons au chapitre suivant que l'approche OPW conduit à un pseudo-potentiel dont une partie est similaire au terme résonnant de (10). L'expression (10) montre de façon évidente que l'on ne pourra pas appliquer aux métaux nobles la version standard de la méthode du modèle de potentiel.

3. Conclusion

Nous venons de voir que l'existence d'état résonnant ou de potentiel résonnant entraîne que les méthodes les plus utilisées (OPW - modèle de potentiel) pour décrire les métaux (s, p) ne peuvent être directement appliqués aux métaux nobles. Dans la suite de ce travail nous nous sommes principalement intéressés à une extension du formalisme au cas de ces métaux.

CHAPITRE IITHEORIE DU PSEUDOPOTENTIEL GENERALISEE AUX
METAUX NOBLES

Dans ce chapitre, nous rappelons la trame du formalisme OPW généralisé par Harrison [4], modifié et complété par Moriarty [13] [19]. C'est en effet dans le cadre de ce formalisme que nous allons introduire au chapitre III une approche modélisée, fondée sur les caractéristiques électroniques principales du métal noble.

Rappelons tout d'abord que comme dans le cas du métal simple, l'approche à l'aide des pseudo potentiels sous-entend que l'on est dans l'approximation adiabatique. Cette dernière permet de déterminer les propriétés électroniques en supposant que les noyaux sont immobiles. Ils interviennent seulement comme un champ extérieur constant, nous pouvons alors utiliser le formalisme de la fonctionnelle de la densité pour calculer la densité électronique [18].

Cette mise en équation fait intervenir la notion de potentiel "self-consistent" (ou auto-cohérent). Dans le formalisme proposé par Moriarty [18], le point de départ est

l'équation de Kohn-Sham dans laquelle on utilise une fonctionnelle locale de la densité électronique pour décrire les échanges et corrélations. Ainsi, Moriarty a pu justifier rigoureusement l'introduction jusqu'ici intuitive des effets d'échanges et corrélations dans le potentiel "self consistent".

1. Formalisme de la méthode OPW

L'efficacité de cette méthode dans les cas des métaux simples découle de l'existence de deux types d'états électroniques bien séparables. Ce sont les états de coeur (notés $|c\rangle$) et les états de conduction (notés $|\psi_{\vec{k}}\rangle$, \vec{k} rappelant le vecteur d'onde de l'onde plane représentant en première approximation ces états).

La description précédente doit être revue et complétée lorsqu'il s'agit d'un métal noble étant donné les particularités électroniques que nous avons soulignées au chapitre I

L'analyse des différents états rencontrés dans le métal noble peut se faire dans l'ordre croissant des niveaux d'énergie. On a donc tout d'abord :

- Les états de coeurs $|c\rangle$ correspondant à des électrons fortement liés aux noyaux.

Leur énergie est bien inférieure à celle du bas de la bande de conduction. Dans le cas du cuivre, il s'agit des états $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ et $3p$. Pour tous ces états, nous conser-

vons l'approximation du "small core" telle qu'elle est utilisée pour les métaux simples. Les états propres du coeur de l'atome demeurent donc états propres dans le métal et obéissent à l'équation :

$$(T + V) |c\rangle = \epsilon_c |c\rangle \quad (1)$$

Ici l'énergie propre ϵ_c est celle ϵ_c^a de l'état dans l'atome augmentée de l'énergie potentielle moyenne due à la proximité des autres particules du métal (core shift).

- On trouve ensuite les états d, soit 3d s'il s'agit du cuivre, qui ne sont pas suffisamment localisés et liés aux noyaux pour être traités comme des états de coeur. Mais ils ne sont pas non plus suffisamment délocalisés pour être assimilables à des états de conduction. V_a désignant le potentiel "self consistent" de l'atome isolé, nous avons :

$$(T + V_a) |d\rangle = \epsilon_d^a |d\rangle \quad (2)$$

Dans le métal (cf. Chap. I), les électrons d sont soumis à une interaction supplémentaire définie par la différence d'énergie potentielle $\delta V(r) = V_a - V$. Les états satisfont alors à l'équation :

$$(T + V) |d\rangle = \epsilon_d^a |d\rangle - \delta V |d\rangle \quad (3)$$

il est clair que la quantité importante est la variation spatiale de δV . En effet, si δV se réduit à une constante, on est ramené à la situation des états de coeur avec un "core shift".

La localisation des états d dans le métal se traduit par l'existence d'une bande dont l'énergie moyenne est définie par :

$$\epsilon_d = \langle d | T + V | d \rangle \quad (4)$$

L'opérateur d'hybridation que nous considérons plus loin est défini par :

$$\Delta = \delta V - \langle p | \delta V | p \rangle \quad (5)$$

par suite :

$$\epsilon_d = \epsilon_d^a - \langle p | \delta V | p \rangle \quad (6)$$

et l'équation aux valeurs propres des états d s'écrit :

$$(T + V + \Delta) | d \rangle = \epsilon_d | d \rangle \quad (7)$$

D'après (5), nous avons sur le même site atomique $\langle d | \Delta | d \rangle = 0$. Par contre pour deux sites distincts i et j

$\langle d_i | \Delta | d_j \rangle$ est différent de zéro. Ces éléments de matrice traduisent le recouvrement (overlap) des états d des atomes voisins et jouent un rôle très important sur lequel nous reviendrons par la suite.

- Il existe, comme dans le métal simple, des états de conduction $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ dont les fonctions d'ondes sont en première approximation des ondes planes* et qui obéissent à l'équation de Schrödinger :

$$(T + V) |\Psi_{\vec{k}}\rangle = E |\Psi_{\vec{k}}\rangle \quad (9)$$

L'approche OPW utilise les propriétés du projecteur sur les états de cœurs en écrivant les fonctions d'ondes sous la forme :

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = |\varphi_{\vec{k}}\rangle + \sum_{\alpha=c,d} a_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (10)$$

La pseudo fonction d'onde $|\varphi_{\vec{k}}\rangle$ ainsi introduite est supposée développable en ondes planes.

Dans le cas des métaux nobles, Harrison définit le projecteur $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$ en incluant aussi les états $|d\rangle$ atomique. En portant (10) dans (9), on obtient après calcul des coefficients a_{α} l'équation :

$$(T + W) |\varphi_{\vec{k}}\rangle = (T + W_0) |\varphi_{\vec{k}}\rangle + \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d| \Delta}{E - \epsilon_d} |\varphi_{\vec{k}}\rangle = E |\varphi_{\vec{k}}\rangle \quad (11)$$

$$* \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} / \sqrt{\Omega} \quad (8)$$

représente une onde plane, d'énergie $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$

où l'opérateur W_0 correspond à :

$$W_0 |\Psi_k\rangle = V |\Psi_k\rangle + \sum_{\alpha=c,d} (E - \epsilon_\alpha) |\alpha\rangle \langle \alpha | \Psi_k\rangle + \sum_d [|d\rangle \langle d | \Delta | \Psi_k\rangle + \Delta |d\rangle \langle d | \Psi_k\rangle] \quad (12)$$

L'équation (11) définit la pseudo équation de Schrödinger permettant de déterminer les états de conduction du métal noble. Le formalisme (11), (12) constitue la base du traitement en perturbation de la théorie OPW généralisée et met en évidence les caractéristiques essentielles du métal noble.

Dans les deux premiers termes de (12) nous retrouvons formellement l'expression du pseudo-potentiel pour un métal simple [5]. Le troisième terme de (12) introduit des éléments de matrice du type $\langle d | \Delta | \Psi_k\rangle$. Par suite du développement en onde plane de $|\Psi_k\rangle$, ces éléments de matrice prennent la forme $\langle d | \Delta | k\rangle$ et traduisent l'effet du couplage entre une onde plane et un état d atomique. Par la suite, nous désignerons par "hybridation non résonnante" ce troisième terme de (12) et nous le noterons W_1 .

Le second terme de (11) diverge lorsque $E = \epsilon_d$. Il constitue l'opérateur d'hybridation résonnante que nous noterons :

$$W_{rés} = \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d | \Delta}{E - \epsilon_d} \quad (13)$$

La convergence du développement en perturbation de (11) lorsque E est bien différent de \mathcal{E}_d implique que les éléments de matrice $\langle \vec{k}+\vec{q} | W_0 | \vec{k} \rangle$ et $\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k}+\vec{q} \rangle$ soient du même ordre de grandeur de façon à ce que l'orthogonalité des fonctions d'ondes $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ soit maintenue. Ainsi, le développement en perturbation au deuxième ordre en W_0 conduit au calcul des termes du quatrième ordre en Δ . De plus, la comparaison de (11) et (12) impose que $\langle \vec{k} | d \rangle$ et $\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle$ soient du même ordre. Dans (12), E se ramène à $\mathcal{E}_k = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Dans le métal noble, l'énergie moyenne des états d (4) se trouve dans la bande de conduction.

L'opérateur W ne peut donc plus être traité comme une perturbation si $\mathcal{E}_k \sim \mathcal{E}_d$. Harrison [4] procède en fait en deux étapes. Il considère d'abord de façon formelle le développement classique qui lui permet de définir des états à partir des ondes planes, puis il montre qu'il existe au voisinage de \mathcal{E}_d des états supplémentaires. Si on considère alors l'ensemble des états, les termes contenant des divergences en \mathcal{E}_d s'autocompensent lorsque l'on est amené à calculer des grandeurs ayant un sens physique, c'est-à-dire la densité électronique totale ou l'énergie totale. Par suite, les états d'énergie \mathcal{E}_k bien différente de \mathcal{E}_d s'obtiennent selon la méthode de perturbation standard qui nous donne au premier ordre en W_0 (et au deuxième ordre en Δ) les fonctions propres :

$$\begin{aligned}
|\Psi_{\vec{k}}\rangle &= \left[1 - \sum_{\alpha=c,d} |\alpha\rangle\langle\alpha| + \sum_d \frac{\Delta|d\rangle\langle d|\Delta}{\epsilon_d - \epsilon_k} \right] |\vec{k}\rangle \times \\
&\quad \left(1 + \langle \vec{k} | \sum_{\alpha=c,d} |\alpha\rangle\langle\alpha| | \vec{k} \rangle - \sum_d \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{(\epsilon_d - \epsilon_k)^2} \right)^{1/2} \\
&\quad + \sum_{q \neq 0} \left[\langle \vec{k} + \vec{q} | W_0 | \vec{k} \rangle + \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_d} \right] \frac{|\vec{k} + \vec{q}\rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}
\end{aligned}
\tag{14}$$

et les énergies propres au second ordre en W_0 après avoir posé $k' = k + q$, (et au quatrième ordre en Δ) :

$$\begin{aligned}
E_k &= \epsilon_k + \langle \vec{k} | W_0 | \vec{k} \rangle - \sum_d \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_k} \times \\
&\quad \left[1 + \frac{\langle \vec{k} | W_0 | \vec{k} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_k} - \sum_{d'} \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d' \rangle \langle d' | \Delta | \vec{k} \rangle}{(\epsilon_{d'} - \epsilon_k)(\epsilon_d - \epsilon_k)} \right] \\
&\quad + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | W | \vec{k} + \vec{q} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \\
&\quad + (\text{termes de recouvrement})
\end{aligned}
\tag{15}$$

$$\text{Ici } W = W_0 + \sum_d \frac{\Delta|d\rangle\langle d|\Delta}{\epsilon_k - \epsilon_{2L}}$$

Par "termes de recouvrement" nous entendons des éléments de matrices ou des produits d'éléments de matrice qui font intervenir des états d localisés sur deux sites différents.

Harrison [4] a montré que les états supplémentaires d'énergie $E \sim \epsilon_d$ sont, à l'ordre le plus bas en Δ , développables en combinaison linéaire d'états $|d\rangle$.

Si nous désignons par $|\Psi_d\rangle$ ces nouveaux états, nous avons jusqu'à l'ordre 4 en Δ , $\langle \Psi_d | \Psi_{\vec{k}} \rangle = 0$, ceci montre bien qu'il s'agit d'états supplémentaires, non pris en compte dans le traitement standard des états $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ d'énergie $E_{\vec{k}} \neq E_d$. Leur expression est :

$$|\Psi_d\rangle = \left[|\bar{d}\rangle - \sum_{\vec{k}} \frac{\langle \vec{k} | \Delta | \bar{d} \rangle}{E_d - E_{\vec{k}}} |\vec{k}\rangle \right] \times \left[1 + \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\langle \vec{k} | \Delta | \bar{d} \rangle \langle \bar{d} | \vec{k} \rangle}{E_d - E_{\vec{k}}} + \frac{\langle \vec{k} | \bar{d} \rangle \langle \bar{d} | \Delta | \vec{k} \rangle}{E_d - E_{\vec{k}}} - \frac{\langle \vec{k} | \Delta | \bar{d} \rangle \langle \bar{d} | \Delta | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_{\vec{k}})^2} \right) \right]^{1/2} \quad (16)$$

$|\bar{d}\rangle$ désigne ici une combinaison linéaire d'états d et leur énergie propre s'écrit :

$$E = E_d + \sum_{\vec{k}} \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{E_d - E_{\vec{k}}} \left[1 + \frac{\langle \vec{k} | W_0 | \vec{k} \rangle}{E_d - E_{\vec{k}}} - \sum_{d'} \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d' \rangle \langle d' | \Delta | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_{\vec{k}})(E_{d'} - E_{\vec{k}})} \right] + \sum_{\vec{k}} \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \vec{k} + q | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_{\vec{k}+q})(E_d - E_{\vec{k}})} \times \left[\langle \vec{k} | W_0 | \vec{k} + q \rangle - \sum_{d'} \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d' \rangle \langle d' | \Delta | \vec{k} + q \rangle}{E_{d'} - E_{\vec{k}}} \right] + (\text{termes de recouvrement}) \quad (17)$$

Dans cette expression, comme dans (15), les kets $|\vec{k}\rangle$ sont évidemment les mêmes qu'en (8) mais ils n'ont pas le même rôle suivant que l'on considère les états $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ ou $|\Psi_d\rangle$. Pour les états $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$, $|\vec{k}\rangle$ désigne l'état électronique à l'ordre zéro en W_0 , et on n'aura à prendre en considération que les

vecteurs \vec{k} tels que $|\vec{k}| \leq k_F$ (tout au moins à $T = 0K$). En ce qui concerne les états $|\psi_d\rangle$, les $|\vec{k}\rangle$ représentent la base sur laquelle on effectue un développement en perturbation et par suite les sommes portent sur toutes les valeurs positives de $|\vec{k}|$. Les termes de recouvrement ont le même sens qu'en (15). Ces termes n'apparaissent pas dans le traitement initial de Harrison [4] qui supposait des atomes comprimés, c'est Moriarty [14] qui a donné leur expression à partir d'une approche fondée sur les fonctions de Green.

A ce stade, nous pouvons faire plusieurs observations importantes. Tout d'abord, comme il est souhaitable, en posant $\Delta = 0$ dans les expressions précédentes, nous retrouvons les résultats de la théorie des métaux simples. Dans la suite de ce travail, nous nous référons souvent aux expressions relatives aux métaux simples, afin de mettre en évidence le rôle de l'hybridation s-d et du recouvrement entre états d sur les grandeurs observables.

Par ailleurs, si $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ est solution de (14) alors $|\psi_{\vec{k}}\rangle = |\alpha\rangle$ où $|\alpha\rangle$ désigne un état $|c\rangle$ où $|d\rangle$ l'est également. Nous pouvons donc choisir un pseudo-potentiel optimisé comme dans le cas des métaux (s,p). De plus, il n'est pas obligatoire de développer $|\psi_d\rangle$ sur la base des états $|d\rangle$ atomiques. Des choix beaucoup plus judicieux peuvent apparaître. Moriarty a effectivement montré qu'un développement plus convergent

pouvait être obtenu en considérant des états $|d\rangle$ relatifs à des pseudo atomes [16] [17]. Ces pseudo atomes font en général intervenir un potentiel de localisation. Celui-ci est implicite dans le premier travail de Harrison [4] puisqu'il suppose que les états $|d\rangle$ ne se recouvrent pas. Si nous maintenons les états atomiques comme référence, il existe effectivement un potentiel de recouvrement. Moriarty montre que ce potentiel est extrêmement difficile à calculer, ce qui justifie l'introduction de pseudo atomes [16]. Dans ce cas, pour obtenir une représentation optimale, trois critères doivent être réalisés [19] :

- 1) Les états d de référence doivent être bien localisés afin de diminuer le recouvrement
- 2) Le potentiel d'hybridation doit être le plus petit possible afin que les éléments de matrice $\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle$ soient faibles.
- 3) Il faut que les pseudo atomes décrivent alors convenablement l'allure générale de la structure de bande. Cette condition est évidemment une conséquence des deux points ci-dessus.

Moriarty a montré que la réalisation simultanée de ces trois contraintes est impossible dans le cas des métaux nobles à moins de remettre en cause le remplissage total de la bande d . Il suggère alors d'ajuster le modèle des pseudo-

atomes sur les données de la structure de bande [19]. Etant donné ce type de contrainte inhérent à la méthode, nous conserverons dans la suite de notre travail une approche basée sur les états d atomiques. Autrement dit, nous serons amenés à considérer :

- 1) l'ajustement du potentiel d'hybridation Δ et de ξ_d sur les données de la structure de bande.
- 2) le problème du recouvrement.

Après avoir considéré le formalisme général OPW dont les résultats essentiels sont donnés par les équations (14) - (17) nous allons examiner les distributions électroniques qui nous permettront de calculer le potentiel "self consistent" $V(r)$ et finalement les énergies.

2. Distributions électroniques

La distribution électronique totale dans le métal est, par définition :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_c \langle \vec{r} | c \rangle \langle c | \vec{r} \rangle + \sum_{k < k_F} \langle \vec{r} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \vec{r} \rangle + \sum_d \langle \vec{r} | \psi_d \rangle \langle \psi_d | \vec{r} \rangle \quad (18)$$

Elle peut être redéfinie sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{NZ}{\Omega} + \sum_i \rho_{\text{oeur}}(\vec{r} - \vec{R}_i) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (19)$$

où
$$\sum_i \rho_{\text{oeur}}(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_{\alpha=c,d} \langle \vec{r} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{r} \rangle$$

Le terme $\frac{NZ}{\Omega}$ représente la densité de charge uniforme que l'on aurait pour le gaz d'électrons libres compensant la charge due aux N ions de valence Z placés dans le volume Ω du métal. Le second terme de (19) représente la somme des distributions de charges associées aux états de coeur de l'ion, y compris les états d , centrées sur chacun des N sites repérés par \vec{R}_i . Ces deux premiers termes donnent une description du métal où les électrons sont sans interaction. Si nous introduisons un potentiel perturbateur W correspondant à l'interaction ion - électron et électron-électron (cf eq(11)), $\delta\rho(\vec{r})$ est la réponse linéaire à cette perturbation. En vertu de l'électroneutralité nous devons avoir :

$$\int_{\Omega} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (20)$$

En comparant les expressions (18) et (19), nous établissons l'expression de $\delta\rho(\vec{r})$ à l'aide des $|\psi_k\rangle$ et $|\psi_d\rangle$ données respectivement par les équations (14) et (15). Nous écrivons $\delta\rho(\vec{r})$ comme la somme de deux contributions : la première (charge d'orthogonalisation) est propre à la méthode OPW et la seconde, (charge d'écran) est liée à la réponse linéaire proprement dite.

2.1 Charge d'orthogonalisation

La non-coïncidence des pseudo-fonctions d'onde $|\psi_k\rangle$

de la méthode OPW avec les vraies fonctions d'onde $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ dans les coeurs introduit un défaut d'orthogonalisation (cf. éq. (10)) [5]. La densité de charge qui lui est associée se décompose d'une part en une densité centrée sur chaque ion, et d'autre part en une charge uniformément répartie. Les deux charges totales se compensent exactement. La première distribution a pour expression^{*}:

$$\rho_{ch}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\vec{k} < k_F} \left\{ \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | p | \vec{k} \rangle + c.c. - \langle \vec{k} | p | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | p | \vec{k} \rangle \right\}$$

$$- \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\vec{k} > k_F} \sum_d \left\{ \frac{\langle \vec{r} | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle [\langle \vec{k} | d \rangle \langle d | \vec{r} \rangle - \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle]}{E_k - E_d} + c.c. \right.$$

$$\left. + \frac{\langle \vec{r} | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \vec{r} \rangle}{(E_k - E_d)^2} \right\} \quad (21)$$

(c.c. = complexe conjugué)

et la densité de charge uniforme s'écrit :

$$\frac{1}{\Omega_0} \left[\sum_{\vec{k} < k_F} \langle \vec{k} | p | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{k} > k_F} \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_k)^2} \right] \quad (22)$$

Comme dans le cas des métaux (s,p) on peut définir une valence effective $Z^{\#}$ par :

$$\frac{Z^* - Z}{\Omega_0} = - \int_{\Omega_0} \rho_{ch}(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{\Omega_0} \left[\sum_{\vec{k} < k_F} \langle \vec{k} | p | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{k} > k_F} \sum_d \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_k)^2} \right] \quad (23)$$

Dans les équations (21) - (23), P désigne le projecteur sur les états de coeur (y compris les états d) limité à un seul

^{*} Nous définissons ici des densités de charge par atome où le volume atomique $\Omega_0 = \Omega/N$.

atome. De la même façon, dans ces expressions les sommations sur d sont limitées aux différents états pour un seul atome.

La charge d'orthogonalisation $\delta\rho_{oh}(\vec{r})$ s'écrit :

$$\delta\rho_{oh}(\vec{r}) = \frac{Z^* - Z}{\Omega_0} + \sum_q S(\vec{q}) \rho_{oh}(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_{q \neq 0} S(\vec{q}) \rho_{oh}(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (24)$$

où $S(q)$ désigne le facteur de structure :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \quad (25)$$

et $\rho_{oh}(q)$ est la transformée de Fourier de $\rho_{oh}(\vec{r})$ définie par :

$$\rho_{oh}(q) = \int_{\Omega} \rho_{oh}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (26)$$

Nous pouvons constater que la valence effective définie en (23) contient un terme tout à fait analogue à celui introduit dans le modèle de potentiel développé par Dagens [10] - [12].

2.2 Charge d'écran

La densité de charge induite par la perturbation W a pour effet de diminuer la portée du pseudopotentiel nu électron-ion en dehors des coeurs. Pour les métaux (s,p), celui-ci est coulombien en dehors des coeurs. Sous l'effet de la charge

induite, W oscille avec de faibles amplitudes et s'atténue comme $\cos 2k_F r / (2k_F r)^2$ (oscillations de Friedel). Pour les métaux nobles, la représentation du phénomène est plus complexe, mais l'effet d'écran est qualitativement le même. Sa contribution à $\delta\rho(\vec{r})$ s'écrit :

$$\delta\rho_{\text{écr}}(\vec{r}) = \sum_{q \neq 0} \left[\rho_{\text{écr}}(q) \right]_{\text{totale}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (27)$$

où :

$$\left[\rho_{\text{écr}}(q) \right]_{\text{totale}} = \frac{N}{\Omega} \left[\sum_{k \leq k_F} \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | W_0 | \vec{k} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} + \sum_{k > k_F} \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{(\epsilon_d - \epsilon_k)(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})} \right] \quad (28)$$

Nous verrons dans la suite de ce travail que l'on peut factoriser $\left[\rho_{\text{écr}}(q) \right]_{\text{totale}}$ et écrire :

$$\left[\rho_{\text{écr}}(q) \right]_{\text{totale}} = S(q) \rho_{\text{écr}}(q) \quad (29)$$

Nous pouvons alors écrire la densité de charge totale $\rho(\vec{r})$ sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{NZ}{\Omega} + \sum_i \rho_{\text{ion}}(\vec{r} - \vec{R}_i) + \sum_{q \neq 0} S(q) \delta\rho_{\text{val}}(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (30)$$

$$\text{ou} \quad \delta\rho_{\text{val}}(q) = \rho_{\text{écr}}(q) + \rho_{\text{eh}}(q) \quad (31)$$

Nous pouvons à présent considérer le potentiel "self consistent" dans le métal $V(r)$.

3. Potentiel "self consistent" et $\delta V(r)$

En utilisant le formalisme de la fonctionnelle de la densité sous la forme de l'équation de Kohn-Sham, Moriarty [18] a défini avec précision le potentiel "self consistent" $V(r)$. L'avantage de sa démarche est d'introduire précisément les effets d'échange et de corrélation. L'effet d'échange est un effet purement quantique, conséquence du principe de Pauli : seuls des électrons de spins opposés ont tendance à s'échanger. La différence d'énergie d'interaction entre deux spins parallèles et deux spins anti-parallèles constitue l'énergie d'échange. Il s'agit d'un effet à courte portée. Par ailleurs, l'interdépendance des déplacements électroniques se traduit par une énergie de corrélation. Après une étude détaillée de ces effets d'échange et de corrélation et à l'aide de l'équation (30), Moriarty [18] montre que le potentiel "self consistent" dans le métal se met sous la forme :

$$V(r) = V_{unif} + \sum_{i=1}^N (v_{noy}^i + v_{coeur}^i + v_{xc}^i) + \mu_{xc} (n_{unif}) + \sum_{q \neq 0} \frac{4\pi e^2}{q^2} S(q) [1 - G(q)] \delta \rho_{use}(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (32)$$

où μ_{xc} est le potentiel effectif d'échange et de corrélation. V_{unif} , v_{noy}^i et v_{coeur}^i sont respectivement les potentiels dus à la charge uniforme ($n_{unif} = NZ/\Omega$), à celle des noyaux

et celle des électrons de coeur. Quant au potentiel v_{xc}^i il est défini par :

$$v_{xc}^i = \mu_{xc}(n_{unif} + n_{coeur}^i) - \mu_{xc}(n_{unif}) \quad (33)$$

Enfin, dans (32) $G(q)$ a pour expression :

$$G(q) = - \frac{q^2}{4\pi e^2} \frac{d\mu_{xc}(n_{unif})}{dn} \quad (34)$$

L'expression (32) nous permet à présent de calculer $\delta V(r) = V_a(r) - V(r)$. A titre d'exemple, nous considérons le cas du cuivre.

Dans l'atome isolé, l'électron dans un état d subit le potentiel "self consistent" $V_a(r)$ qui se compose du potentiel créé par le noyau v_{noy} , du potentiel de coeur v_{coeur} créé par les charges des électrons de coeur (1s, 2s, 2p; 3s, 3p, 3d) du potentiel v_{4s} créé par la charge de l'électron de valence (état 4s) et du potentiel v_{xc} provenant des effets d'échange et de corrélation entre tous les électrons de l'atome. Dans le métal, un électron est soumis à $V(r)$ défini par (32). Au voisinage d'un site i , $\delta V^i(r)$ est donné par :

$$\delta V^i(r) = V_a^i(r) - V(r) \quad (35)$$

De plus, par construction v_{coeur}^i est le même dans l'ato-

me que dans le métal et v_{noy}^i est toujours donné par $-Z_a/r$, où Z_a est le numéro atomique de l'élément. Nous avons donc, pour le site i :

$$V_a^i = v_{\text{noy}}^i + v_{\text{coeur}}^i + v_{4s}^i + v_{\text{xc},a}^i \quad (36)$$

$$\text{où } v_{\text{xc},a}^i = \mu_{\text{xc}} (n_{4s}^i + n_{\text{coeur}}^i) \quad (37)$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \delta V^i(r) = & v_{4s}^i(r - \vec{R}_i) + (v_{\text{xc},a}^i - v_{\text{xc}}^i) - V_{\text{unif}} - \mu_{\text{xc}}(n_{\text{unif}}) \\ & - \sum_{j \neq i} (v_{\text{noy}}^j + v_{\text{coeur}}^j + v_{\text{xc}}^j) + \sum_{q \neq 0} S(q) \frac{4\pi e^2}{q^2} [1 - G(q)] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \delta \rho_{\text{unif}}(q) \quad (38) \end{aligned}$$

Les deux derniers termes de (38) représentent la contribution de la structure du métal à $\delta V^i(r)$. Nous allons décomposer $\delta V^i(r)$ en un terme de volume et un terme de structure. Nous poserons :

$$\delta V_{\text{vol}}^i = v_{4s}^i(r - \vec{R}_i) - V_{\text{unif}} - \mu_{\text{xc}}(n_{\text{unif}}) + (v_{\text{xc},a}^i - v_{\text{xc}}^i) \quad (39)$$

et :

$$\delta V_{\text{struc}}^i = - \sum_{j \neq i} (v_{\text{noy}}^j + v_{\text{coeur}}^j + v_{\text{xc}}^j) + \sum_{q \neq 0} S(q) \frac{4\pi e^2}{q^2} [1 - G(q)] \delta \rho_{\text{unif}}(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (40)$$

Par ailleurs, V_{unif} est le potentiel dû à la distribution uniforme de charge des électrons de conduction. Autour

d'un ion, à une distance r de son centre, en intégrant l'équation de Poisson, nous avons :

$$V_{\text{unif}} = - \frac{Zer^2}{2r_s^3} \quad (41)$$

(r_s est le rayon de la sphère de Wigner-Seitz).

A l'aide de (33) et (37), nous obtenons :

$$(v_{xc,a}^i - v_{xc}^i) = \mu_{xc}(n_{\text{unif}}) = \mu_{xc}(n_{4s}^i + n_{\text{coeur}}^i) - \mu_{xc}(n_{\text{unif}} + n_{\text{coeur}}^i) \quad (42)$$

et nous écrivons δv_{vol}^i sous la forme :

$$\delta v_{\text{vol}}^i = v_{4s}^i + \frac{Zer^2}{2r_s^3} + \mu_{xc}(n_{4s}^i + n_{\text{coeur}}^i) - \mu_{xc}(n_{\text{unif}} + n_{\text{coeur}}^i) \quad (43)$$

Moriarty [18][19] utilisant des pseudo-atomes, ses expressions pour δv_{vol}^i et $\delta v_{\text{struc}}^i$ sont différentes de celles que nous utilisons ici.

L'énergie E_d et l'opérateur Δ précédemment définis peuvent aussi être scindés en deux termes :

$$E_d = E_d^{\text{vol}} + E_d^{\text{struc}}$$

$$E_d^{\text{vol}} = E_d^a - \langle d | \delta V_{\text{vol}} | d \rangle \quad (44)$$

$$E_d^{\text{struc}} = - \langle d | \delta V_{\text{struc}} | d \rangle$$

et

$$\Delta = \Delta^{\text{vol}} + \Delta^{\text{struc}}$$

$$\Delta^{\text{vol}} = \delta V_{\text{vol}} - \langle d | \delta V_{\text{vol}} | d \rangle \quad (45)$$

$$\Delta^{\text{struc}} = \delta V_{\text{struc}} - \langle d | \delta V_{\text{struc}} | d \rangle$$

L'intérêt d'une telle décomposition est que les éléments de matrice liés à δV_{struc} seront d'un ordre de grandeur inférieur à ceux liés à δV_{vol} et pourront donc être traités comme des perturbations.

Notons que dans ses premiers travaux [13] [15], Moriarty n'a pas procédé à une telle décomposition et il réduit $\delta V(r)$ à :

$$\delta V(r) = U_{4s}(r) - \frac{\bar{Z} e^2}{2r^3} + \bar{V}_{\text{oh}}(r) + \text{cte} \quad (46)$$

où \bar{Z} est la valence effective associée uniquement à la partie métal simple et \bar{V}_{oh} le potentiel correspondant à la charge d'orthogonalisation \bar{n}_{oh} telle que :

$$\int \bar{m}_{\text{oh}}(\vec{r}) d\vec{r} = (Z - \bar{Z}) / \Omega. \quad (47)$$

Dans l'équation (46), nous supposons que la constante regroupe la variation de μ_{xc} (cf. (43)) de même que l'effet moyen de la structure. De l'expression (40) donnant $\delta V^i_{\text{struc}}$, seule est explicitée la charge d'orthogonalisation \bar{n}_{oh} .

Le formalisme que nous venons d'exposer dans ce chapitre donne accès à une description complète du métal. Nous allons à présent considérer le facteur de forme (qui traduit l'interaction ion-électron en présence des autres électrons) et le potentiel effectif de paires entre les ions qui permettra

de calculer toutes les propriétés dépendant de la distribution des ions et notamment le facteur de structure du liquide.

4. Facteur de forme et potentiel effectif.

Nous allons d'abord considérer d'une façon plus détaillée les éléments de matrice $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$.

4.1 Elément de matrice $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$

En utilisant (15), nous avons :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \langle \vec{k} + \vec{q} | W_0 | \vec{k} \rangle + \sum_d \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{E_k - E_d} \quad (48)$$

Puisque la partie structurale de Δ est supposée d'un ordre de grandeur inférieur à la partie volume, dans (48) nous ne conserverons que Δ^{vol} ainsi que E_d^{vol} . Nous écrirons :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{q} | W_0 | \vec{k} \rangle &= \langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle + \sum_{\alpha=c,d} (E_k - E_\alpha) \langle \vec{k} + \vec{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{k} \rangle \\ &+ \sum_d \left[\langle \vec{k} + \vec{q} | \Delta^{\text{vol}} | d \rangle \langle d | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} + \vec{q} | d \rangle \langle d | \Delta^{\text{vol}} | \vec{k} \rangle \right] \end{aligned} \quad (49)$$

Ici V est le potentiel "self consistent" défini en (32). C'est un scalaire et donc $\langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle$ se ramène à la composante de Fourier $V(q)$ de $V(r)$. De plus, pour $q \neq 0$, nous pouvons écrire à l'aide de (32) :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle = V(q) = S(\vec{q}) v(q) \quad (50)$$

$$\text{ou } v(q) = \frac{N}{\Omega} \int [U_{\text{noy}}(\vec{r}) + U_{\text{coeur}}(\vec{r}) + U_{\text{xc}}(\vec{r})] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} + \frac{4\pi e^2}{q^2} [1 - G(q)] \delta_{\text{val}}(q) \quad (51)$$

$v(q)$ peut se décomposer en deux termes : $v(q) = v^i(q) + v^e(q)$ où $v^i(q)$ est l'interaction d'un ion avec un seul électron et $v^e(q)$ est l'interaction interélectronique.

Nous avons :

$$v^i(q) = \frac{N}{\Omega} \int [U_{\text{noy}}(\vec{r}) + U_{\text{coeur}}(\vec{r}) + U_{\text{xc}}(\vec{r})] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (52)$$

$$v^e(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} [1 - G(q)] \delta_{\text{val}}(q) \quad (53)$$

Si $q \rightarrow 0$, $\lim [v^i(q)] = -\frac{4\pi Z e^2}{\Omega_0 q^2}$, ce qui exprime qu'aux grandes distances le potentiel nu entre un ion et un électron est coulombien.

Par ailleurs, nous pouvons également faire apparaître le facteur de structure $S(\vec{q})$ dans l'expression (48) et écrire :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(\vec{q}) \langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle \quad (54)$$

avec :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle = w(\vec{k}, \vec{q}) = w_1(\vec{k}, \vec{q}) + w_2(\vec{k}, \vec{q}) + w_{r_0}(\vec{k}, \vec{q}) \quad (55)$$

où :

$$w_1(\vec{k}, \vec{q}) = v^i(q) + v^e(q) + \sum_{\alpha=c,d} (\epsilon_k - \epsilon_\alpha) \langle \vec{k} + \vec{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{k} \rangle \quad (56)$$

$$w_2(\vec{k}, \vec{q}) = \sum_d \left[\langle \vec{k} + \vec{q} | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} + \vec{q} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle \right] \quad (57)$$

$$w_{\text{vol}}(\vec{k}, \vec{q}) = \sum_d \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_d^{vol}} \quad (58)$$

$$w_0(\vec{k}, \vec{q}) = w_1(\vec{k}, \vec{q}) + w_2(\vec{k}, \vec{q}) \quad (59)$$

Dans ces expressions, les sommes sur d et d' ne portent que sur les états d'un seul ion. L'élément $\langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle$ est le facteur de forme et, en général, il n'est pas local, c'est-à-dire qu'il dépendra de \vec{k} et de \vec{q} .

Si nous posons $\Delta = 0$, nous retrouvons les expressions habituelles du facteur de forme du métal simple.

4.2 Potentiel effectif - Interaction indirecte

Examinons à présent la contribution indirecte au potentiel effectif de paire. Cette attraction indirecte résulte de l'interaction d'un ion par l'intermédiaire du gaz d'électrons avec un autre ion [5]. Nous concevons que seuls les termes du deuxième ordre en w dans l'énergie déterminant cette interaction. En effet, les termes du premier ordre ne font intervenir qu'un seul ion ; par contre, tous les termes du second ordre ne contribuent pas à l'interaction indirecte. La partie de l'énergie au second ordre qui dépend du facteur de structure est appelée "énergie de structure de bande électronique" et on la note $E_{\text{SB}}^{\text{el}}$. En intégrant explicitement δV_{struc} et $E_{\text{SB}}^{\text{el}}$ dans les expressions (15) et (17) et en sommant sur tous les états du système, nous obtenons :

$$E_{BS}^{el} = \sum_{q \neq 0} |S(q)|^2 \left[\sum_{k < k_F} \frac{|W_0(E, q)|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} - \sum_{k > k_F} \frac{2W_0(E, q)W_{rc0}(E, q) + |W_{rc0}(E, q)|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \right] \quad (60)$$

L'expression standard de l'énergie de structure de bande, compte-tenu de l'utilisation de la fonctionnelle de la densité est alors [19] :

$$E_{BS} = E_{BS}^{el} - \frac{\Omega_0}{2} \sum_{q \neq 0} |S(q)|^2 \frac{4\pi e^2}{q^2} \left[(1-G(q)) |p_{ec}(q)|^2 + G(q) |p_{oh}(q)|^2 \right] \quad (61)$$

On définit alors la fonction caractéristique énergie nombre d'onde $F(q)$ par :

$$E_{BS} = \sum_{q \neq 0} |S(q)|^2 F(q) \quad (62)$$

et la caractéristique normalisée $F_N(q)$ par :

$$F_N(q) = - \frac{\Omega_0 q^2}{2\pi (Z^* e)^2} F(q) \quad (63)$$

La partie indirecte de l'interaction effective ion-ionique est alors :

$$V_{ind}(r) = - \frac{2(Z^* e)^2}{\pi} \int_0^{\infty} F_N(q) \frac{\sin qr}{q^2} dq \quad (64)$$

Pour un métal simple, l'interaction effective ion-ion s'écrit :

$$V_{eff}(r) = \frac{(Z^* e)^2}{r} + V_{ind}(r) \quad (65)$$

Dans le cas des métaux nobles, nous devons prendre en compte le potentiel de recouvrement.

5. Potentiel de recouvrement

Si nous examinons le potentiel de recouvrement qui a été calculé par Moriarty [14], [19], il peut être intéressant d'y distinguer trois termes ayant chacun une origine différente.

Il apparaît tout d'abord une première contribution :

$$V_{oi}^1(r) = -4 \sum \langle d^i | d^i \rangle \langle d^i | \sum_{k \neq i} V(\vec{r} - \vec{R}_k) | d^i \rangle \quad (66)$$

$$\text{où : } V(\vec{r} - \vec{R}_k) = V_{\text{noy}}(\vec{r} - \vec{R}_k) + V_{\text{coul}}(\vec{r} - \vec{R}_k) + V_{\text{xc}}(\vec{r} - \vec{R}_k)$$

$V(\vec{r} - \vec{R}_k)$ n'est autre que le potentiel créé par l'ion situé au point r . Si dans (66) nous néglige les recouvrements faisant intervenir trois particules, nous sommes conduits à calculer deux éléments de matrice :

$$S_{ij} = \langle d^i | d^j \rangle \quad \text{et} \quad \Delta_{ij} = - \langle d^i | V(\vec{r} - \vec{R}_i) | d^j \rangle \quad (67)$$

faisant intervenir deux sites i et j .

Ces éléments, qui interviennent dans la théorie classique des liaisons fortes [6], représentent le recouvrement

direct de deux orbitales appartenant à des sites voisins.
En particulier,

$$\langle d^j | \psi(\vec{r} - \vec{R}_i) | d^L \rangle$$

donne les intégrales classiques notées $dd\sigma$, $dd\pi$ et $dd\delta$ [20].

La seconde contribution au potentiel de recouvrement $V_{oi}^2(r)$ traduit le couplage de deux sites par l'intermédiaire d'un onde plane. Il s'écrit :

$$V_{oi}^2(r) = -\frac{4\Omega_0}{(2\pi)^3} \left[\int_{\vec{k} \neq \vec{k}_F} \left\{ S_{ij}^j [(\epsilon_k - \epsilon_d^{vol}) h_3^{ji}(k) + 2h_4^{jl}(k)] + \Delta_{ij} h_3^{ji}(k) \right\} d\vec{k} \right. \\ \left. - \int_{\vec{k} \neq \vec{k}_F} \left[S_{ij}^j h_1^{ji}(k) + \frac{\Delta_{ij} [2h_4^{jl}(k) + h_1^{jl}(k)]}{\epsilon_k - \epsilon_d^{vol}} \right] d\vec{k} \right] \quad (68)$$

où

$$h_1^{ji}(k) = \frac{\langle d^j | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \Delta^{vol} | d^L \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_d^{vol}} \\ h_3^{ji}(k) = \langle d^j | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | d^L \rangle \\ h_4^{ji}(k) = \langle d^j | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \Delta^{vol} | d^L \rangle \quad (69)$$

Comme E_{bs}^{el} , $V_{oi}^{el}(r) = V_{oi}^1(r) + V_{oi}^2(r)$ apparaît lorsque l'on traite la pseudo équation d'onde. A $V_{oi}^{el}(r)$, nous devons ajouter des termes provenant de l'équation de Kohn-Sham et qui ne sont pas spécifiques des états d. Nous avons :

$$V_{oi}(r) = V_{oi}^{el}(r) + (n_{\text{Coeur}}^i + 2n_{\text{oh}}^i) \left[\frac{Z_a - Z}{Z_a} \psi_{\text{noy}}^i(r) + \psi_{\text{Coeur}}^i(r) + \psi_{\text{KC}}^i(r) \right] \\ + n_{\text{oh}}^i \left[\psi_{\text{oh}}^i(r) - \frac{Z^* - Z}{Z_a} \psi_{\text{noy}}^i(r) \right] \quad (70)$$

Dans les différents traitements proposés par Moriarty, $V_{oi}^{el}(r)$ a toujours la même expression, seule la partie $V_{oi}(r) - V_{oi}^{el}(r)$ a varié du fait de l'utilisation systématique de l'équation de Kohn-Sham. Nous pouvons penser que la spécificités des états d'abord dans $V_{oi}^{el}(r)$, aussi dans la suite de ce travail nous utiliserons pour $V_{oi}(r)$ l'expression calculée par Moriarty en 1972 [14] sur la base des états d'atomiques.

Nous calculerons dans les chapitres suivants le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ défini par :

$$V_{eff}(r) = \frac{Z^* e^2}{r} + V_{ind}(r) + V_{oi}(r) \quad (71)$$

où $V_{ind}(r)$ est donné par l'équation (64).

6. Conclusion

Nous venons de voir que pour calculer les propriétés qui dépendent de la structure, nous avons essentiellement besoin des grandeurs suivantes :

$$1) \quad v^i(q) + \sum_{\alpha=c,d} (\epsilon_k - \epsilon_\alpha) \langle \vec{k} + \vec{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{k} \rangle \quad (72)$$

qui représente le pseudo-potential nu électron-ion (cf. eq. (56)). Ce terme est formellement le même que dans le cas d'un métal simple. Il peut donc paraître intéressant de le traiter en utilisant les approximations couramment utilisées pour ces métaux.

2) le potentiel δV_{vol} (eq. (43)) qui nous permettra de calculer les éléments de matrice $\langle \vec{k} | \Delta^{vol} | d \rangle$. La partie δV^{struc} , qui a été calculée explicitement, est redistribuée dans les différents termes.

Dans le chapitre suivant, nous allons modéliser ces différentes grandeurs en tenant compte des informations qui nous sont données par la structure de bande.

CHAPITRE III

DESCRIPTION ET MISE EN OEUVRE DU MODELE

Après avoir présenté la méthode OPW généralisée au chapitre précédent, nous allons montrer qu'il est possible d'utiliser le formalisme de cette méthode et de construire un modèle dont les paramètres englobent les principales caractéristiques physiques du métal noble. L'approche que nous proposons se distingue explicitement de la méthode du potentiel résonnant puisque le phénomène de résonance découle directement du formalisme et n'est pas posé a priori. D'autre part, le modèle que nous proposons n'a aucun point commun avec les modèles qui traitent les métaux nobles comme des métaux simples, effaçant ainsi toute la physique liée à la bande d [21].

L'idée sous-jacente à notre modèle est que la partie du pseudo-potentiel obtenue dans le limite $\Delta = 0$, doit pouvoir être modélisée simplement comme dans le cas des métaux alcalins. Il ne nous semble pas fondamental d'avoir une description très fine de cette contribution qui devrait pouvoir être bien représentée par un modèle local simple comme celui

d'Ashcroft ou autre. D'ailleurs, Dagens [10], [12], a proposé successivement un modèle local puis non local pour la partie non résonnante de son potentiel ; nous verrons dans le chapitre suivant que les résultats obtenus sont très voisins.

Par contre, nous pensons que le traitement des états d doit, à priori, être effectué en détail. Pour cela, nous partirons d'une base de fonctions $|d\rangle$ non comprimées, ce qui implique, outre le calcul de l'hybridation $s-d$, de prendre en compte le recouvrement des états d associés à deux sites différents.

Dans ce chapitre nous présenterons l'expression générale du facteur de forme et de la fonction $F(q)$ lorsque nous insérons un modèle local. Puis nous envisagerons une approximation proposée par Harrison concernant le traitement de l'hybridation. Nous examinerons ensuite en détail quelles sont les différentes contributions au potentiel $\$V_{vol}(\vec{r})$ et nous calculerons celui-ci de façon "à *ab initio*". Tous les éléments de la théorie étant posés, nous calculerons trois paramètres du modèle en utilisant des données relatives à la structure de bandes.

Nous comparerons ensuite les deux traitements de l'hybridation en considérant leurs conséquences sur le facteur de forme, sur la fonction $F_N(q)$ et sur le potentiel effectif.

1. Modélisation de la partie métal simple ($\Delta = 0$)

Au chapitre précédent nous avons vu que lorsque $\Delta = 0$, le pseudo potentiel se réduit à $W_1(\vec{k}, \vec{q})$ (cf. eq. 56) et que dans $W_1(\vec{k}, \vec{q})$ nous pouvons considérer une interaction électron-ion nu (cf. eq. 72). L'hypothèse que nous faisons est que cette interaction peut être modélisée par un pseudo-potential local simple, noté w_{mod} et nous choisissons le "empty core model" (ECM) introduit par Ashcroft [22]. Avec ce choix :

$$W_{\text{mod}}(r) = -\frac{Z}{r} \theta(r-r_c) \quad (1)$$

où $\theta(x)$ est la fonction d'Heaviside. Le modèle ne contient ainsi qu'un seul paramètre, le rayon r_c qui sera déterminé plus loin. Les éléments de matrice $\langle \vec{k} + \vec{q} | W_{\text{mod}} | \vec{k} \rangle$ se ramènent à la transformée de Fourier de $w_{\text{mod}}(r)$ qui s'écrit :

$$W_{\text{mod}}(q) = -\frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \cos qr_c \quad (2)$$

Ω_0 désigne le volume de la sphère de Wigner-Seitz ou volume atomique.

Conjointement à (1), et comme il est courant dans la littérature, nous négligeons la partie de la valence effective (cf. eq. 23 du chapitre II) qui demeure lorsque $\Delta = 0$. Il s'agit d'une hypothèse qui peut sembler assez "drastique" toutefois, elle n'est pas propre au métal noble et elle ne

* Les expressions de ce chapitre sont écrites dans le système des unités atomiques soit en posant : $e = m = \hbar = 1$.

devrait pas avoir trop de conséquence puisque le modèle ci-dessus convient pour un certain nombre de métaux tels que les alcalins et l'aluminium.

2. Traitement de l'hybridation

Nous allons à présent insérer le modèle précédent dans les expressions du facteur de forme et de la caractéristique énergie-nombre d'onde $F(q)$.

2.1 Facteur de forme

Le facteur de forme défini par l'équation (55) du chapitre II s'écrit à présent :

$$W(\vec{k}, \vec{q}) = W_{\text{mod}}(q) + V^e(q) + W_2(\vec{k}, \vec{q}) + W_{\text{rés}}(\vec{k}, \vec{q}) \quad (3)$$

En remplaçant $V^e(q)$ par son expression en fonction de $\delta\epsilon_{\text{val}}(q)$ (eq. 53), et en utilisant la forme explicite de $\delta\epsilon_{\text{val}}(q)$ (eq. 31, 27 et 26), nous obtenons :

$$W(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{1}{\epsilon^{\text{xc}}(q)} \left[W_{\text{mod}}(q) - \frac{4\pi}{q^2} (1-G(q)) [f_{\text{oh}}(q) + \delta\epsilon_{\text{écr}}(q)] \right] + W_2(\vec{k}, \vec{q}) + W_{\text{rés}}(\vec{k}, \vec{q}) \quad (4)$$

Dans cette expression, $\epsilon^{\text{xc}}(q)$ est la fonction diélectrique :

$$\epsilon^{\text{xc}}(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} [1-G(q)] F_1(q/2k_F) \quad (5)$$

avec

$$F_1(x) = -\frac{k_F}{\pi^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \text{Log} \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad (6)$$

En l'absence de phénomène d'échange et de corrélation ($G(q)=0$), $\epsilon^{xc}(q)$ se réduit à la fonction diélectrique de Hartree [5].

A l'aide du modèle que nous avons choisi pour la partie métal simple et de l'expression de $\rho_{oh}(q)$ donnée au chapitre précédent, nous avons :

$$\rho_{oh}(q) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{k \in k_F} \sum_d \left[\langle d | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | d \rangle \left(\frac{\langle \vec{k} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \vec{k} \rangle}{(E_d^{vol} - E_k)} \right) \right. \\ \left. - \frac{\langle \vec{k} | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle}{(E_d^{vol} - E_k)^2} - \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle}{(E_d^{vol} - E_k)} \right] \quad (7)$$

et par ailleurs :

$$\delta \rho'_{\text{écr}}(q) = \frac{1}{\Omega_0} \left[\sum_{k \in k_F} \frac{2W_2(\vec{k}, \vec{q})}{E_k - E_{k+q}} - \sum_{k \in k_F} \frac{2W_{\vec{k}, \vec{q}}(\vec{k}, \vec{q})}{E_k - E_{k+q}} \right] \quad (8)$$

A présent tous les termes apparaissant dans (4) peuvent être calculés si l'on connaît Δ .

Comme dans le cas des métaux simples [5], ou dans celui du potentiel résonnant [10], on verra que l'on a :

$$\lim_{q \rightarrow 0} w(\vec{k}, \vec{q}) = -\frac{2}{3} E_F \quad (9)$$

où $E_F = k_F^2/2$. L'équation (9) exprime le fait qu'à longue distance le pseudo-potentiel nu est coulombien.

2.2 Caractéristique énergie-nombre d'onde

A partir de l'énergie de structure de bande définie au chapitre précédent (eq. (62)) nous obtenons :

$$F(q) = \frac{\Omega_0}{2} [\omega_1(q)]^2 F_1(q) + 2\omega_1(q) \left[\sum_{k \geq k_F} \frac{\omega_2(k, q)}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} - \sum_{k \geq k_F} \frac{\omega_{10}(k, q)}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \right] + \sum_{k \geq k_F} \frac{|\omega_2(k, q)|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} - \sum_{k \geq k_F} \frac{2\omega_2(k, q)\omega_{10}(k, q) + |\omega_{10}(k, q)|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} - \frac{2\pi\Omega_0}{q^2} \left[(1 - \epsilon_1(q)) |\rho_{\text{scr}}(q)|^2 + \rho(q) |\rho_{\text{oh}}(q)|^2 \right] \quad (10)$$

où

$$\rho_{\text{scr}}(q) = 2\omega_1(q)F_1(q) + \delta\rho_{\text{scr}}(q) \quad (11)$$

Dans le calcul numérique de $F(q)$, nous passons des sommes discrètes à la limite continue grâce à la relation usuelle :

$$\sum_{k \geq k_F} \longrightarrow \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{|k| \geq k_F} d\vec{k} \quad (12)$$

Par ailleurs, toutes les intégrales figurant dans (10) ne peuvent être effectuées que numériquement et de plus elles possèdent un pôle simple pour chaque valeur de q . Le détail de la méthode numérique employée est présenté en Annexe A1.

La caractéristique normalisée $F_N(q)$ est donnée par la relation (63) du chapitre II dans laquelle, compte-tenu de nos hypothèses, la valence effective se réduit à :

$$Z^* = Z + \sum_{k \geq k_F} \frac{\langle k | \Delta | \alpha \rangle \langle \alpha | \Delta | k \rangle}{(\epsilon_k^{\text{val}} - \epsilon_k)^2} \quad (13)$$

Nous pouvons à présent calculer $F(q)$ et $F_N(q)$. Les calculs sont assez "lourds" et l'évaluation des intégrales multiples requiert un temps de calcul élevé. Dans le paragraphe suivant, nous allons considérer une formulation plus

* Par exemple, l'évaluation de (10) pour 50 valeurs de q dure environ 10mn de temps réel sur le SY1 du CIRCE.

simple qui a été proposée par Harrison [4]. Il est évident que toute simplification traduit une approximation supplémentaire. Nous verrons si celle-ci peut être acceptée en comparant les résultats qui en découlent aux résultats exacts.

3. Traitement de l'hybridation dans l'approximation semi-locale

Harrison [4] a suggéré d'introduire l'approximation "sur la sphère de Fermi" et d'utiliser pour le calcul de certains termes une approximation de type "small core".

Ainsi la quantité :

$$\sum_{k \neq k'} \sum_d \left[\langle d | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | d \rangle \left(\frac{\langle \vec{k} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \vec{k} \rangle}{(\epsilon_d^{vol} - \epsilon_k)} \right) - \frac{2 \langle \vec{k} + \vec{q} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle}{(\epsilon_d^{vol} - \epsilon_k)} \right] \quad (14)$$

qui intervient dans (7) est supposée négligeable. L'expression (14) est effectivement nulle en $q = 0$. Elle restera négligeable si l'on suppose que $\langle d | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | d \rangle \sim 1$ et $\langle \vec{k} + \vec{q} | d \rangle \sim \langle \vec{k} | d \rangle$.

L'approximation semi-locale où "sur la sphère de Fermi" a son origine dans le fait que à $T = 0K$, les électrons de conduction jouant un rôle essentiel dans le métal sont ceux pour lesquels l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi. Nous posons alors systématiquement : $|\vec{k}| = k_F$ et le vecteur de diffusion q est tel que :

$$|\vec{k} + \vec{q}| = \begin{cases} k_F & \text{si } q < 2k_F \\ q - k_F & \text{si } q > 2k_F \end{cases} \quad (15)$$

Cette approximation permet de réduire considérablement le temps de calcul.

Il est commode d'introduire les deux fonctions $F_2(q)$ et $F_3(q)$ dont les définitions sont :

$$F_2(q) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{k \neq k_F} \frac{2}{(\epsilon_d^{vol} - \epsilon_k)(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})} \quad (16)$$

et

$$F_3(q) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{k \neq k_F} \frac{2}{(\epsilon_d^{vol} - \epsilon_k)^2 (\epsilon_k - \epsilon_{k+q})}$$

La méthode de calcul de ces fonctions est donnée dans l'annexe A2. Le facteur de forme, donné en (4) devient alors :

$$W(k_F, q) = \frac{W_{mod}(q)}{\epsilon^{xc}(q)} + \frac{W_2(k_F, q)}{\epsilon^{xc}(q)} + W_{péc}(k_F, q) + \frac{4\pi[1-G(q)]}{q^2} \frac{1}{\epsilon^{xc}(q)} \left[F_2(q) A(q) \right.$$

$$\left. - \sum_d \langle d | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | d \rangle \langle k_F | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | k_F \rangle \frac{1}{\Omega_0} \sum_{k \neq k_F} \frac{1}{(\epsilon_d^{vol} - \epsilon_k)^2} \right] \quad (17)$$

où

$$A(q) = \sum_d \langle k+q | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | k_F \rangle$$

et la fonction caractéristique s'écrit :

$$F(q) = \frac{\Omega_0}{2} \left\{ F_1(q) [W_1(q) + W_2(k_F, q)]^2 + 2 F_2(q) A(q) [W_1(q) + W_2(k_F, q)] \right. \\ \left. - F_3(q) [A(q)]^2 - \frac{4\pi}{q^2} \left[(1-G(q)) |\rho_{éc}(q)|^2 + G(q) |\rho_{oh}(q)|^2 \right] \right\} \quad (18)$$

Quant à la caractéristique normalisée, elle s'écrit comme précédemment, en appliquant l'approximation semi-locale sur $\rho_{éc}(q)$, $\rho_{oh}(q)$ et Z^* . Nous avons calculé analytiquement

la limite en $q = 0$ du facteur de forme et le coefficient de normalisation de $F_N(q)$. (cf. annexe A3).

Dans la suite de ce travail, nous comparerons les résultats de ce modèle approché au calcul exact développé dans le paragraphe précédent. Les relations (4), (7), (8) et (10) d'une part ou (47) et (48) d'autre part permettent de calculer explicitement les propriétés du métal si l'on se donne r_2 , $\delta V(r)$ et E_d . Nous allons d'abord examiner comment nous construisons $\delta V(r)$ dans le cas du cuivre.

4. Estimation de $\delta V(r)$

Nous avons vu que la partie structurale de $\delta V(r)$ a été calculée explicitement et redistribuée dans différents termes [19]. Nous sommes ainsi essentiellement ramenés au calcul de δV_{vol} dont l'expression :

$$\delta V_{vol}(r) = \frac{Zr^2}{2r_2^3} + U_{4s}(r) + \mu_{xc}(n_{4s} + n_{coeur}) - \mu_{xc}(n_{unif} + n_{coeur}) \quad (19)$$

a été obtenue au chapitre précédent (eq. 43).

Les deux premiers termes de (19) traduisent le fait que dans le métal les électrons ne "voient" plus l'électron dans l'état 4s mais en premier lieu une distribution uniforme de charge. Le potentiel U_{4s} peut être obtenu aisément par intégration de l'équation de Poisson :

$$\Delta U_{4s}(r) = 4\pi \langle r | \psi_{4s} \rangle \langle \psi_{4s} | r \rangle \quad (20)$$

où la fonction d'onde s'écrit :

$$\langle r | \psi_{4s} \rangle = R_{40}(r) Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{40}(r) \quad (21)$$

Par intégration de (20), nous obtenons :

$$V_{4s}(r) = \frac{1}{r} \int_0^r x^2 R_{40}^2(x) dx - \int_0^r x R_{40}^2(x) dx \quad (22)$$

A l'aide des parties radiales R_{40} données dans les tables [1], nous calculons aisément $V_{4s}(r)$. Nous avons représenté ce potentiel sur la figure 3. A longue distance $V_{4s}(r)$ se comporte, à une constante près, comme Z/r et ses variations deviennent totalement négligeables devant $Zr^2/2r_s^3$

Nous notons $\Delta\mu(r)$ les deux derniers termes de (19) ainsi :

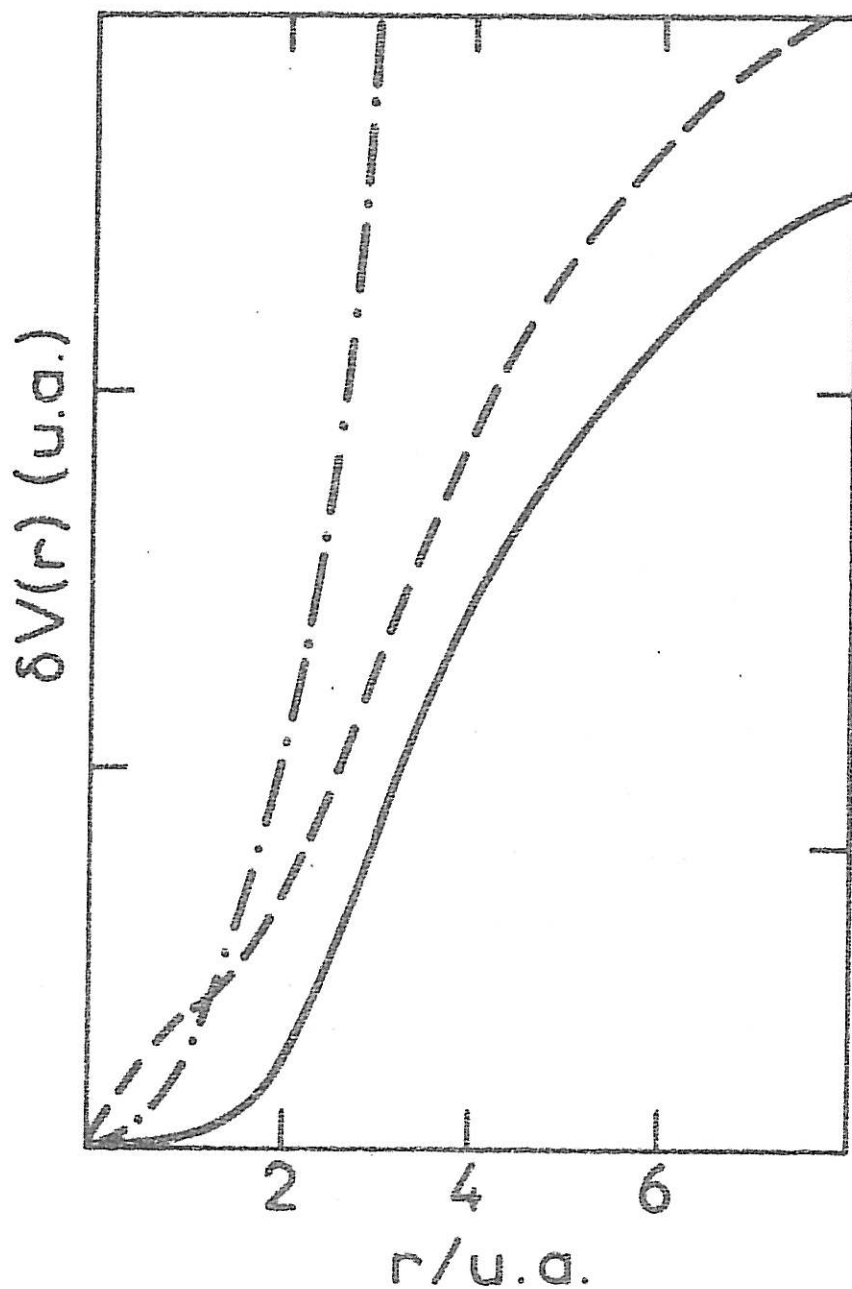
$$\Delta\mu(r) = \mu_{xc}(n_{4s} + n_{\text{coeur}}) - \mu_{xc}(n_{\text{unif}} + n_{\text{coeur}}) \quad (23)$$

Le calcul de $\Delta\mu(r)$ nécessite donc d'une part de choisir une forme de μ_{xc} et d'autre part de connaître n_{coeur} . Si la contribution des phénomènes d'échange à μ_{xc} est en général traitée à l'aide de la relation de Slater, plusieurs formules sont proposées pour la partie corrélation [23]. Nous utiliserons ici la relation (en u.a.)^{*}

$$\mu_{xc}(n) = -0.99 n^{1/3} \left[1 + \frac{0.0058 + 0.0573 n^{1/3}}{(n^{1/3} + 0.08)^2} \right] \quad (24)$$

^{*} Dans ce système d'unités $e = m = \hbar = 1$; les énergies s'expriment en Hartree (1 Hartree = 2 Rydberg = 27,2 ev) et les distances sont mesurées en rayon de Bohr.

- Figure 3 -



Différentes composantes de $\delta V(r)$:

$$\frac{Zr^2}{2r_s^3} \quad \text{---.---}$$

$$-V_{4S}(r) \quad \text{----}$$

$$\Delta\mu(r) \quad \text{—}$$

qui semble applicable sur une large gamme de valeur de n [23].
 A titre de comparaison, une autre relation possible est celle
 proposée par Hedin et Lundquist [24] où :

$$\mu_{xc}^{HL}(n) = -2 \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} - 0.0225 \text{ Log} \left[1 + 21 \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} \right] \quad (25)$$

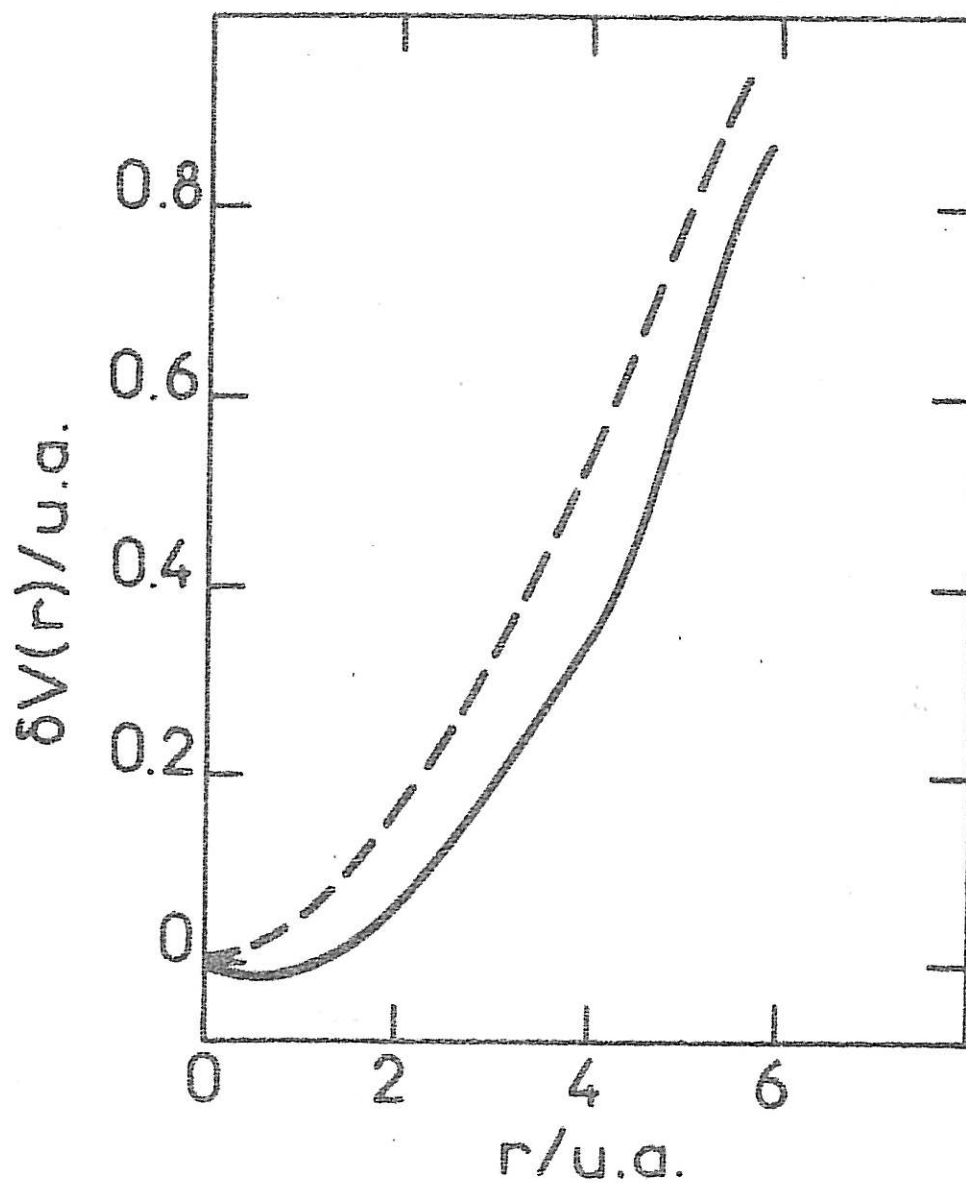
Pour des densités électroniques de l'ordre de 0,01 u.a. correspondant à la densité n_{unif} du cuivre (0,0125), les deux relations précédentes conduisent aux mêmes résultats. Des différences d'environ 10 à 15 % peuvent apparaître pour des densités beaucoup plus faibles.

Le calcul de n_{coeur} est effectué à l'aide des différentes fonctions d'onde tabulées dans [1]. Dans la région des coeurs ($r < 1 \text{ u.a.}$) n_{coeur} est très grand comparé à n_{4s} ou n_{unif} et par suite $\Delta\mu(r) \sim 0$. Pour les valeurs de r très grandes, $\Delta\mu(r)$ tend vers $-\mu_{xc}(n_{unif}) = + 0,28 \text{ u.a.}$ Nous avons représenté $\Delta\mu(r)$ sur la figure 3 et $\delta V(r)$ est donné sur la figure 4. Nous constatons que $\delta V(r)$ a une allure parabolique avec une partie négative près des coeurs.

Dans le calcul des éléments de matrice relatifs à l'hybridation, notons que nous pouvons translater arbitrairement $\delta V(r)$ sans changer $\langle \vec{k} | \Delta^w | d \rangle$. Par ailleurs $\delta V(r)$ est multiplié par $r^2 R_{32}^2(r)$ ou $r^2 R_{32}(r) J_2(kr)$ (voir annexe A2) suivant les calculs respectifs de $\langle d | \delta V | d \rangle$ ou $\langle \vec{k} | \delta V | d \rangle$. Ainsi, l'importance de $\delta V(r)$ est pondérée selon la distance r . A titre d'illustration, nous avons représenté l'intégrant :

$$r^2 R_{32}(r) J_2(kr) \delta V(r)$$

- Figure 4 -



Comparaison entre $\delta V(r)$ exact (—) et $\delta V(r)$ ajusté (---) (expression (26)).

sur la figure 5. Nous voyons que, pour cette valeur de k_f , la région importante est située dans une large zone autour de $r = 4$ u.a.

Dans la suite de ce travail, et principalement pour diminuer le temps de calcul, nous avons choisi de représenter simplement $\delta V(r)$ par :

$$\delta V(r) = \frac{Zr^2}{2r_0^3} + br + cte \quad (26)$$

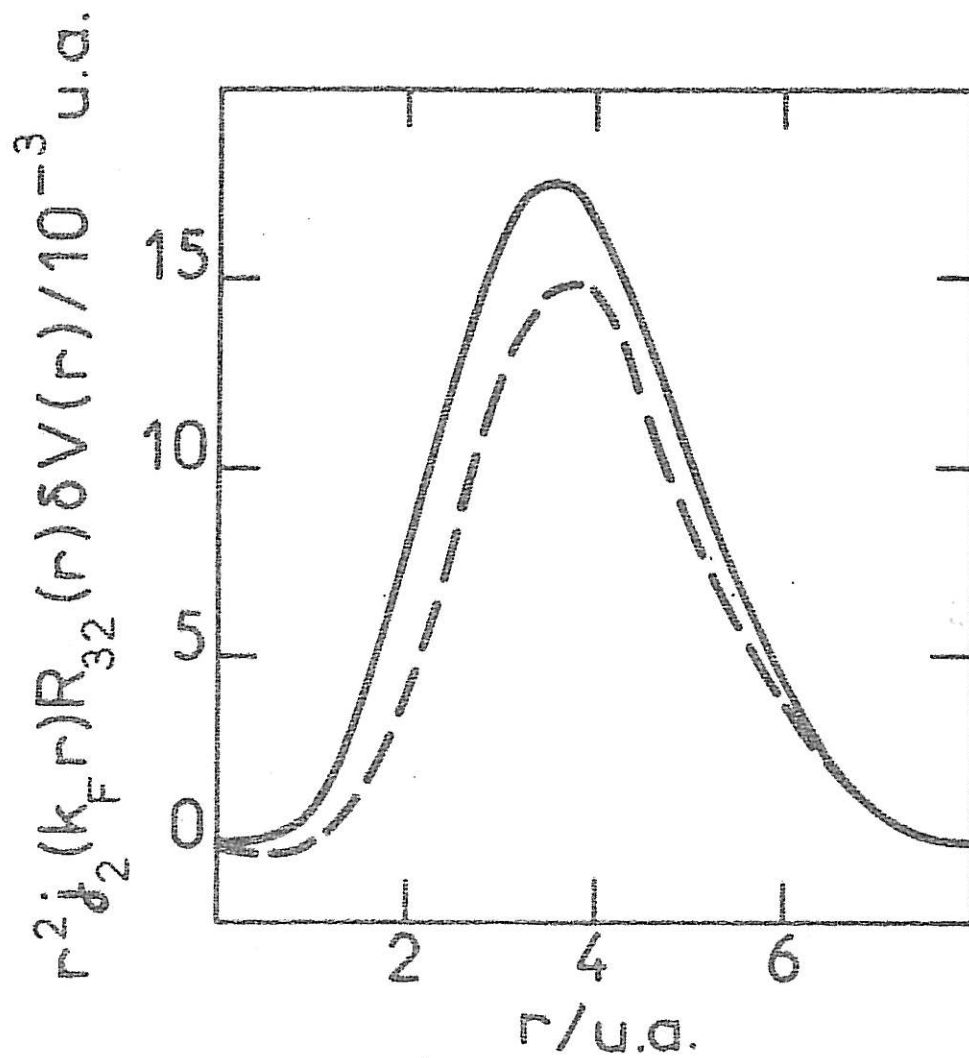
Le coefficient b sera ajusté sur la largeur de la résonance qui est une grandeur directement reliée à la structure de bande [25]. Nous comparerons le potentiel $\delta V(r)$ ainsi ajusté à celui que nous avons calculé à priori.

Nous allons considérer à présent un certain nombre de données qui vont nous permettre de déterminer effectivement r_0 , b et Ed dans le cas du cuivre.

5. Données relatives à la structure de bande du cuivre

Rappelons d'abord quelques données concernant le métal. Entre OK et sa température de fusion $T_f \approx 1356K$, le cuivre solide possède une structure cubique à faces centrées dont le paramètre cristallin est $a \approx 6,83$ u.a.; la distance entre premiers voisins est $r_0 = 4,83$ u.a. Dans le tableau ci-dessous nous donnons quelques propriétés liées à la densité électronique telles que : le volume atomique Ω_0 , le

- Figure 5 -



Intégrant de $\langle K_p | \delta V | d \rangle$

----- calcul exact
 - - - - - déterminé à partir du δV ajusté

vecteur d'onde de Fermi pour les électrons libres

$k_F = (3\pi^2 Z / \Omega_0)^{1/3}$, le rayon de la sphère de Wigner-Seitz r_s
et l'énergie de Fermi des électrons libres $\mathcal{E}_F = k_F^2/2$

	Ω_0	k_F	r_s	\mathcal{E}_F
Cu solide	79,68	0,7189	2,669	0,2584
Cu liquide	89,54	0,6915	2,775	0,2391

Tableau 1

Données associées à la densité électronique moyenne, n_{unif} .

Dans le liquide, ces données correspondent à $T = T_f$ et sont exprimées en unités atomiques.

Lässer, Smith et Benbow [26] (L.S.B.), en 1981, ont calculé la structure de bande des métaux nobles. Ils tiennent compte des effets relativistes à travers le couplage spin-orbite. Ils ont montré que de tels effets ne jouent de façon significative que pour les bandes d'énergie élevée, bien au-delà du niveau de Fermi, excepté dans le cas de l'or. A basse énergie, leurs résultats sont tout à fait similaires à ceux de Burdick [27] ou de Chen et Segall [28]. L.S.B. ont montré que leur calcul de la partie imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ de la constante diélectrique, qui est la réponse du milieu à une excitation électromagnétique, est en bon accord avec

l'expérience. La théorie de la réponse linéaire présente $\xi_2(\omega)$ comme la grandeur accessible à l'expérience qui est reliée aux dissipations, c'est-à-dire aux transitions interbandes. $\xi_2(\omega)$ présente des pics correspondant aux singularités de Van Hove dans la densité d'état, plus précisément pour des transitions optiques aux points de symétrie élevée de la zone de Brillouin (c'est-à-dire les points Γ , L, X, W...) que nous avons représentés sur la figure 6A.

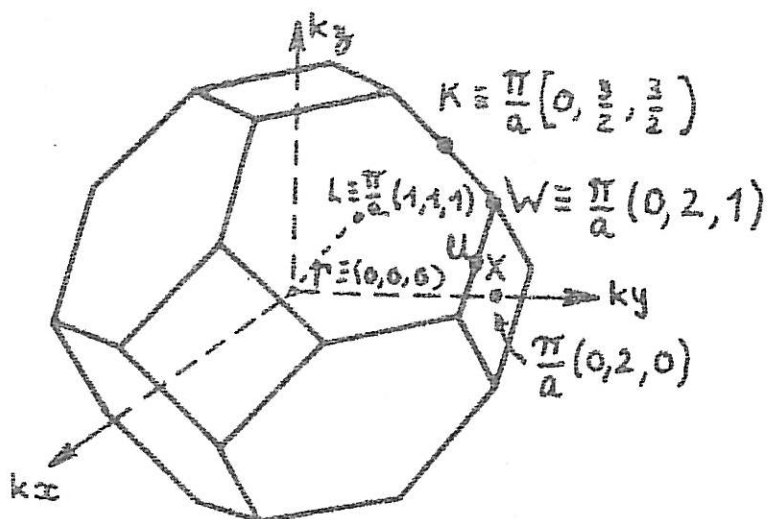
Sur la figure 6B, nous avons reporté la structure de bandes calculée par L.S.B. et dans le tableau ci-dessous nous donnons les différences d'énergie associées qui nous seront utiles pour la suite.

$E_F - \Gamma_1$	$E_d - \Gamma_1$	$E_F - E_d$	$E_F - L_2'$	$L_2' - \Gamma_1$	$L_1'' - L_2'$
0,3467	0,228	0,118	0,045	0,301	0,208

Tableau 2 : Différences d'énergie extraites de la structure de bandes.

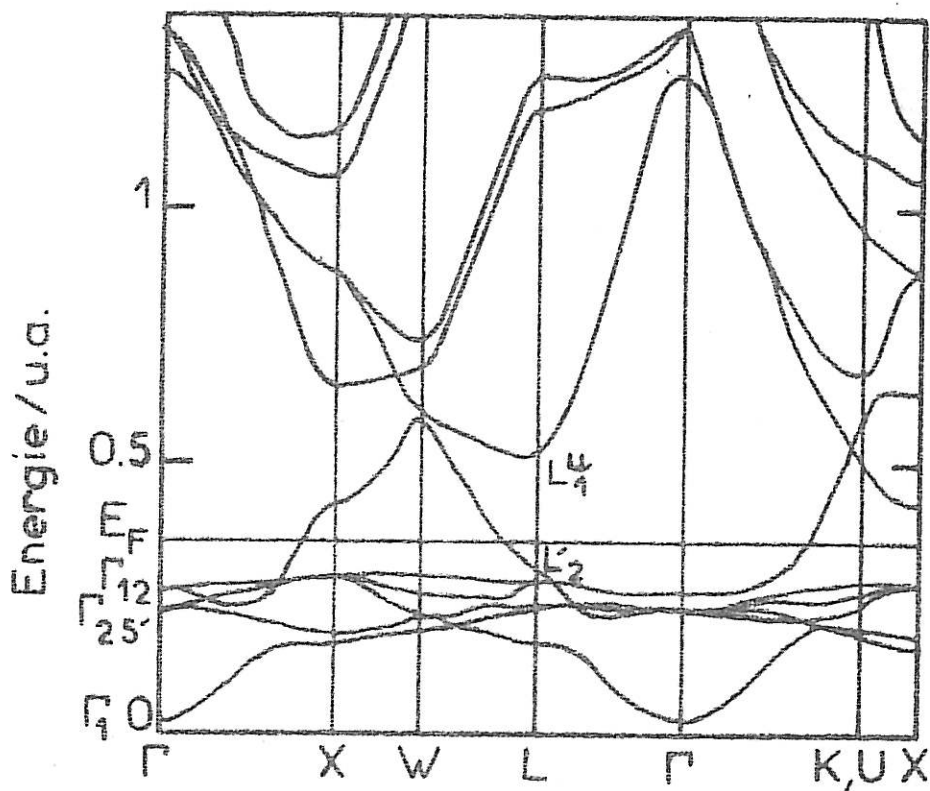
- Figure 6 -

Données relatives à la structure de bandes



- Figure 6A -

Zone de Brillouin d'un réseau CFC
présentant les coordonnées des
principaux points de haute symétrie.



- Figure 6B -

Structure de bandes du cuivre, suivant
les principaux axes de symétrie. D'après [26]

L'énergie $\bar{\epsilon}_d$ est l'énergie moyenne de la bande d à l'ordre zéro du traitement de l'hybridation. Nous devons en effet connaître l'énergie moyenne des états d non perturbés. Plutôt que de la calculer directement à partir de l'énergie propre de l'atome ϵ_d^a , nous choisissons de l'extraire de la structure de bandes. Sur la figure 6B, nous voyons qu'au point Γ , nous avons tout d'abord l'énergie Γ_1 qui est le bas de la bande de conduction, puis les énergies Γ_{12} et $\Gamma_{25'}$ qui sont typiquement associées à des états dégénérés 2 fois et 3 fois respectivement (sans compter le spin). En effet, au point Γ , centre de la zone de Brillouin, l'hybridation s - d est tout à fait négligeable et plus on se "déplace" vers le bord de zone, i.e. vers les points L, X, W, plus cet effet augmente car la bande s, de forme approximativement parabolique se rapproche de la bande d. Nous définissons alors $\bar{\epsilon}_d$ par l'expression : (avec Γ_1 choisi comme zéro d'énergie) :

$$\bar{\epsilon}_d = \frac{2}{5} \Gamma_{12} + \frac{3}{5} \Gamma_{25'} \quad (27)$$

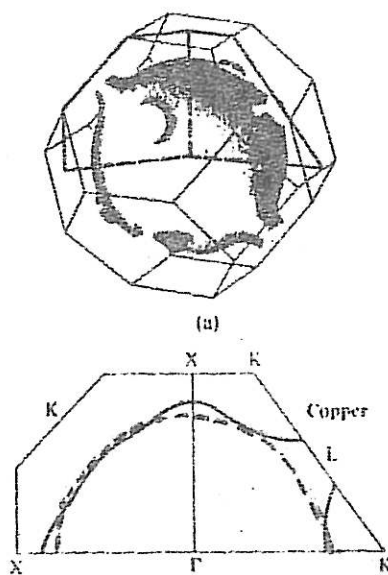
De plus, la valeur de $E_F - \bar{\epsilon}_d$, de l'ordre de 0.1u.a est celle qui est couramment utilisée dans la littérature.

La surface de Fermi du cuivre est représentée sur la figure 7A. Pour décrire cette surface au voisinage du point L, nous effectuons un traitement en perturbation au second ordre en pseudo-potentiel sur un modèle simplifié à

deux bandes (une bande s parabolique et une bande d plate). La réduction de l'équation séculaire montre qu'il se forme une bande d'énergie interdite pour $\vec{q} = \vec{G}_L$ où \vec{G}_L est le vecteur de translation primitive du réseau réciproque dans la direction $\langle 111 \rangle$. La largeur de la bande d'énergie interdite au point $L(L_1^u - L_2')$ en notation de structure de bande) est alors égale à deux fois le facteur de forme en $\vec{q} = \vec{G}_L = -2\vec{k}_L$. Nous avons la relation :

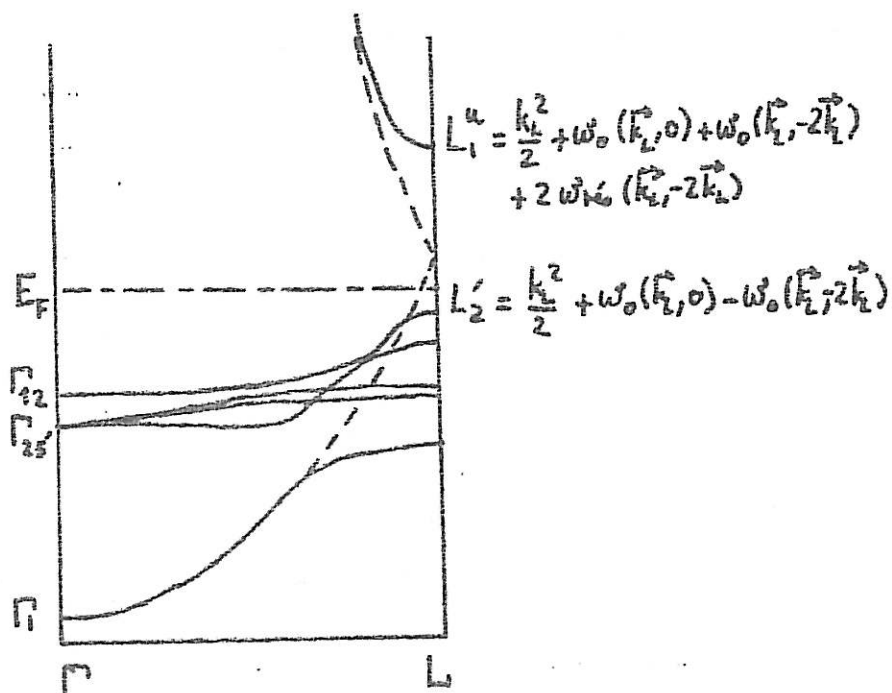
$$L_1^u - L_2' = 2w(\vec{k}_L, -2\vec{k}_L) \quad (28)$$

La différence d'énergie $L_1^u - L_2'$ est accessible à des mesures optiques. Pells et Shiga [30] obtiennent 0,175u.a à la température ambiante, et montrent que cette différence d'énergie augmente lorsque la température diminue. En extrapolant à 0K, on trouve $L_1^u - L_2' \approx 0,185$ u.a, ce qui est légèrement inférieur à la valeur calculée (Tableau 2). Malgré cet écart d'environ 10 % nous devons remarquer que cette valeur est de toute façon bien supérieure à celle obtenue pour un métal simple (cf. par exemple [31] où l'on compare la structure de bandes du cuivre à celle de l'aluminium).



- Figure 7A -

Surface de Fermi du cuivre présentant une intersection avec le centre de la face hexagonale de la Z.B. (point L), comparée à la sphère de Fermi des électrons libres. (D'après [29])



- Figure 7B -

Détail des contributions à la structure de bande autour du point L.

Nous pouvons également relier la différence d'énergie $L'_2 - \Gamma_1$ au facteur de forme. Nous utilisons ici les résultats sur le traitement du modèle à deux bandes :

$$L'_2 = \frac{k_L^2}{2} + \langle \vec{k}_L | \omega_0 | \vec{k}_L \rangle - \langle -\vec{k}_L | \omega_0 | \vec{k}_L \rangle \quad (29)$$

et

$$\Gamma_1 = \langle 0 | \omega_0 | 0 \rangle$$

De plus, à l'aide de notre choix concernant la partie métal simple, nous avons :

$$\langle \vec{k}_L | \omega_0 | \vec{k}_L \rangle = \omega_1(q=0) + \omega_2(\vec{k}_L, 0) \quad (30)$$

$$\langle 0 | \omega_0 | 0 \rangle = \omega_1(q=0) + \omega_2(0, 0) = \omega_1(q=0)$$

En effet, il est facile de montrer que pour $\vec{k} = 0$ les éléments de matrice $\langle \vec{k} | \Delta^{\text{opt}} | d \rangle$ sont rigoureusement nuls. Nous en déduisons :

$$\begin{aligned} L'_2 - \Gamma_1 &= \frac{k_L^2}{2} + \omega_1(q=0) + \omega_2(\vec{k}_L, 0) - \omega_1(q=2k_L) \\ &\quad - \omega_2(\vec{k}_L, -2\vec{k}_L) - \omega_1(q=0) \end{aligned} \quad (31)$$

$$\text{Or } \omega_2(\vec{k}_L, 0) = \omega_2(\vec{k}_L, -2\vec{k}_L)$$

par suite de la périodicité du réseau réciproque.

Il reste alors :

$$L'_2 - \Gamma_1 = \frac{k_L^2}{2} - \omega_1(2k_L) \quad (32)$$

Nous voyons que cette quantité est liée à la partie du facteur de forme qui dépend principalement de la contribution du métal simple. Ainsi $L_2' - \Gamma_1$ nous permettra de calculer V_c .

Sur la figure 7B, nous avons représenté les différentes énergies au point L. Nous pouvons aussi calculer, au premier ordre en pseudo-potentiel, l'énergie de Fermi du métal. Nous avons :

$$E_F = \frac{k_F^2}{2} + \langle k_F | w | k_F \rangle \quad (33)$$

ou :

$$E_F - \Gamma_1 = \frac{k_F^2}{2} + w_2(k_F, 0) + w_{10}(k_F, 0) \quad (34)$$

qui s'écrit aussi :

$$E_F - \Gamma_1 = \frac{k_F^2}{2} + \sum_d \left(\langle k_F | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | k_F \rangle + c.c. \right. \\ \left. + \frac{\langle k_F | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | k_F \rangle}{E_F - E_d^{vol}} \right) \quad (35)$$

Les potentiels conduisant à la structure de bandes permettent de calculer la largeur de la résonance W_d qui est reliée à la largeur de la densité d'états [32]. Moriarty [14], [15] montre que cette grandeur est déterminée par l'élément de matrice $\langle k_d | \Delta^{vol} | d \rangle$ grâce à la relation :

$$W_d = 4k_d |\langle k_d | \Delta^{vol} | d \rangle_{rad}|^2 \quad (36)$$

avec

$$k_d^2 = 2(E_d - \Gamma_1)$$

où l'indice rad signifie que l'on ne prend en compte que la partie radiale de l'élément de matrice considéré. La valeur calculée de W_d est 0,013 u.a [25] [33]. Nous voyons que W_d est une grandeur directement reliée à un élément de matrice contenant Δ , elle est donc particulièrement adaptée pour calculer un paramètre apparaissant dans $\delta V(r)$.

Nous disposons maintenant de plusieurs données de la structure de bandes reliées à différents termes du facteur de forme non local exposé au début de ce chapitre. Nous utilisons ces données pour ajuster le paramètre r_c du modèle ECM et le paramètre b dans $\delta V(r)$. D'autre part, la différence d'énergie $L_1^u - L_2^r$ nous servira à tester notre facteur de forme. Nous devons toutefois remarquer que ces informations sont concentrées dans le voisinage de $k = k_F$ et ne spécifient nullement le comportement des éléments de matrice aux grandes valeurs de k .

6. Détermination des paramètres

Considérons d'abord le paramètre b intervenant dans $\delta V_{v_01}(r)$ (eq. 26). A l'aide des équations (26) et (36) nous avons :

$$\left[\frac{W_d}{4k_d} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{Z}{2r_s^3} \left[\langle k_d | r^2 | d \rangle_{rad} - \langle k_d | d \rangle_{rad} \langle d | r^2 | d \rangle \right] + b \left[\langle k_d | r | d \rangle_{rad} - \langle k_d | d \rangle_{rad} \langle d | r | d \rangle \right] \quad (37)$$

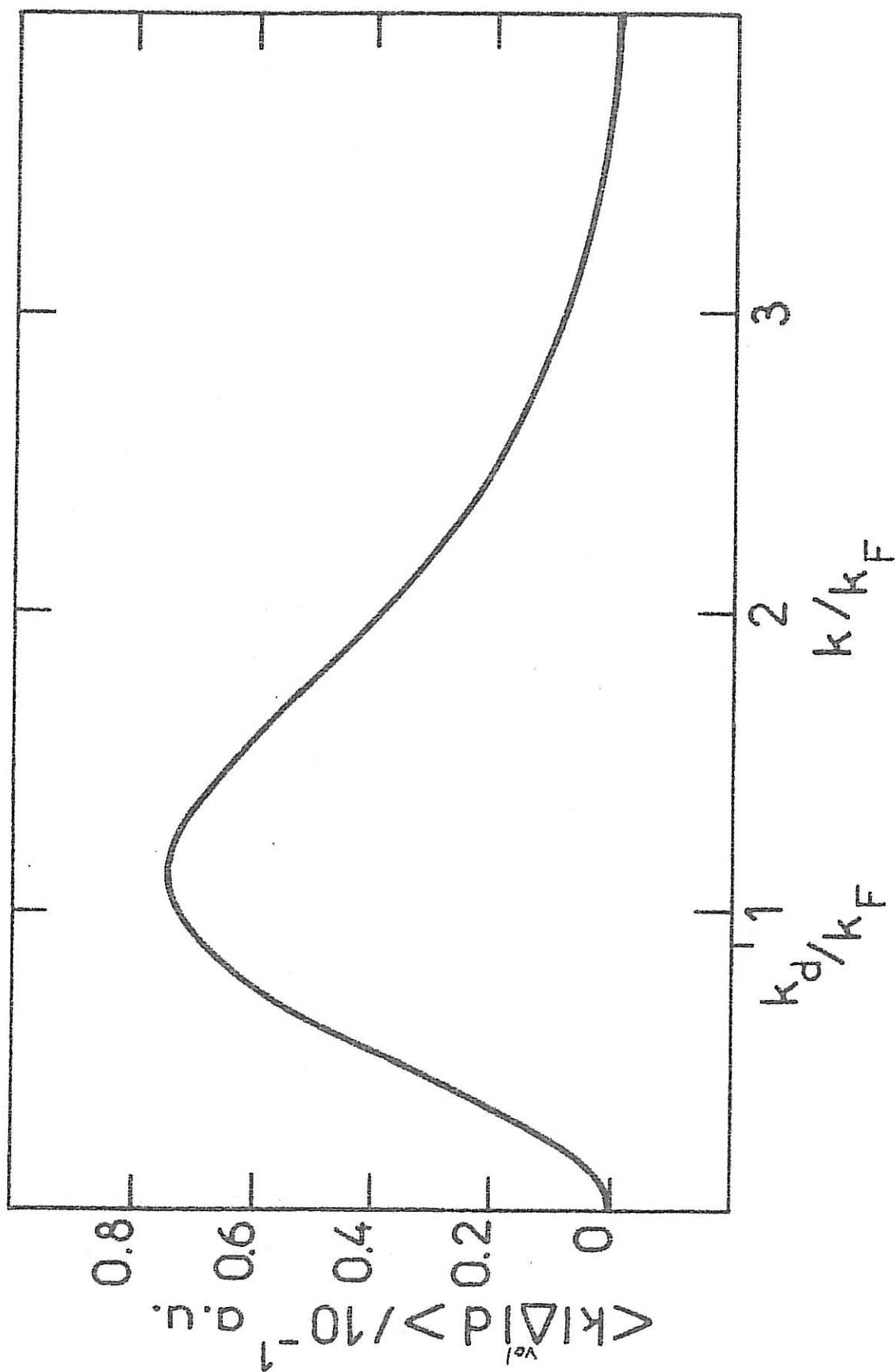
Les intégrales seront calculées suivant la méthode exposée dans l'annexe A2.

Le tableau 2 nous donne la différence $\mathcal{E}_d - \Gamma_1$ et la valeur de k_d est $k_d = 0,6753$ u.a. Pour $W_d = 0,013$ u.a on trouve $b = 0,053$. Le potentiel $\delta V_{vol}(r)$ donné par (26) est représenté sur la figure 4 où on peut le comparer à celui calculé à priori à l'aide de la relation (19). On voit que, par une translation on peut faire coïncider approximativement ces deux déterminations de $\delta V(r)$. L'écart n'est notable que pour les petites valeurs de r . Sur la figure 5, nous comparons les fonctions $r^2 J_2(k_F r) R_{32}(r) \delta V(r)$ correspondant aux deux $\delta V(r)$. A l'aide de $\delta V(r)$ déterminé à priori, on trouve que l'élément $\langle k_F | \Delta^{vol} | d \rangle$ vaut 43.10^{-3} alors que l'ajustement sur la largeur de la résonance conduit à 70.10^{-3} . Ces deux valeurs sont assez proches et fourniraient sensiblement les mêmes résultats. Nous considérons que l'utilisation de la relation (26) au lieu de l'expression exacte est avant tout une commodité de calcul.

Les variations de $\langle k | \Delta^{vol} | d \rangle$ avec k sont données sur la figure 8.

Par ailleurs, dans les différentes expressions du facteur de forme ou de la fonction caractéristique nous avons besoin de connaître la position de \mathcal{E}_d par rapport au zéro de la parabole $\mathcal{E}(k) = k^2/2$ correspondant aux électrons libres

- Figure 8 -



et non par rapport à Γ_1 . Nous avons choisi d'ajuster \mathcal{E}_d ainsi repérée de façon à reproduire le niveau de Fermi E_F dans le métal dont l'expression au premier ordre en pseudo-potentiel est donnée par l'expression (35) qui s'écrit aussi :

$$(E_F - \Gamma_1) - \frac{k_F^2}{2} = \frac{20\pi}{\Omega_0} \left\{ 2 \langle k_F | \Delta^{vol} | d \rangle_{md} \langle d | k_F \rangle_{md} + \frac{[\langle k_F | \Delta^{vol} | d \rangle_{md}]^2}{k_F^2/2 - \mathcal{E}_d} \right\} \quad (38)$$

Nous obtenons $\mathcal{E}_d = 0,1953$ u.a.

Le dernier paramètre à déterminer est le rayon r_c du modèle d'Ashcroft (eq.1). A l'aide de \mathcal{E}_d et $\delta V(r)$ nous pouvons calculer le facteur de forme, et la grandeur $L_2^i - \Gamma_1$ définie en (32) devient une fonction de r_c . Nous choisissons r_c de façon à reproduire les données de structure de bandes (tableau 2). On trouve alors $r_c = 1,21$ u.a.

Le modèle étant parfaitement défini, la première grandeur que nous pouvons calculer est la différence d'énergie $L_1^u - L_2^i$. A l'aide du traitement non local de l'hybridation, nous obtenons :

$$L_1^u - L_2^i = 0,202 \text{ u.a.}$$

valeur tout à fait satisfaisante compte-tenu des calculs de structure de bandes qui conduisent à $L_1^u - L_2^i = 0,208$ (tableau 2) ou de la détermination expérimentale qui donne 0,185 [30].

Avant de calculer les propriétés du métal, ce que nous ferons au chapitre suivant, nous allons comparer les deux

traitements de l'hybridation que nous avons présenté aux paragraphes 2 et 3 de ce chapitre.

7. Comparaison des traitements local et non local de l'hybridation

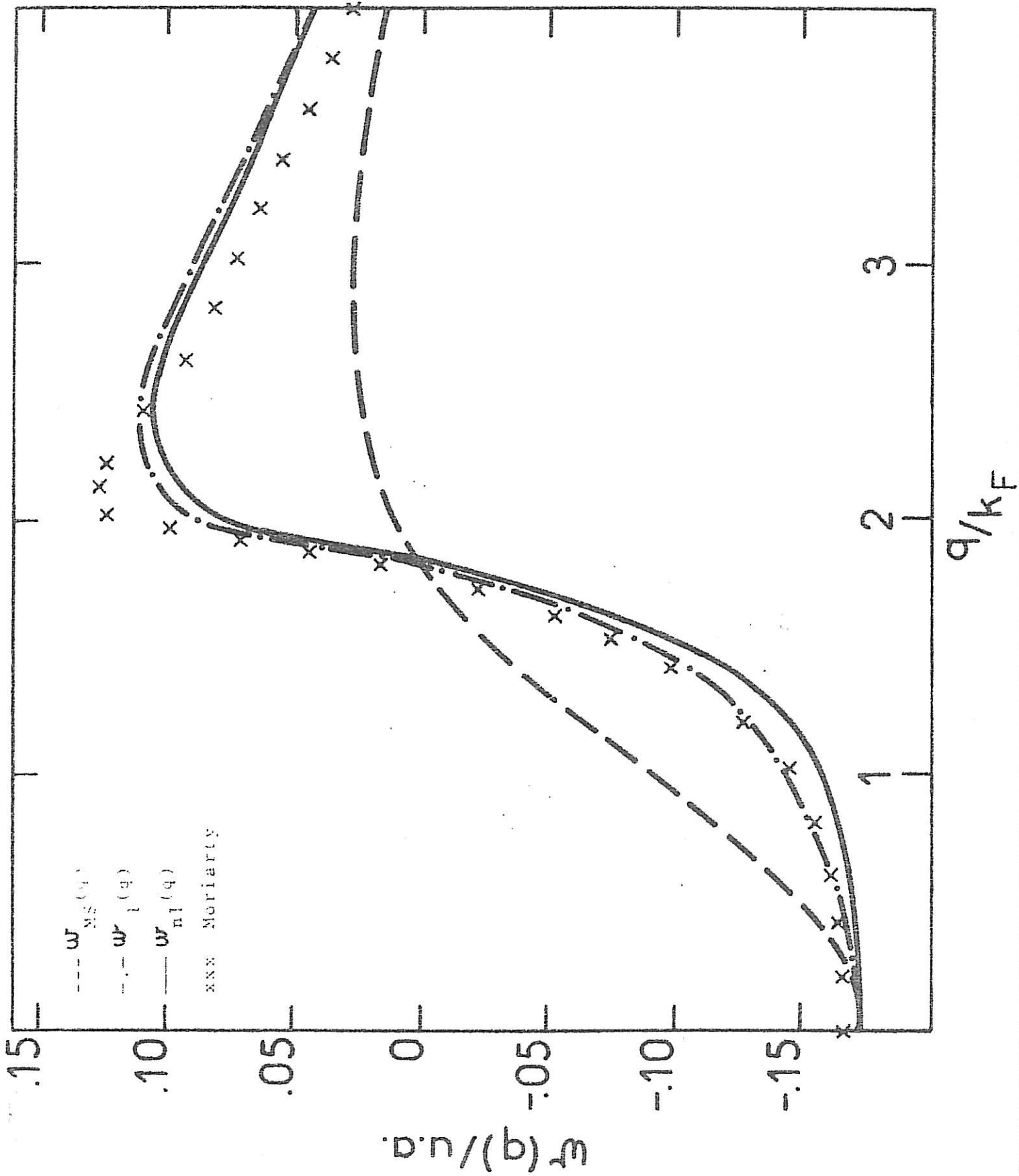
Nous considérons d'abord les facteurs de forme. Sur la figure 9, nous avons d'abord représenté le facteur de forme $w_{MS}(q)$ obtenu en faisant $\Delta = 0$ dans les équations (4) ou (17). Nous avons simplement :

$$w_{MS}(q) = \frac{w_{mod}(q)}{\epsilon^{xc}(q)} \quad (39)$$

Sur la figure 9 nous donnons également les facteurs de forme calculés à l'aide des équations (4) et (17) et que nous notons respectivement $w_{nl}(\vec{k}, \vec{q})$ et $w_e(q)$. Nous voyons que tous ces facteurs de forme convergent en $q = 0$ vers la même limite. $-(2/3)\epsilon_E$ comme il est souhaitable. Par ailleurs $w_{nl}(\vec{k}, \vec{q})$ et $w_e(q)$ sont assez proches pour toutes valeurs de q . De plus ils sont également très proches du facteur de forme calculé par Moriarty [13] [15] ce qui est très satisfaisant*. Par ailleurs, en comparant $w_{nl}(k_F, q)$ ou $w_e(q)$ à $w_{MS}(q)$, on voit clairement l'importance de l'hybridation. En particulier en $q = 2kL$, il apparaît que la bande interdite $L_1^u - L_2^l$ (eq. (28)) est largement déterminée par l'hybridation.

* En effet, la prise en compte des termes avec $\Delta_{struc} \neq 0$ ne joue pas sur le facteur de forme, mais seulement au 2e ordre du traitement de perturbation.

Facteur de forme du cuivre



Les fonctions $F_N^{loc}(q)$ et $F_N^{nl}(q)$ correspondant respectivement à $W'_e(q)$ et $W'_{ne}(q)$ sont reportées sur la figure 10. Nous observons des différences relatives importantes, notamment pour $q > 2k_F$. En particulier, $F_N(q)$ devient négative. Il semble curieux et contradictoire en première analyse que les $F_N(q)$ soient aussi différents alors que les facteurs de forme sont très voisins. Notons tout d'abord que le facteur de forme ne contient que des termes du premier ordre en W alors que $F_N(q)$ est en W^2 (et en Δ^4). De plus les facteurs de forme sont calculés sur la sphère de Fermi ($k = k_F$) ce qui réduit leur différence au traitement de la densité de charges $\delta\rho_{vol}(q)$.

Dans l'expression de $F_N(q)$ (10), tous les termes, sauf le premier sont calculés différemment suivant le traitement choisi. Il semble bien ici que cette approximation locale soit un peu brutale. Si nous analysons cette approximation, nous remarquons que le calcul d'un terme comme :

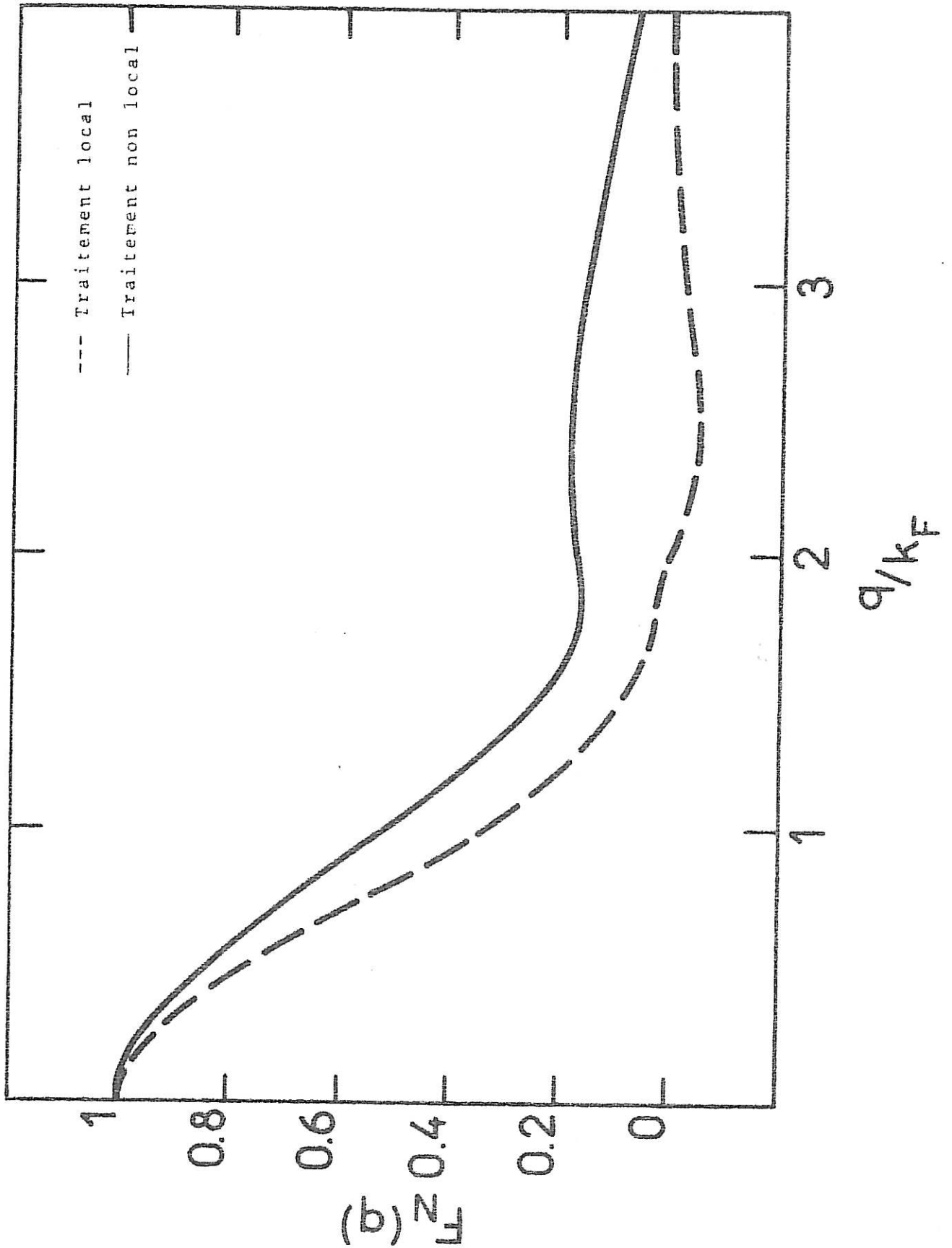
$$\sum_{k > k_F} \sum_d \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | \vec{k} \rangle}{(\epsilon_d^{vol} - \epsilon_k)(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})} \quad (40)$$

donnera un résultat très différent lorsque nous passons d'un traitement à l'autre. En effet, l'approximation sur la sphère de Fermi transforme (40) en :

$$\sum_d \langle |\vec{k} + \vec{q}| | \Delta^{vol} | d \rangle \langle d | \Delta^{vol} | k_F \rangle \sum_{k > k_F} \frac{1}{(\epsilon_d^{vol} - \epsilon_k)(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})} \quad (41)$$

Or, d'après la figure 8, l'élément de matrice $\langle \vec{k} | \Delta^{vol} | d \rangle$

Caractéristique énergie - Nombre d'onde



varie beaucoup avec k et nous gardons ici la valeur maximum de cet élément de matrice que nous multiplions par l'intégrale portant uniquement sur le dénominateur. La différence entre (40) et (41) est cumulée sur tous les termes de $F_N(q)$ sauf le premier. Par ailleurs, le fait que $F_N^{loc}(q)$ soit négative pour certaines valeurs de q est uniquement dû au traitement de l'hybridation.

Ces divergences se répercutent sur $V_1(r)$ et $V_{n1}(r)$, les potentiels effectifs déterminés par la relation (71) du chapitre II à partir de $F_N^{loc}(q)$ et de $F_N^{nl}(q)$. Les écarts que nous constatons sur la figure 11 où sont représentés ces potentiels ne proviennent que des différences entre les deux traitements de l'hybridation. Par ailleurs, les essais que nous avons entrepris pour déterminer le facteur de structure du liquide à partir de $V_1(r)$ par la méthode ORPA exposée plus loin sont restés infructueux. Tout ceci nous conduit à abandonner l'approximation locale proposée par Harrison et les résultats que nous présentons dans le prochain chapitre sont obtenus à l'aide du traitement non local de l'hybridation.

8. Conclusion

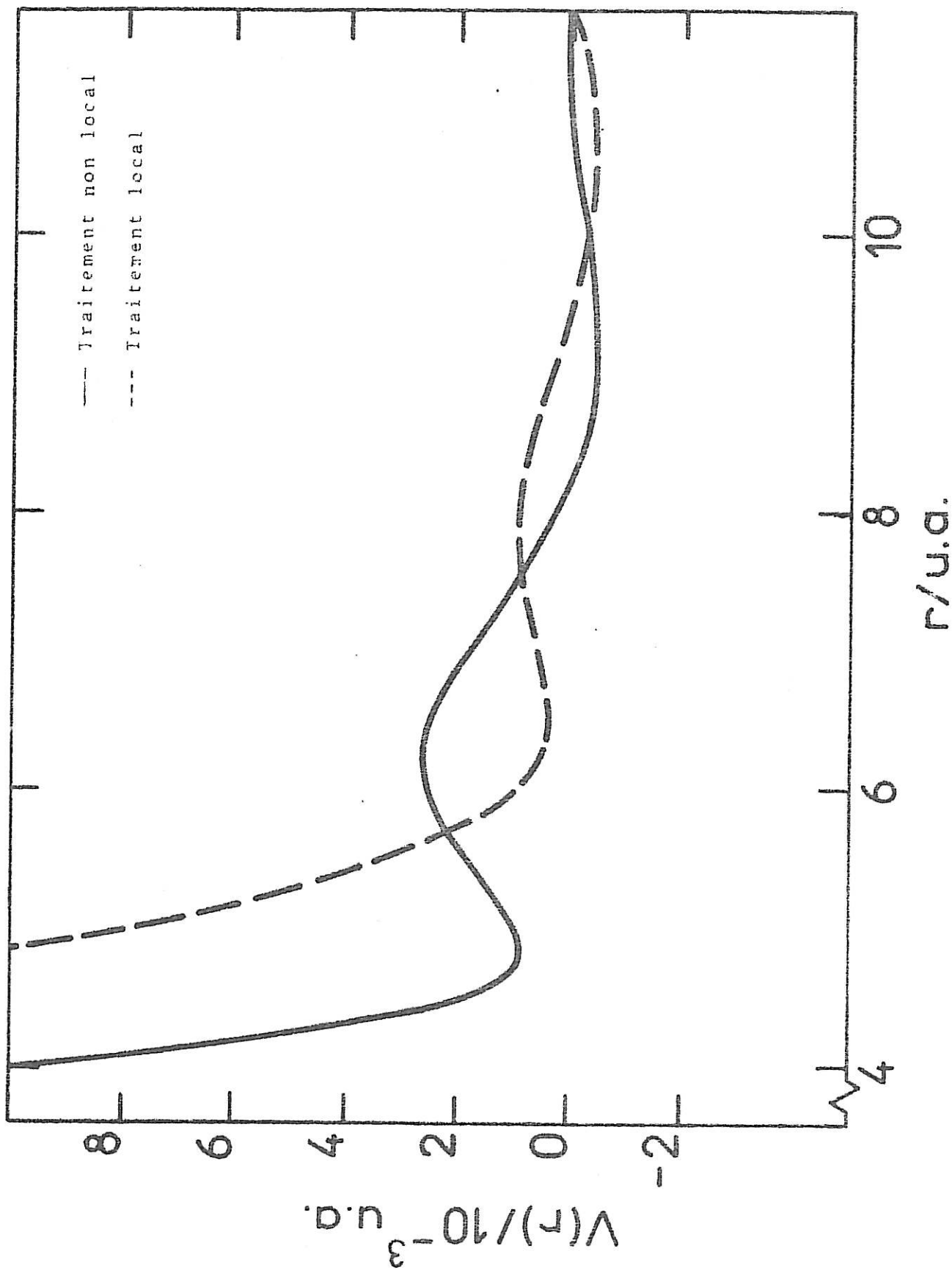
Dans ce chapitre, nous introduisons un modèle pour la partie métal simple et nous décrivons comment celui-ci s'insère dans la théorie OPW généralisée de Moriarty. Cette appro-

che simplifiée ne contient que trois paramètres ajustables. En effet, nous avons choisi la relation (26) introduisant le paramètre b au lieu du calcul exact de $\mathcal{S}V(r)$, avant tout pour alléger le calcul des intégrales multiples présenté en annexe A3. L'ajustement de r_c et de \mathcal{E}_d aux données de la structure de bande nous a permis de trouver un facteur de forme très voisin de celui calculé par Moriarty [15], et la différence d'énergie $L_1^u - L_2^l$ est en très bon accord avec celle mesurée [30] ou donnée par les calculs de structure de bandes. Nous venons de voir également la nécessité de conserver un traitement non local de l'hybridation.

Nous allons discuter le potentiel effectif présenté sur la figure 11 et l'utiliser pour déterminer le facteur de structure et quelques propriétés du cuivre liquide. Nous comparerons ces résultats à l'expérience et à ceux que nous obtenons à partir des potentiels effectifs publiés par Moriarty [15] et Dagens [11], [34].

- Figure 11 -

Potentiel effectif du cuivre



C H A P I T R E I VSTRUCTURE ET THERMODYNAMIQUE DES METAUX NOBLES LIQUIDES

RESULTATS DES TROIS APPROCHES ENVISAGEES

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la théorie OPW généralisée aux métaux nobles en condensant les résultats de plusieurs publications [4], [13] à [19]. Cette synthèse nous a conduit à proposer au chapitre trois une approche partiellement modélisée sur les données de la structure de bandes. Nous avons comparé le facteur de forme ainsi obtenu avec le résultat de Moriarty et l'expérience (bande d'énergie interdite au point L).

Dans ce chapitre, nous étudions tout d'abord l'influence du terme de recouvrement $V_{01}(r)$ et de certains paramètres tels que le volume atomique Ω_0 ou le rayon du modèle r_c sur le potentiel effectif du cuivre que nous obtenons. Nous comparons également ce potentiel à ceux dérivés de la théorie OPW établie par Moriarty et du modèle de potentiel résonnant (RMP) proposé par Dagens [10]. De plus, nous rappelons les potentiels effectifs qu'ont obtenus ces deux auteurs dans les cas de l'argent et de l'or. Toutes ces approches sont

des théories de perturbation au deuxième ordre, et négligent alors systématiquement les effets à trois corps sans qu'on puisse vérifier le bien fondé de cette approximation. Néanmoins dans le cadre de cette hypothèse, l'interaction effective $V_{\text{eff}}(r)$, dont l'expression générale est donnée par la relation (71) du chapitre 2, est une grandeur indirectement comparable à l'expérience, en ce sens que nous pouvons en déduire le facteur de structure du liquide, accessible aux mesures expérimentales. Il est bien évident que les contributions à $V_{\text{eff}}(r)$ peuvent être très différentes suivant les approches considérées. Nous avons vu en particulier que le traitement du recouvrement est explicite et fait l'objet d'une contribution à $V_{\text{eff}}(r)$ dans l'approche de Moriarty et la nôtre, tandis que dans celle de Dagens, ce traitement est exclu par suite de la représentation du métal à partir d'atomes comprimés choisis comme référence.

A notre connaissance, aucun travail n'a été entrepris sur les métaux nobles liquides dans le cadre des théories évoquées, celles-ci ayant principalement été testées sur les propriétés du solide. Nous calculons les facteurs de structure du liquide $S(q)$ à partir des potentiels effectifs présentés auparavant en utilisant la méthode de l'approximation optimisée de la phase aléatoire (ORPA) mise en oeuvre par C. Regnaut [35] dans le cas des métaux simples. Après avoir rappelé les grandes lignes de cette méthode, nous comparons les facteurs

de structure obtenus à l'expérience et nous présentons ensuite les grandeurs thermodynamiques qui en découlent, telles que la compressibilité isotherme, l'entropie d'excès au point de fusion et la chaleur spécifique à volume constant. Nous insistons toutefois sur le cas du cuivre, où le rôle de la bande d semble être le plus caractéristique.

Nous devons souligner au préalable une remarque importante. Les données que nous possédons concernent les calculs effectués à la densité du solide et nous avons pour cette raison admis en première approximation que le potentiel du solide restait le même dans le liquide proche du point de fusion. Cette hypothèse sera bien entendu discutée au cours de ce chapitre.

1. Potentiel effectif interionique

1.1. Approche développée au chapitre 3

Nous décrirons ici le potentiel effectif interionique du cuivre obtenu à partir d'un modèle de potentiel pour le métal simple et d'un traitement non local de l'hybridation. Il est intéressant de décomposer ce potentiel en trois contributions :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{MS}}(r) + V_{\Delta}(r) + V_{\text{el}}(r) \quad (1)$$

où $V_{\text{MS}}(r)$ comprend l'interaction coulombienne directe entre les ions et l'interaction indirecte associée à la partie

métal simple. Cette dernière est obtenue à partir de la caractéristique $F_N^{MS}(q)$ qui s'écrit :

$$F_N^{MS}(q) = \frac{\Omega_0^2 q^2}{4\pi \bar{z}^2} \frac{q^2}{4\pi} \frac{\epsilon^{xc}(q) - 1}{\epsilon^{xc}(q)[1 - G(q)]} |v^{\text{mod}}(q)|^2 \quad (2)$$

Précisons que nous choisissons pour tous ces calculs la fonction d'échange et corrélation $G(q)$ déterminée par Vashishta et Singwi [36]. Cette approche rend raisonnablement compte de la compressibilité et de la fonction de corrélation de paires du gaz d'électrons dans le cas des métaux simples, $G(q)$ s'écrit :

$$G(q) = A(r_s) [1 - \exp(-B(r_s)(q/k_F)^2)] \quad (3)$$

où A et B ne dépendent que de la densité au travers du rayon r_s de la sphère de Wigner-Seitz. Cette fonction $G(q)$ n'est pas reliée à l'hybridation et la fonction diélectrique $\epsilon^{xc}(q)$ n'est pas spécifique des métaux nobles.

Le potentiel $V_\Delta(r)$ est caractéristique du traitement de l'hybridation que nous avons effectué avec $\Delta = \Delta_{\text{vol}} + \Delta_{\text{struc}}$. Ce potentiel $V_\Delta(r)$ peut être calculé directement :

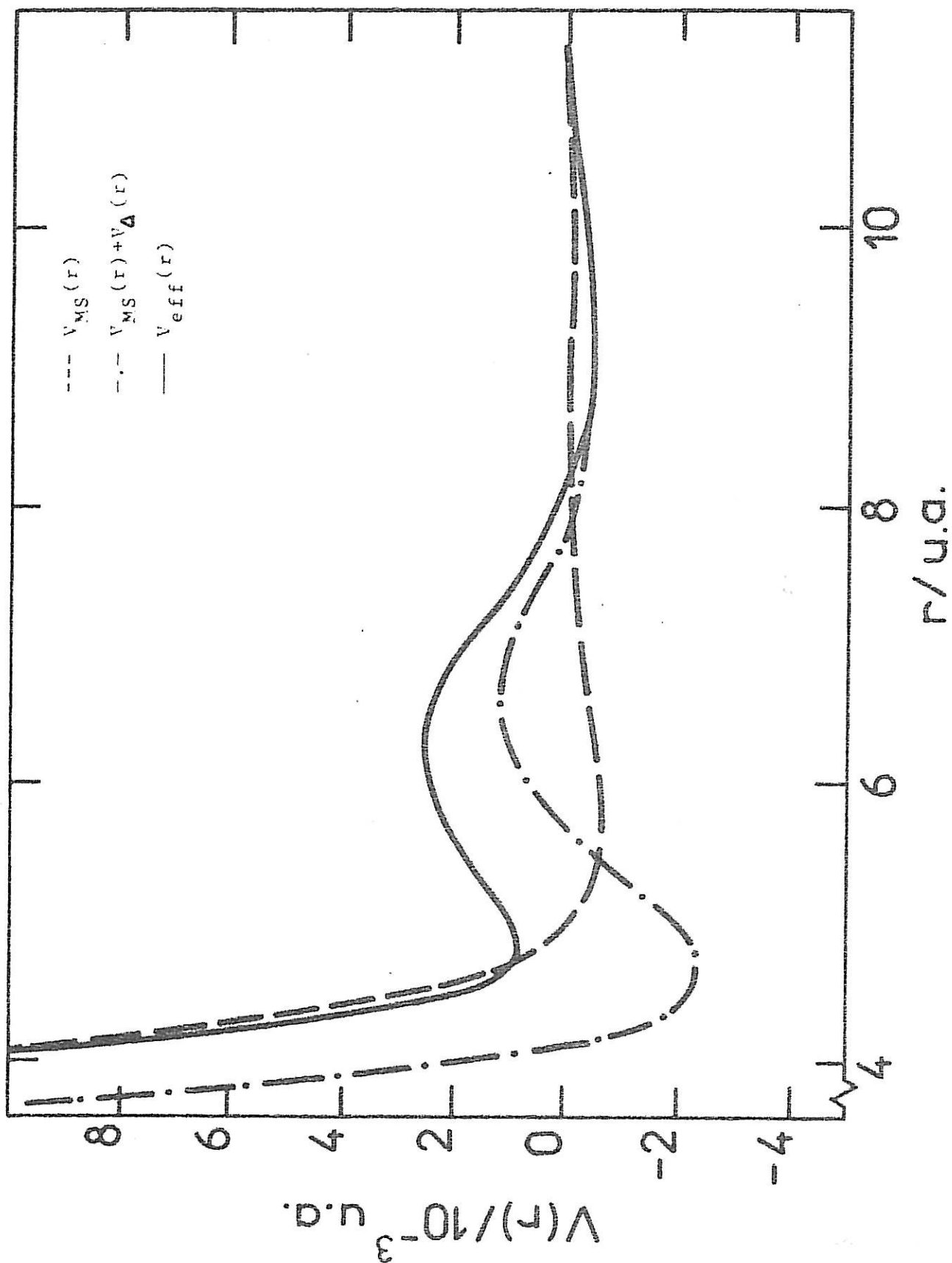
$$V_\Delta(r) = \frac{2\bar{z}^2}{\pi} \int_0^\infty [F_N(q) - F_N^{MS}(q)] \frac{\sin qr}{qr} dq \quad (4)$$

$V_\Delta(r)$ est donc purement électronique et ne contient aucun terme de recouvrement. Nous constatons sur la figure 12 que cette contribution est attractive au voisinage de r_0 , distance entre deux premiers voisins.

- Figure 12 -

Décomposition du potentiel effectif du cuivre

84.



Le potentiel de recouvrement $V_{01}(r)$ est formellement défini au paragraphe 5 du second chapitre. Comme nous l'avons dit, nous choisissons la formulation analytique simple de Moriarty [15] définie par :

$$V_{01}(r) = \alpha[1 + l(\rho - 1) + \beta l^2(\rho - 1)^2] \exp[-\gamma(\rho - 1)] \quad (5)$$

avec $\rho = r/r_0$. Les paramètres α , β , γ et l sont déterminés à partir du calcul exact de $V_{01}(r)$ en r_0 et à la distance entre seconds voisins, ainsi que de ses dérivées première et seconde en r_0 . Ce potentiel est représenté sur la figure 13 et les paramètres sont tabulés ci-dessous dans le cas du cuivre.

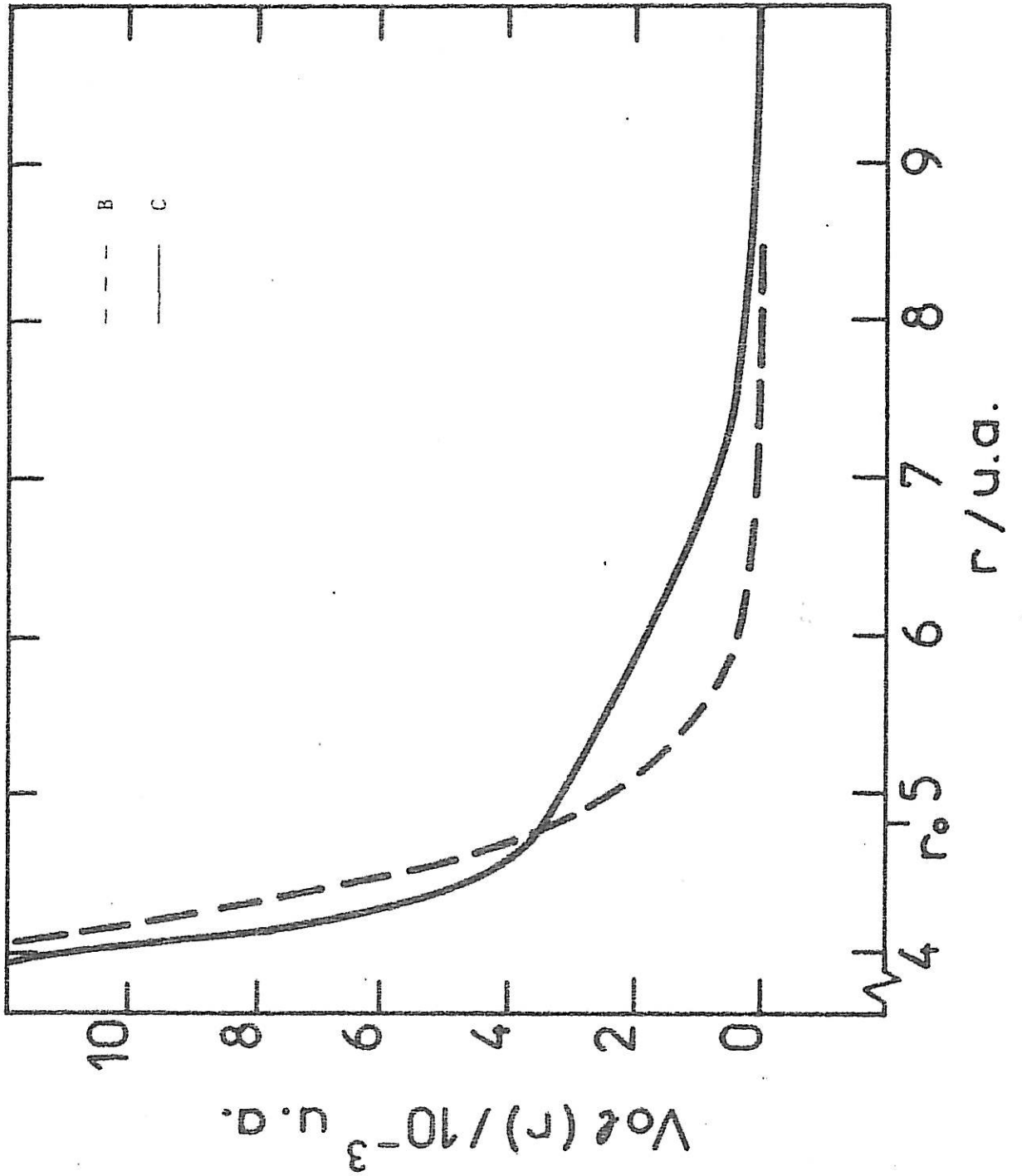
	α	β	γ	l
Cu	0.00335	8.43	0.75	6.2

Tableau 3 : paramètres du potentiel de recouvrement (en unités atomiques)

La figure 12 montre que le potentiel $V_{01}(r)$ compense partiellement l'effet attractif provenant de $V_{\Delta}(r)$. Ainsi, la partie répulsive du potentiel total $V_{\text{eff}}(r)$ est largement déterminée par la contribution du métal simple $V_{\text{MS}}(r)$ et seule la partie oscillante est assez différente.

Afin d'étudier l'effet du recouvrement sur la structure et la thermodynamique du liquide, nous envisageons

Potentiel de recouvrement



les trois cas suivants :

$$A) V_{01}(r) = 0$$

$$B) V_{01}(r) = \alpha e^{-\gamma(r-r_0)}/r_0 \quad (\beta=1=0 \text{ dans (5)}) \quad (6)$$

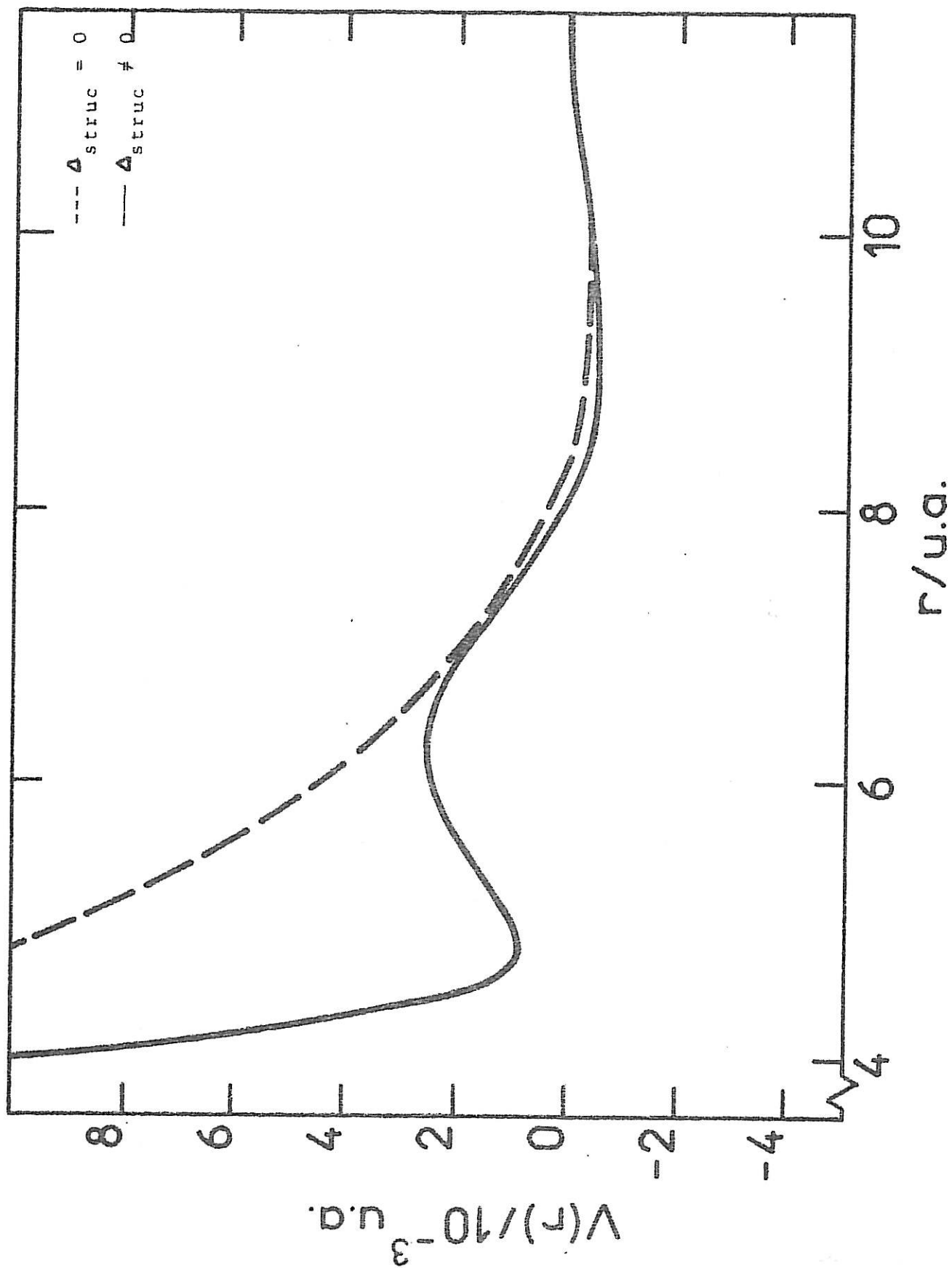
$$C) V_{01}(r) \text{ défini par (5)}$$

Les cas B et C sont reportés sur la figure 13.

Nous avons vu que le potentiel d'hybridation dépend de la structure du métal. Afin de faire apparaître l'influence de Δ_{struc} sur le potentiel $V_{\text{eff}}(r)$, nous avons imposé $\Delta_{\text{struc}} = 0$ tout en conservant les paramètres r_c , b et \mathcal{E}_d déterminés précédemment. La figure 14 où est reporté le potentiel obtenu montre que la contribution $V_{\Delta}(r)$ a un comportement qualitativement aussi bien que quantitativement différent pour $r < 7$ u.a. En effet, cette contribution $V_{\Delta}(r)$ est répulsive et l'effet de Δ_{struc} est considérable à courte distance.

Il est également intéressant d'analyser l'influence de la densité sur le potentiel effectif. Nous avons vu en introduction à ce chapitre que pour pouvoir comparer les différentes approches théoriques, nous sommes contraints d'étudier les propriétés du liquide métallique à partir de potentiels calculés à la densité du solide, faute de données suffisantes. Dans notre démarche, nous avons cependant entamé une première étude du liquide en ne faisant varier la densité que là où elle est explicite. Un calcul exact du potentiel

Effet de Δ_{struc} sur le potentiel effectif du cuivre



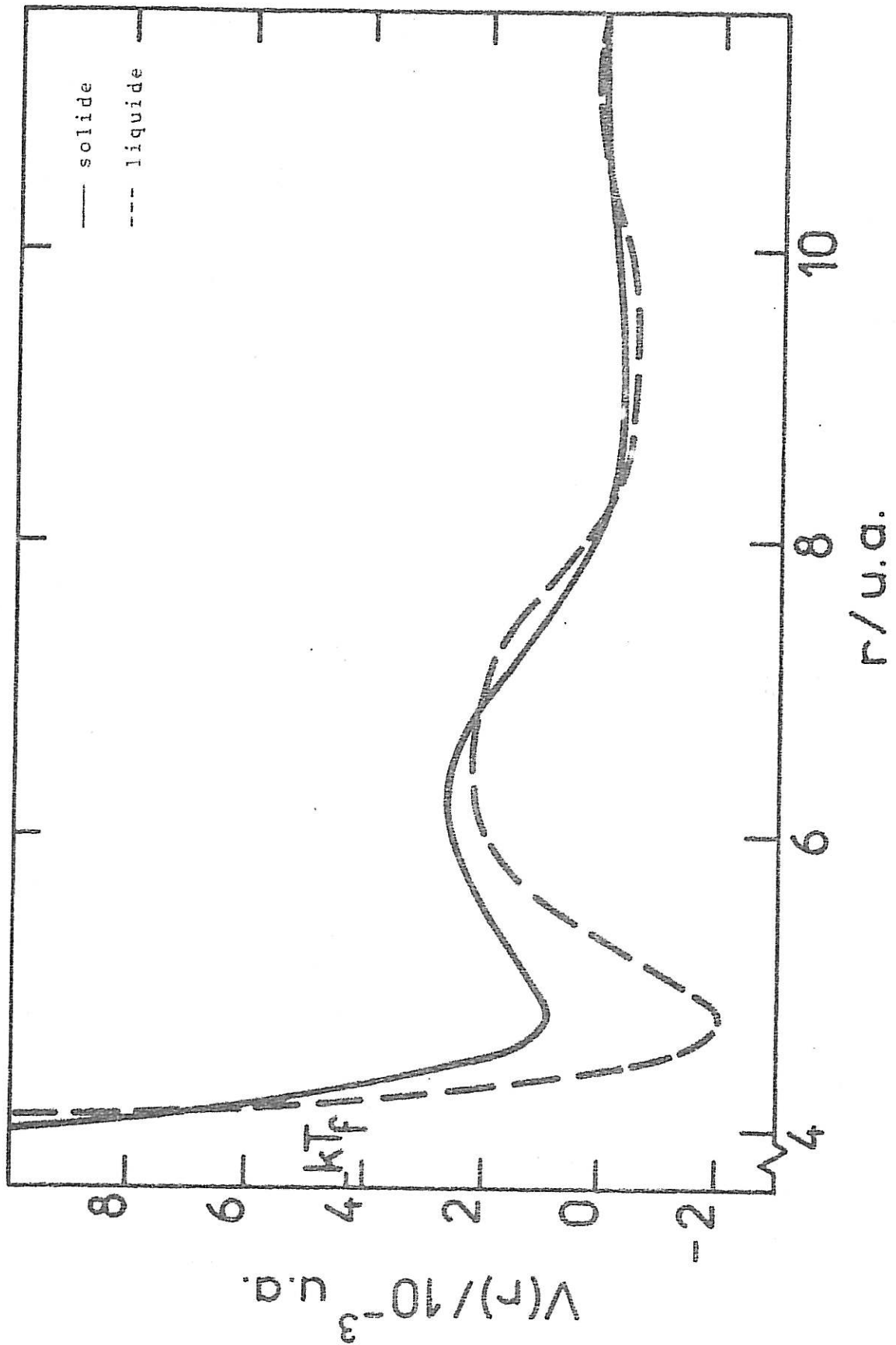
$V_{\text{eff}}(r)$ dans le liquide nécessiterait de recalculer les paramètres de $V_{o1}(r)$, et de redéterminer $\delta V(r)$ et E_d . Le passage du solide au liquide au voisinage de la température de fusion se traduit par une variation d'environ 10% du volume atomique. Nous avons reporté les potentiels aux deux densités sur la figure 15. Nous obtenons de légères différences et, en ce qui concerne les propriétés du liquide que nous nous proposons d'étudier, nous verrons par la suite que l'effet demeure faible. En effet, la température de fusion T_f des métaux nobles est assez élevée, voisine de 1300 K pour les trois métaux. L'énergie cinétique moyenne de translation d'un ion dans le liquide est donnée par :

$$E_c = \frac{3}{2} k_B T_f = 6.45 \cdot 10^{-3} \text{ u.a.} \quad (7)$$

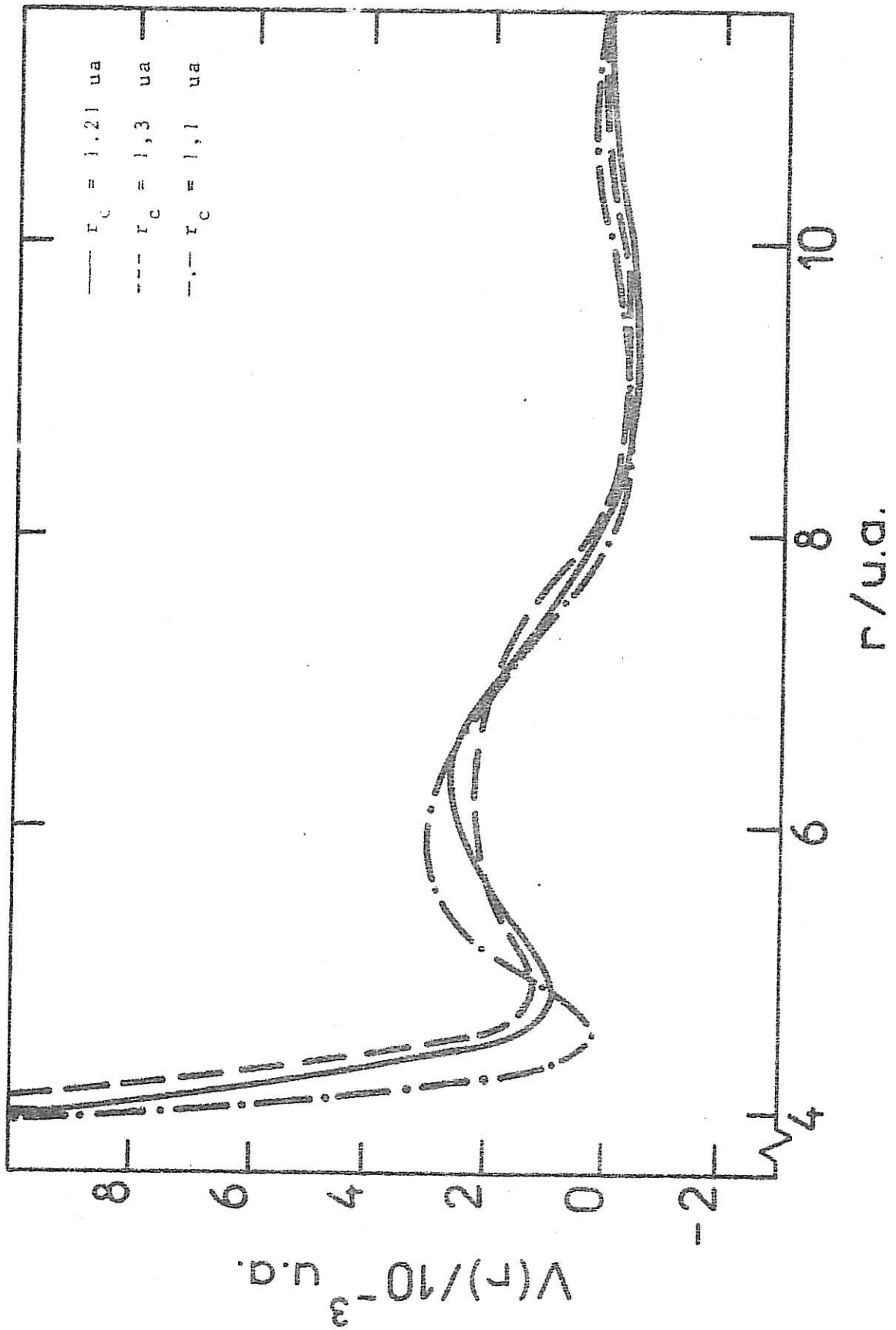
Il est clair que les ions ayant cette énergie vont davantage être sensibles à la position de la barrière répulsive du potentiel effectif qu'à sa partie oscillante. C'est donc cette barrière qui est primordiale.

Nous désirons par ailleurs évaluer l'influence du paramètre r_c sur le potentiel effectif. En effet, la relation (32) du chapitre 3 ne conduit qu'à une estimation de r_c , car s'il existe une petite erreur relative sur le calcul de $L_2, -\Gamma_1$, cette erreur devient très grande sur la différence d'énergie $\frac{k_L^2}{2} - (L_2, -\Gamma_1)$, car celle-ci est très faible. Pour parer à cette imprécision, nous montrons sur la figure 16 que l'effet

Effet de la densité sur le potentiel effectif du cuivre



Effet du rayon r_c sur le potentiel effectif du cuivre



d'une variation de r_c d'environ 10% autour de la valeur $r_c = 1.21a$ est assez modérée lorsque l'on considère les trois potentiels. Ceux-ci devraient donc conduire à des facteurs de structure du liquide également assez voisins. D'autre part, la valeur $r_c = 1.21a$ conduit à la meilleure détermination de la largeur de la bande interdite au point L de la zone de Brillouin.

1.2. Autres approches théoriques

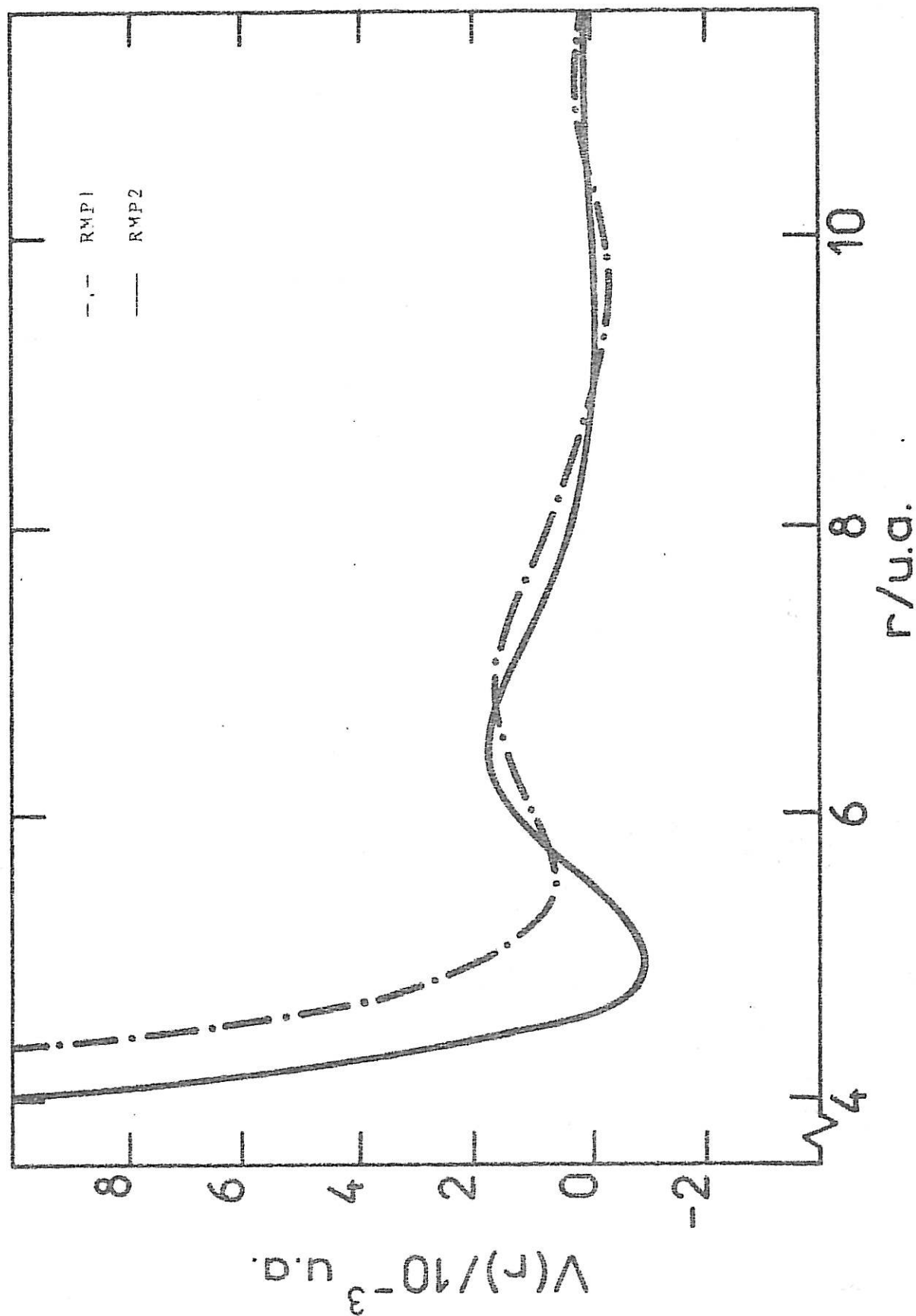
Les potentiels effectifs que nous présentons ici sont calculés à partir de caractéristiques énergie - nombre d'onde tabulées par Dagens (RMP) et Moriarty (OPW). Analysons tout d'abord les résultats de Dagens et ensuite ceux de Moriarty en ce qui concerne le cuivre.

Pour décrire la partie métal simple de l'interaction ion-électron nue, Dagens [11], [12] choisit d'abord le modèle local optimisé de Shaw (RMP1) puis le modèle non local de Héine-Abarenkov à deux puits dépendant de l'énergie (RMP2). Nous devons toutefois préciser que ce qui est regroupé dans ces modèles n'est pas directement comparable à la grandeur que nous avons modélisée. En effet, Dagens travaille à partir d'atomes ayant des états d comprimés alors que nous conservons la base des états d atomiques pour système de référence. Il en résulte qu'il n'apparaît pas de composante $V_{01}(r)$ au potentiel effectif dans les deux approches RMP. Par ailleurs, cette absence de traitement explicite du recouvrement entraîne que

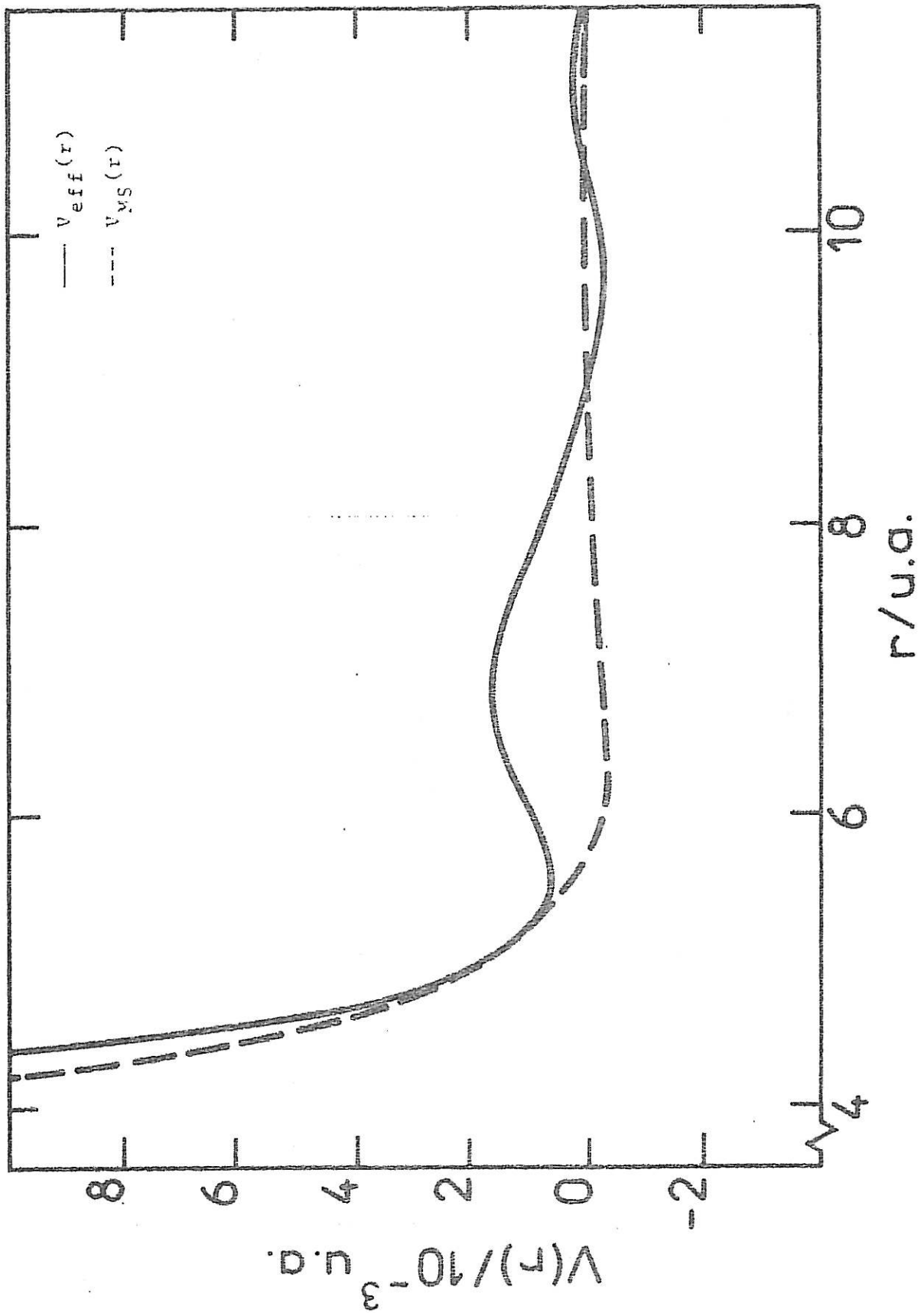
les caractéristiques $F_M(q)$ sont négatives pour les vecteurs de diffusion q compris entre $2k_F$ et $4k_F$. Nous ne pouvons pas alors décomposer le potentiel effectif de manière comparable à notre approche théorique. La figure 17 montre que les potentiels effectifs du cuivre dérivés de RMP1 et de RMP2 sont assez voisins. Cette remarque nous a conforté dans le choix d'un modèle local par la partie métal-simple dans notre approche développée au chapitre précédent. Si toutefois nous décomposons le potentiel effectif provenant de RMP1 à l'aide de (1) avec $V_{01}(1)=0$, nous constatons sur la figure 18 que, comme dans notre approche, la partie répulsive à courte distance est essentiellement déterminée par la contribution du métal simple.

En ce qui concerne l'approche de Moriarty, les potentiels effectifs ont été calculés dans le cadre de la théorie OPW sans dépendance en structure du potentiel d'hybridation [15]. Dans le cas du cuivre, ce potentiel est comparé à celui dérivé de RMP2 [34] et au nôtre sur la figure 19. Ces trois potentiels sont qualitativement très voisins et nous nous attendons à une description similaire de la structure du liquide dans chaque cas. Compte-tenu de l'effet important de Δ_{struc} sur le potentiel présenté sur la figure 14, nous estimons que l'accord entre nos résultats et ceux de Moriarty est peut-être fortuit. Dans sa plus récente formulation [19], Moriarty modifie son système de référence et

Potentiele effectifs du cuivre dérivés du modèle de potentiel résonnant.

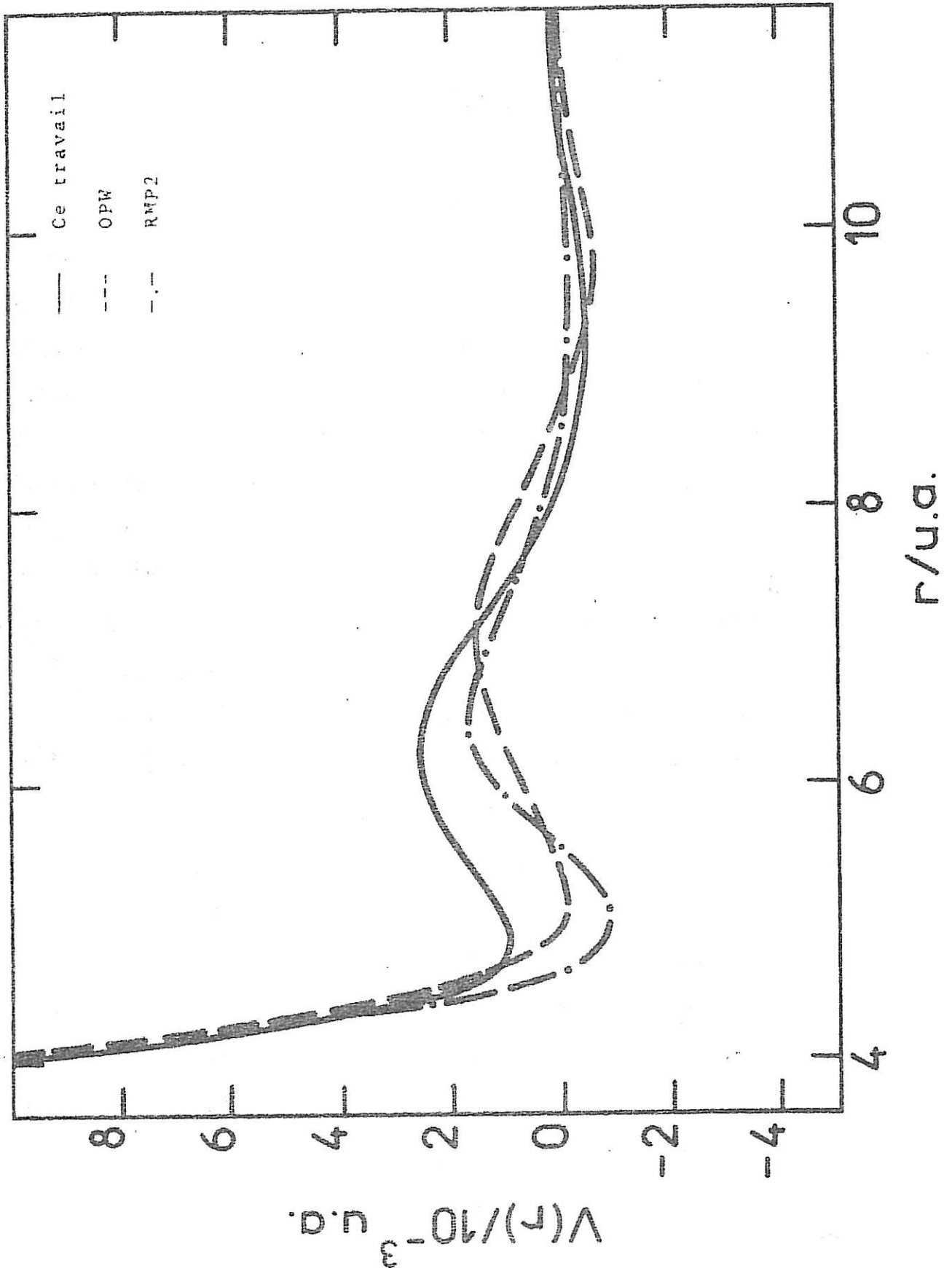


Décomposition de $V_{\text{eff}}(r)$ du cuivre dérivé de RMP1



- Figure 19 -

Comparaisons des potentiels effectifs du cuivre obtenus à partir des trois approches envisagées



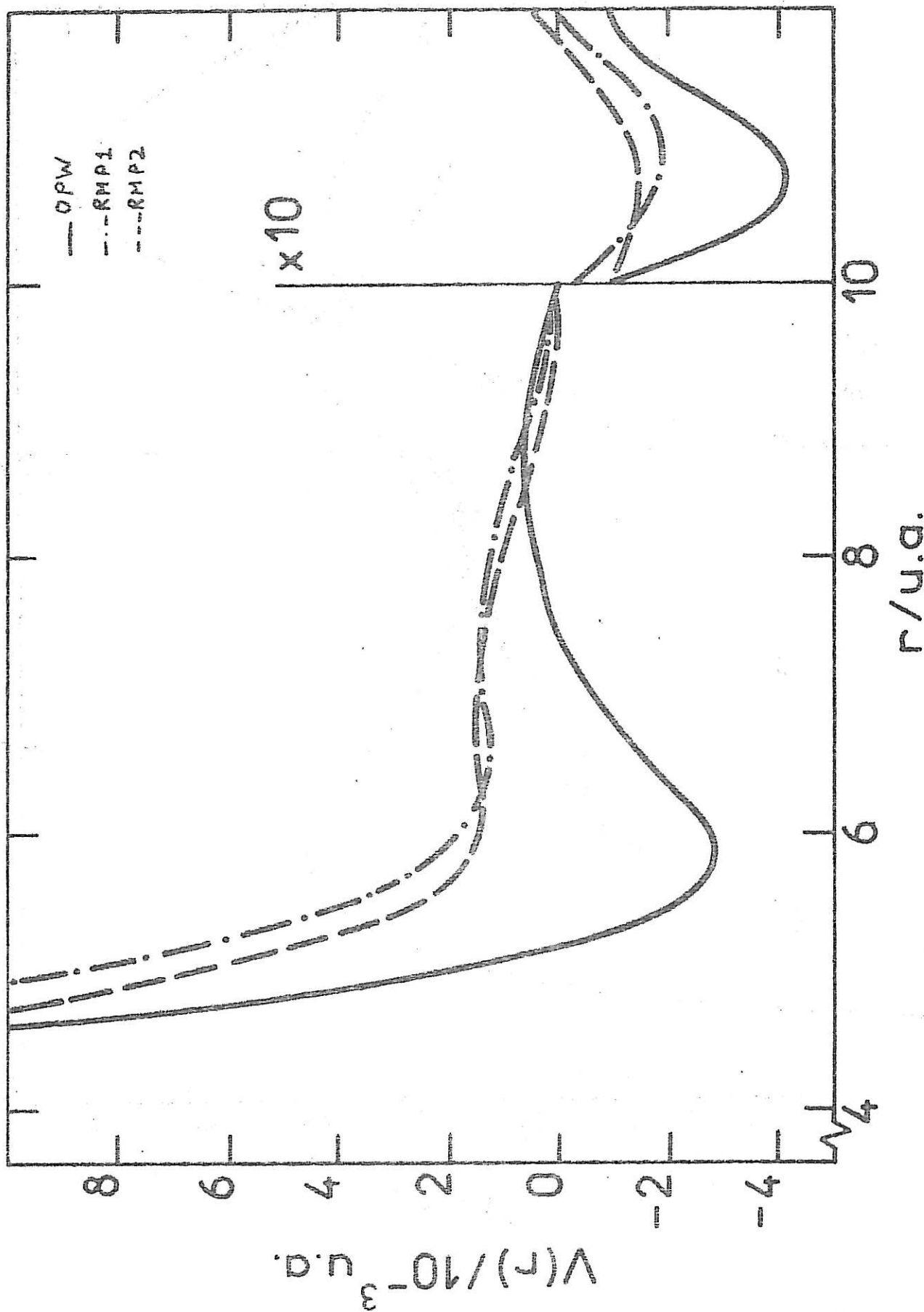
introduit la dépendance en structure de Δ , mais cette voie est encore à l'étude et nous ne disposons d'aucun résultat.

1.3. Résultats concernant l'argent et l'or

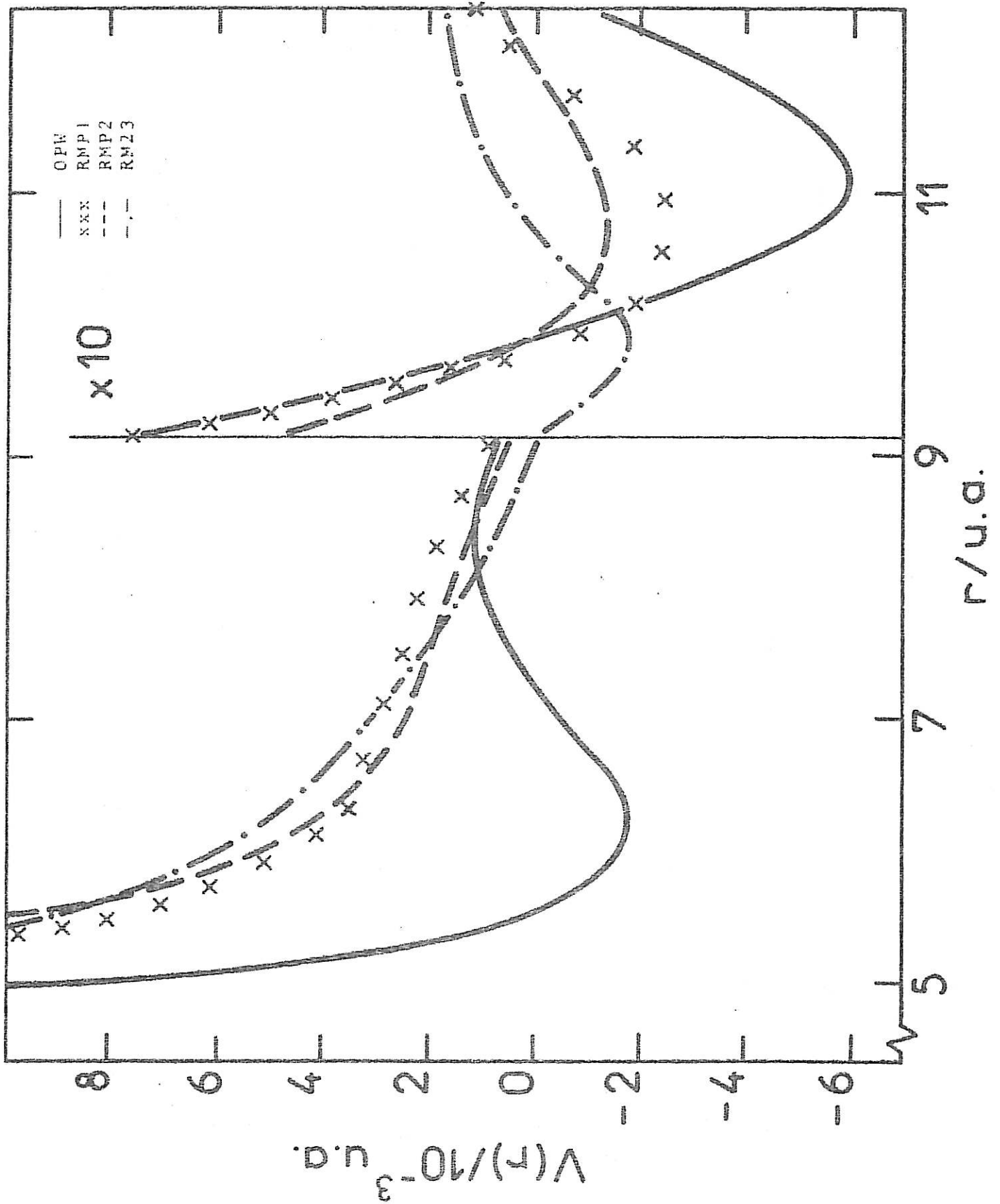
Les similitudes que nous observons entre les résultats des différentes approches dans le cas du cuivre ne se retrouvent pas dans les cas de l'argent et l'or, comme le montrent les figures 20 et 21. Les méthodes RMP1 et RMP2 conduisent à des résultats voisins mais très différents de ceux de Moriarty. Pour ces métaux, les potentiels effectifs dérivés de RMP1 et RMP2 ne présentent pas de puits mais seulement un épaulement dans la voisinage de la distance entre premiers voisins. Dans le cas de l'or, Upadhyaya et Dagens [37] ont apporté un développement supplémentaire à RMP2 en incluant certains effets relativistes (RMP3). Si ce développement rend mieux compte de la courbe de dispersion des phonons, il ne modifie pas notablement le potentiel effectif. Nous examinerons les répercussions de ces différences sur les propriétés du liquide.

De manière générale, ces potentiels effectifs ont la même allure que ceux des métaux simples [35], la partie oscillante ayant une amplitude inférieure à l'énergie thermique kT au voisinage de la température de fusion. Nous pourrions alors appliquer les méthodes statistiques propres à l'état liquide qui se sont révélées efficaces pour les fluides en général.

Potentiel effectif de l'argent



Potentiel effectif de l'or



2. Facteur de structure du liquide et compressibilité isotherme

2.1. Méthode d'analyse des facteurs de structure

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction de ce chapitre, nous pouvons obtenir le facteur de structure $S(q)$ du liquide et certaines propriétés thermodynamiques qui dépendent uniquement du potentiel effectif interionique à l'aide d'une méthode appropriée. Nous pourrions directement utiliser une technique de simulation pour obtenir $S(q)$ à partir de $V_{\text{eff}}(r)$. Néanmoins il a été montré [35] que la méthode de perturbation de la phase aléatoire optimisée ORPA permet d'obtenir le même résultat beaucoup plus rapidement tout en donnant en plus des informations sur les régions importantes du potentiel qui contribuent à la structure.

Dans son principe, l'ORPA utilise le fait que le potentiel est séparable en deux parties. L'une à courte distance $V_0(r)$, est délimitée par la partie répulsive du potentiel tronquée au-delà de la position r_{min} du premier minimum de la courbe, et le reste $V_1(r)$ étant la contribution à longue distance. $V_0(r)$ est, comme la laissent présager les courbes sur les figures 17 et 19, par exemple, suffisamment répulsif pour permettre l'application d'une théorie de perturbation à partir du potentiel de sphère dure, ce qui est généralement fait à l'aide de la méthode de la "fonction Blip", notée $B(q)$ [38]. De même $V_1(r)$ est une perturbation d'ampli-

tude de l'ordre σ plus petit que kT , et suffisamment convergente aux grandes distances pour être aussi considérée comme une perturbation du potentiel de sphère dure pris comme référence. Dans notre travail, nous avons suivi une mise en oeuvre dans laquelle les sphères dure de diamètre σ sont décrites par le modèle analytique de Verlet, Weis, Grundke et Henderson [39], [40]. On y utilise le développement en sphères molles de Jacobs et Andersen [41] et un développement en polynôme de Legendre pour obtenir l'optimisation du potentiel perturbateur à longue distance. Dans ce cas, l'expression finale du facteur de structure s'écrit :

$$S(q) = \frac{1}{1 - C_F(q) + B(q) - \frac{u_a(q)}{kT}} \quad (8)$$

où $u_a(r)$ est le potentiel optimisé, c'est-à-dire

$$u_a(r) = \begin{cases} k_1 + k_2 \left(\frac{r}{\sigma} - 1\right) + \left(\frac{r}{\sigma} - 1\right)^2 \sum_{l=0}^n k_{l+3} P_l\left(\frac{2r}{\sigma} - 1\right) & \text{si } r < \sigma \\ V_1(r_{\min}) & \text{si } \sigma < r < r_{\min} \\ V_1(r) & \text{si } r > r_{\min} \end{cases} \quad (9)$$

La valeur optimale de $u_a(r)$ s'obtient en recherchant l'ensemble des coefficients k_i qui réalisent une fonction de corrélation de paire quasiment nulle si r est plus faible que σ comme il se doit puisque les sphères dures sont impénétrables. Dans le cas des métaux nobles, ceci est aisément obtenu avec cinq coefficients k_i qui sont déterminés par le système

non-linéaire :

$$\int_0^{\infty} q^2 \frac{\partial \mu_i}{\partial k_i} [S_A(q) - S_V(q)] dq = 0 \quad (10)$$

où $S_V(q)$ désigne le facteur de structure des sphères dures et $S_A(q)$ celui résultant de la perturbation apportée par $V_1(r)$ seul. Enfin, l'influence de la "mollesse" à courte distance de $V_0(r)$ est introduite par la condition [41] :

$$B(q=0) = 0 \quad (11)$$

qui permet de déterminer le diamètre σ effectif du système de sphère dure de référence. De plus, une mesure de cette mollesse, c'est-à-dire de la pente du potentiel répulsif au voisinage de la position où $V_0(r) = V(\frac{r}{\sigma}) + kT$ est alors donnée par le coefficient :

$$\mu = \frac{B}{\sigma} \left(q = \frac{\pi}{\sigma} \right) \quad (12)$$

Il est à noter que la technique des sphères molles n'est quantitativement valide que si [41].

$$\mu \leq 0.2 \quad (13)$$

Dans nos résultats, nous présenterons outre les figures relatives aux factures de structure, un tableau comparatif indiquant :

- le taux d'empilement du système de sphères dures optimal, c'est-à-dire :

$$\eta = \pi \sigma^3 / 6 \Omega_0 \quad (14)$$

il sera intéressant de comparer la valeur obtenue à 0.45 qui est la valeur standard pour les fluides simples près de leur point de fusion.

- Le paramètre μ .

A titre indicatif, nous rappelons que μ est inférieur à 0.1 pour des métaux polyvalents tels que Mg, Al, Ga, et est compris entre 0.1 et 0.2 pour les alcalins ou certains polyvalents comme Zn et Pb [35], [41].

- La valeur $S(0)$. Cette grandeur est extrêmement difficile à obtenir expérimentalement par interpolation de $S(q)$ aux petites valeurs de q . Cette grandeur est par contre reliée à la compressibilité isotherme χ_T grâce au théorème de fluctuation-dissipation :

$$S(0) = \frac{k_B T}{\Omega_0} \chi_T \quad (15)$$

Il sera donc intéressant de comparer nos résultats à la compressibilité expérimentale déduite des mesures de vitesse du son par Blairs et Joasoo [42].

- La valeur de S_{Max} . Cette grandeur correspond au maximum du facteur de structure, souvent utilisé comme critère d'ajustement, il nous faut néanmoins rappeler qu'il existe souvent des écarts de 1^{er} ordre de 10% selon les techniques expérimentales. S_{Max} étant de l'ordre de 3, l'incertitude

absolue est alors d'environ 0,3. Nous comparerons néanmoins nos résultats à l'expérience dans cette zone.

Les résultats expérimentaux sont obtenus par mesure de diffraction de neutrons dans le cas du cuivre (Eder et al. [43]) et par diffraction de rayons X pour les trois métaux (Wasada [44]).

2.2. Résultats concernant notre approche

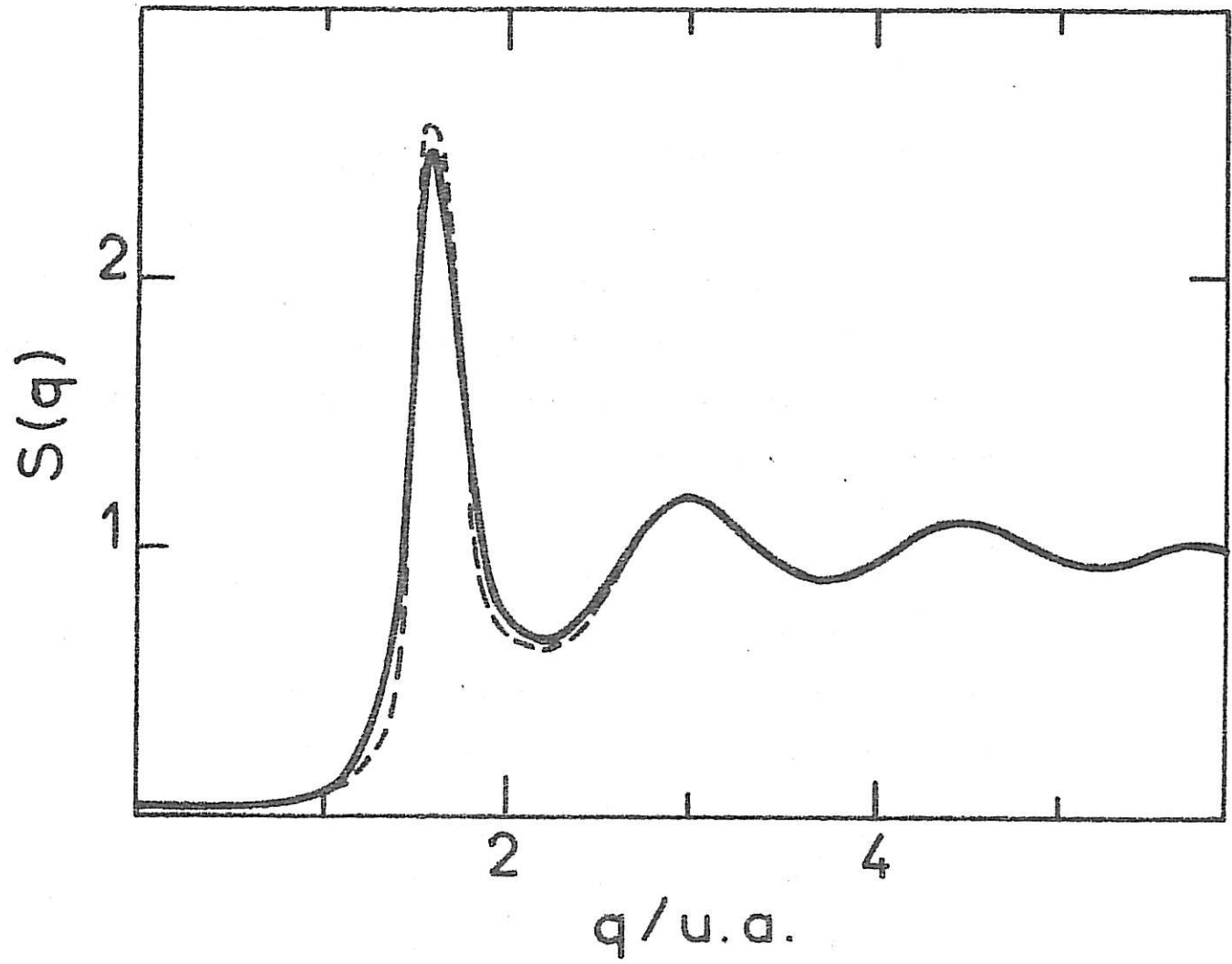
Sur la figure 22, nous comparons ~~les~~ d'abord les facteurs de structure issus des potentiels effectifs calculés à la densité du solide ($\Omega_s = 79,68 \text{ua}$) et à la densité du liquide ($\Omega_l = 89,54 \text{ua}$) qui sont présentés sur la figure 15 et sur le tableau 4. Nous constatons alors que cette variation n'a qu'une influence très faible sur le facteur de structure et nous avons alors confirmation du bien fondé de notre hypothèse. Tous les facteurs de structure que nous présentons désormais sont calculés à partir des potentiels effectifs du solide. Bien entendu, cette hypothèse ne pourrait être maintenue à de plus faibles densités.

Comparons maintenant le facteur de structure théorique aux expériences de Eder et al. et de Wasada sur la figure 23 et sur le tableau 4. L'accord quantitatif est de l'ordre de 10% au voisinage de $S(0)$ et de S_{Max} . Un tel résultat est assez remarquable, puisqu'il se situe à un niveau de qualité comparable à celui obtenu pour les métaux simples [35],

- Figure 22 -

Facteurs de structure du cuivre liquide déterminés à partir de :

- V_{eff} à la densité du solide
- V_{eff} à la densité du liquide

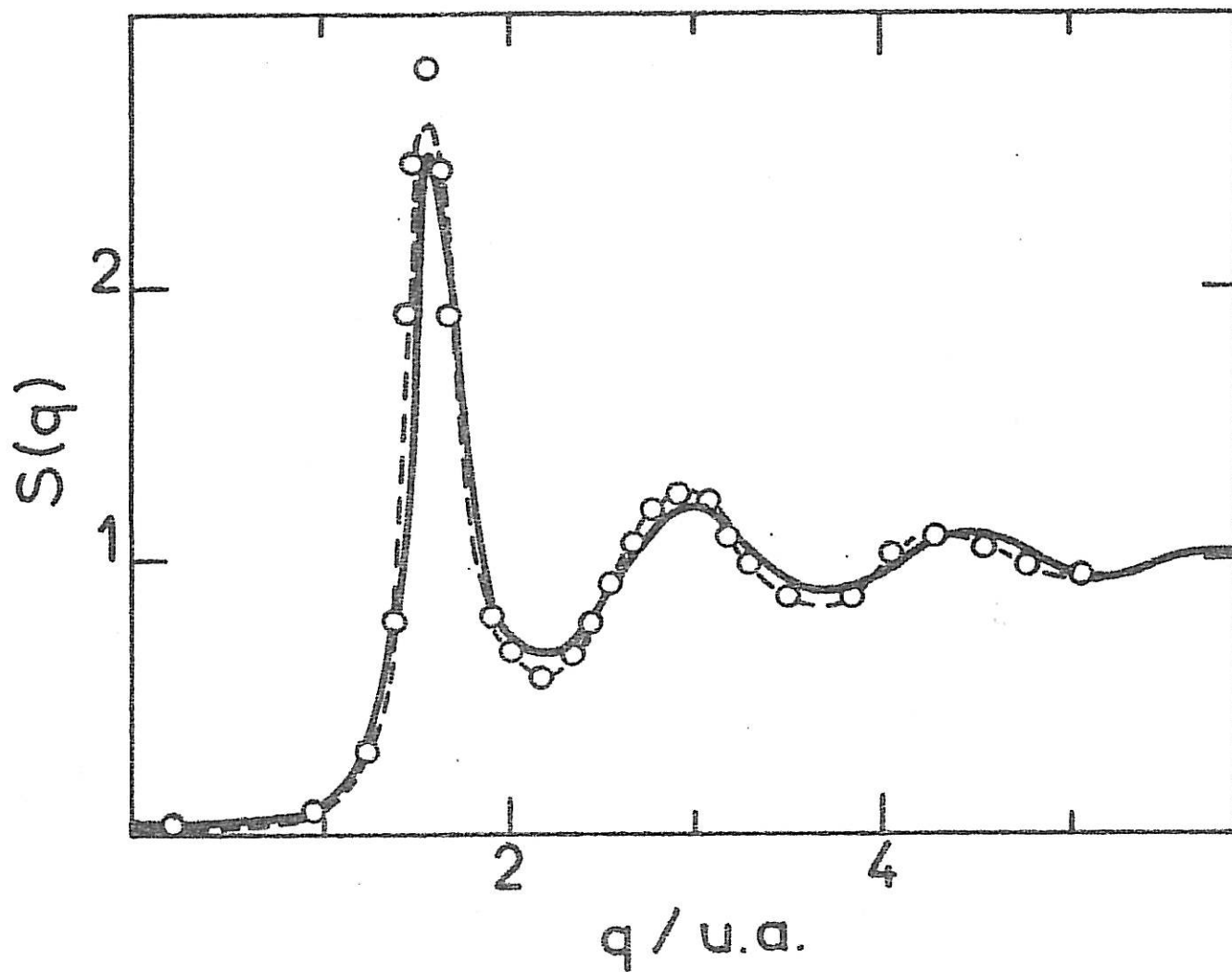


- Figure 23 -

Comparaison du facteur de structure du cuivre que nous obtenons avec l'expérience :

--- Waseda [44]

... Eder et al. [43]



malgré un léger déphasage pour les grandes valeurs de q .

Nous avons vu que le potentiel de recouvrement $V_{ol}(r)$ contribuant à $V_{eff}(r)$ est la quantité qui est la plus difficile à déterminer. Pour cela, nous étudions les trois cas introduits dans l'expression (6). Les résultats que nous obtenons sont présentés sur le tableau 4.

$V_{eff}(r)$	$V_{ol}(r)$	h	μ	$S(0)$	$S(0)^{exp}$	S_{Max}	S_{Max}^{exp}
Liquide	C	0.470	0.05	0.0257	0.0214 ^(c)	2.57	2.81 ^(a) 2.50 ^(b)
Solide	C	0.462	0.06	0.0241		2.46	
Solide	B	0.517	0.15	0.0158		2.65	
Solide	A	0.396	0.06	0.062		2.05	

Tableau 4 : Cuivre. Effet de la variation du potentiel effectif avec la densité et du recouvrement sur les données relatives au facteur de structure - (en unités atomiques) h , μ , $S(0)$ et S_{Max} sont définis dans le texte et les données expérimentales proviennent (a) de Eder et al. [43], (b) de Waseda [44] et (c) de Blairs et Joasoo [42].

Ce tableau montre que $V_{ol}(r)$ joue un rôle important sur le facteur de structure. Notamment, la grandeur qui semble la plus sensible est la compressibilité $S(0)$, comme on peut s'y attendre. En effet, si le recouvrement entre états d est fort, alors le potentiel répulsif interionique qui en découle compensera d'autant l'énergie qu'il faudra apporter pour

compresser le liquide. Par ailleurs, un recouvrement fort augmente la distance moyenne d'équilibre entre les ions et le taux d'empilement augmente. C'est seulement par cet intermédiaire que la valeur S_{Max} évolue d'un cas à l'autre. Comme cela est pratiqué dans la méthode des liaisons fortes [45], nous pouvons penser qu'il est possible d'ajuster ce terme de recouvrement $V_{01}(r)$ sur la compressibilité et le facteur de structure expérimentaux, afin d'en obtenir ainsi une description simple.

2.3. Discussion des résultats sur le cuivre provenant des autres approches

Nous avons déterminé les facteurs de structure par la méthode du paragraphe 2.1. en considérant cette fois le potentiel OPW de Moriarty, reporté sur la figure 24 puis les deux approches RMP1 et RMP2 proposées par Dagens (figure 25). En ce qui concerne le premier résultat, nous constatons que le $S(q)$ s'écarte d'environ 30% des valeurs expérimentales de $S(0)$ et S_{Max} . L'écart est en effet beaucoup plus grand que dans le cas des métaux simples, par exemple Rb, où les résultats OPW sont en très bon accord avec l'expérience [46].

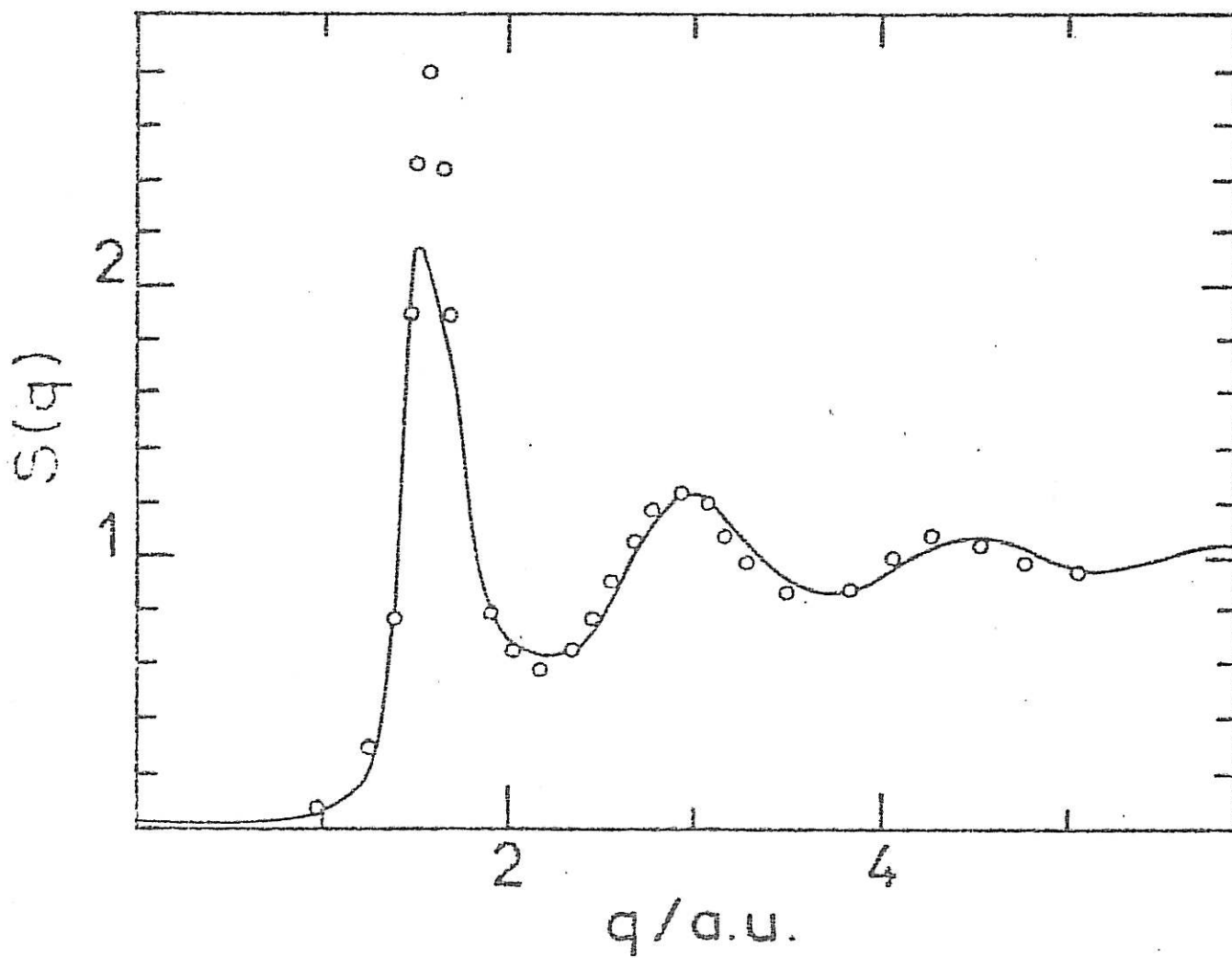
En ce qui concerne le modèle de potentiel résonnant, les résultats provenant de RMP2 sont bien meilleurs que ceux de RMP1, et de plus, l'accord avec l'expérience est du même ordre que par notre approche. Nous attribuons les médiocres

- Figure 24 -

Facteur de structure du cuivre :

— OPW

ooo Eder et al.



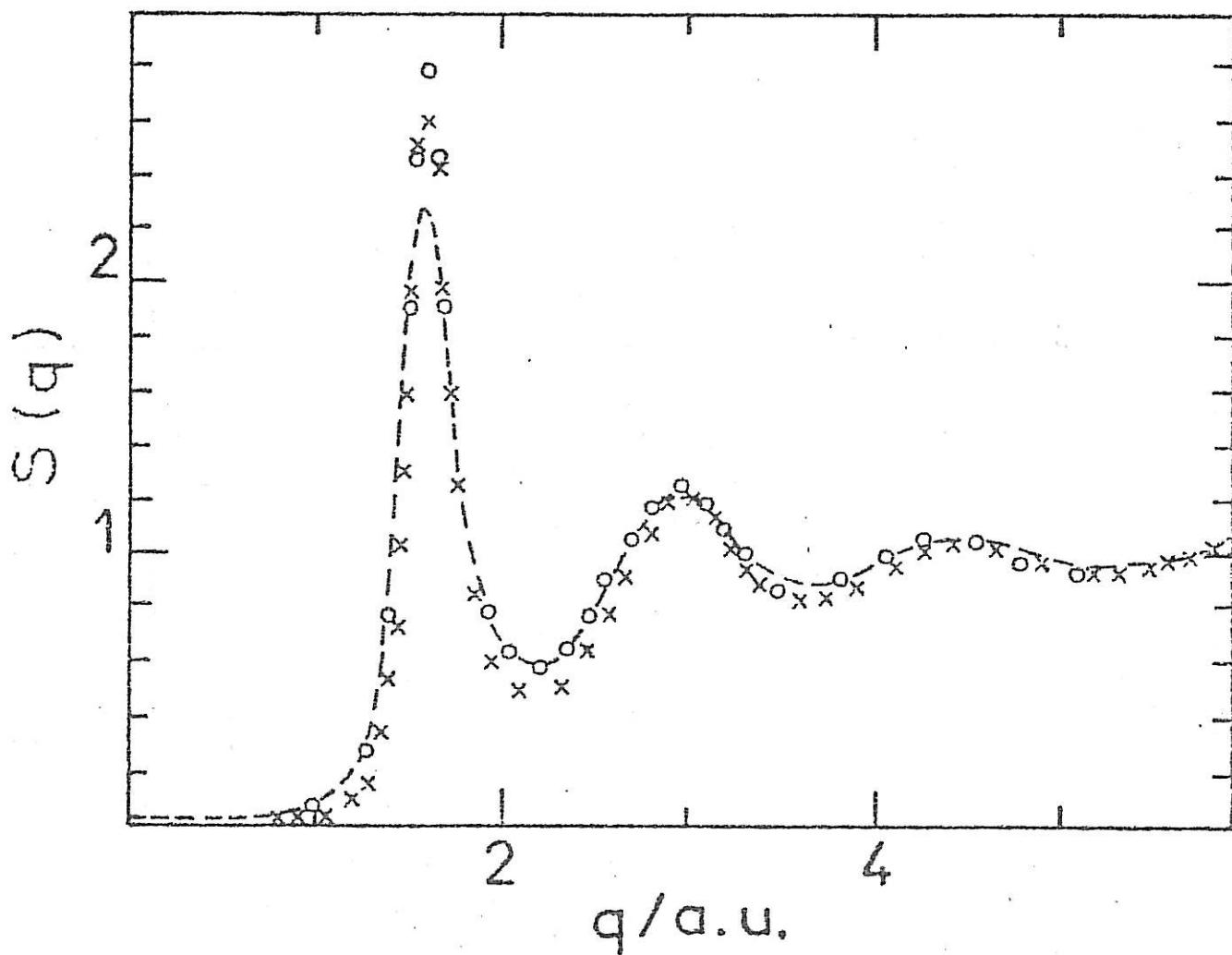
- Figure 25 -

Facteur de structure du cuivre :

ooo Eder et al.

xxx RMP1

--- RMP2



résultats de RMP1 à une valeur trop élevée du taux d'empilement. Hormis RMP1, les trois approches (RMP2, OPW et ce travail) conduisent à des facteurs de structure comparables et dans l'ensemble satisfaisants.

	Théorie	b	μ	$S(0)$	$S(0)^{exp}$	χ_T^{exp}	S_{Max}	S_{Max}^{exp}	
Cuivre $T_f = 1356K$ $\Omega_o = 89.54$	OPW	0.50	0.12	0.0157	0.0214 ^(c)	446.05	2.20	2.81 ^(a)	
	RMP1	0.573	0.32	0.0082			2.85		
	RMP2	0.484	0.12	0.0193			2.37		2.50 ^(b)
	Ce travail	0.462	0.06	0.0241			2.46		
Argent $T_f = 1234K$ $\Omega_o = 130.7$	OPW	0.528	0.14	0.0145	0.0200 ^(c)	668.66	2.65	2.48 ^(b)	
	RMP1	0.594	0.45	0.0067			3.0		
	RMP2	0.548	0.25	0.0096			2.91		
Or $T_f = 1337K$ $\Omega_o = 127.7$	OPW	0.59	0.30	0.0064	0.0128 ^(c)	385.91	3.15	2.54 ^(b)	

Tableau 5 : Comparaison des données relatives aux $S(q)$ suivant les trois approches théoriques (OPW, RMP et ce travail (C)) à l'expérience. (voir légende du tableau 4).

2.4. Cas de l'argent et de l'or

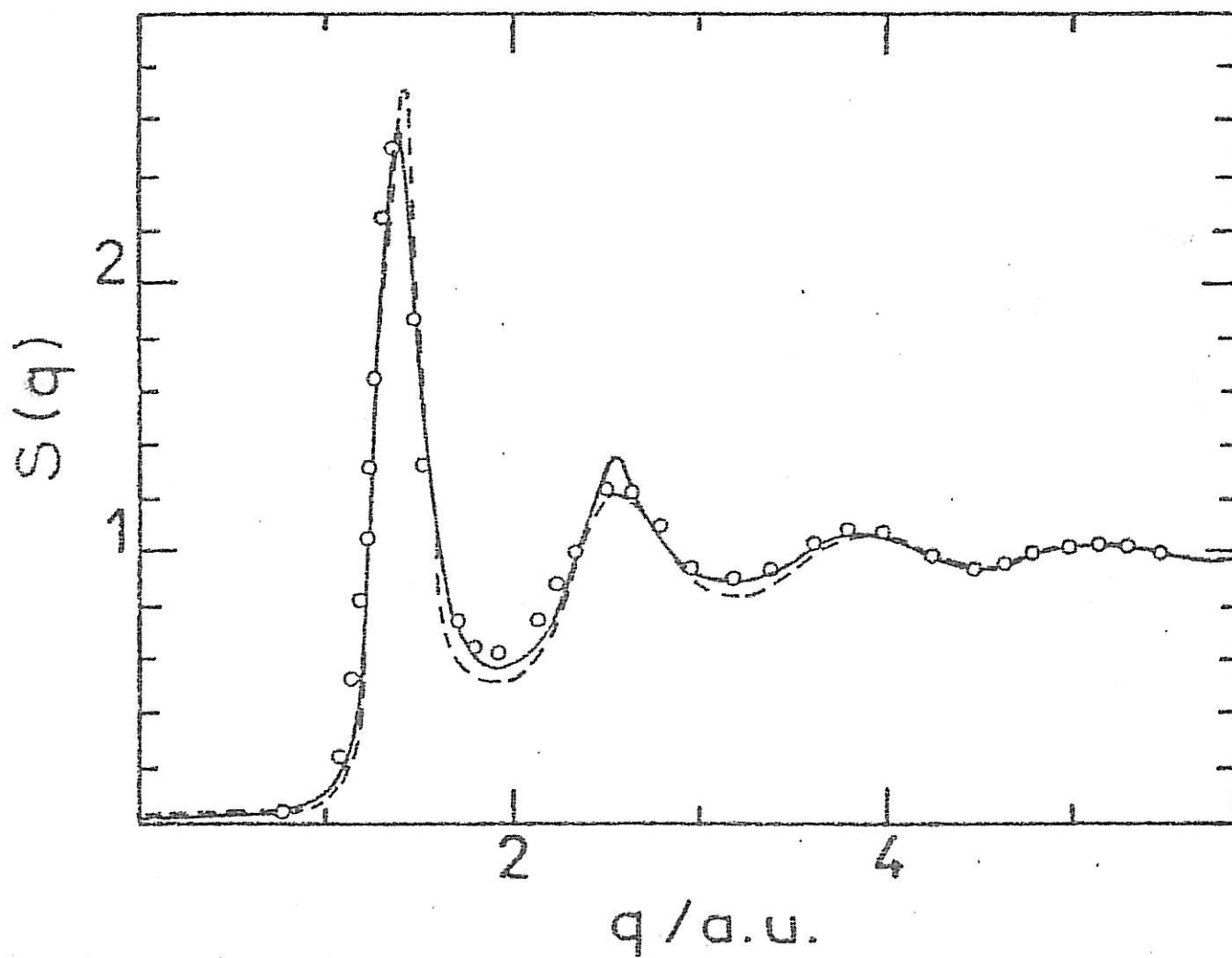
Nous n'avons pas pour l'instant étudié l'argent à partir de notre approche. A titre de perspective, il nous a paru intéressant d'analyser les facteurs de structure que nous pouvons déterminer à partir des modèles OPW et RMP existants. Ainsi, d'après la figure 26 et le tableau 5, il apparaît que les deux méthodes OPW et RMP2 donnent des résultats très acceptables pour la $S(q)$ de l'argent. Néanmoins, à l'inverse de ce qui a été observé pour le cuivre, l'approche OPW donne des résultats quantitativement plus proches des observations expérimentales, notamment en ce qui concerne la compressibilité. De plus, la valeur assez élevée de μ dans le cas de RMP2 entraîne une moins bonne fiabilité de l'ORPA aux grandes valeurs de q . Ce point particulier nécessiterait l'utilisation d'une technique plus puissante. Par ailleurs, les structures des bandes de Cu et Ag [26] montrent que l'énergie moyenne des états d est beaucoup plus éloignée du niveau de Fermi, et donc l'influence de l'hybridation est plus faible pour Ag que pour Cu. Nous pouvons comprendre alors que les écarts entre théorie et expérience dus aux traitements de l'hybridation soient atténués.

Les approches RMP ne conduisent pas à des valeurs réalistes du taux d'empilement η pour le liquide métallique et ne nous permettent pas de calculer un facteur de structure dans ce cas. Nous obtenons en effet des valeurs de η voisines

- Figure 26 -

Facteur de structure de l'argent

ooo Waseda
--- RMP2
— OPW



de 0.7, supérieures ou égales au taux de compacité maximum 0.74. Nous présentons sur la figure 27 le facteur de structure de l'or provenant de l'approche OPW. Le facteur de structure présente un écart assez grand avec l'expérience et notamment la valeur de la compressibilité calculée est deux fois plus faible que la valeur expérimentale. En effet, le taux d'empilement η obtenu est de l'ordre de 0.6, résultat bien éloigné de la valeur standard $\eta = 0.45$. De plus, la valeur élevée de μ laisse un certain doute sur l'application du modèle de sphères molles dans ce cas.

Ce cas est au demeurant très intéressant, car il montre explicitement que le facteur de structure est un test du potentiel effectif et donc de l'approche envisagée pour le calculer. L'approche RMP est dans ce cas incomplète ou inadéquate et les corrections relativistes introduites dans RMP3 n'apparaissent pas suffisantes pour résoudre le cas de l'or.

3. Entropie d'excès au point de fusion et chaleur spécifique

L'entropie d'excès et la chaleur spécifique se calculent respectivement à partir des dérivées première et seconde de l'énergie libre à volume constant. L'entropie d'excès S_E par rapport au gaz parfait s'écrit donc [35] :

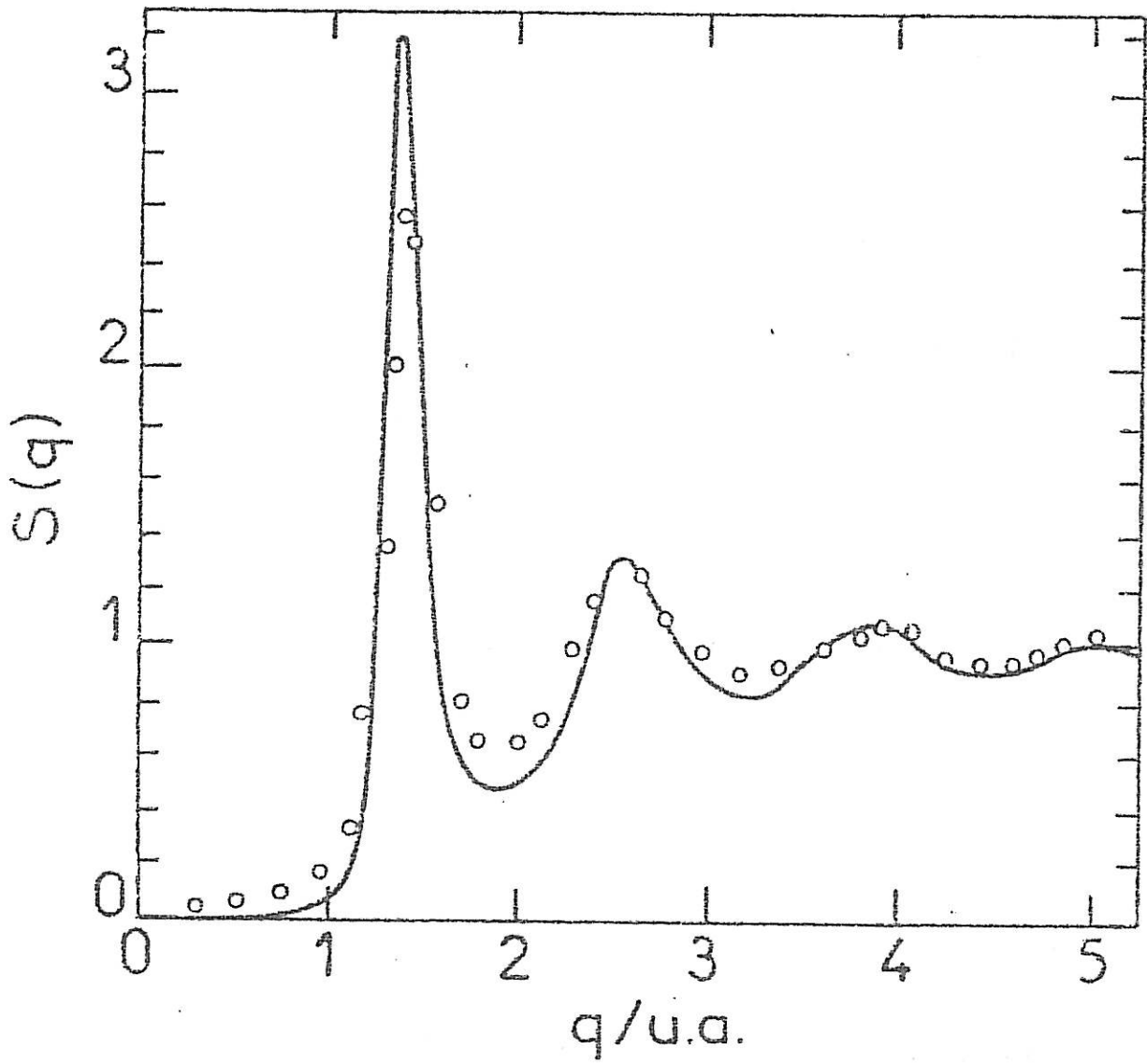
$$\frac{S_E}{Nk_B} = \frac{S_{cc}}{Nk_B} + \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F_V}{T} + \frac{2\pi}{\Omega_0} \int_0^\infty g_{\sigma\sigma}(r) u_a(r) r^2 dr + \frac{\Omega_0 T}{4\pi^2} \int_0^\infty \left(1 - \frac{S_E(q)}{S_N(q)} + \log \left(\frac{S_E(q)}{S_N(q)} \right) \right) q^2 dq \right] \quad (16)$$

- Figure 27 -

Facteur de structure de l'or

ooo Waseda

— OPW



où S_{ee} est l'entropie électronique estimée à l'ordre zéro (électrons libres). F_V désigne l'énergie libre du fluide de sphères dures de référence et les autres quantités sont issues du développement de l'ORPA. Une dérivation supplémentaire par la méthode des différences finies permet d'obtenir C_V .

A partir du tableau 6, nous voyons clairement que l'entropie du cuivre ou de l'argent sont relativement bien décrites à partir des interactions effectives à deux corps. Notons toutefois que les approches théoriques donnant les facteurs de structure le plus en accord avec l'expérience, conduisent toutes à une valeur de l'entropie d'excès inférieure de 10 à 20% à la mesure expérimentale. En ce qui concerne C_V , nous obtenons également des résultats convenables. Comme pour l'étude de la structure, la contribution $V_{01}(r)$ a une part non négligeable dans la détermination de l'entropie (environ 30%) et C_V (environ 15%). Il est important de souligner ici encore que les différences entre théorie et expérience sont du même ordre pour les métaux nobles que pour les métaux simples [47], bien que les traitements de l'hybridation et du recouvrement aient singulièrement compliqué la méthode standard des pseudopotentiels.

		$-S_E/Nk_B$	$-S_E^{exp}/Nk_B$	C_V/Nk_B	C_V^{exp}/Nk_B
Cu	OPW	3.23	3.6	2.7	2.45 (a)
	RMP1	3.85		3.7	
	RMP2	3.33		3.13	
	Ce travail A	2.28		2.2	
	Ce travail B	3.47		3.4	
	Ce travail C	3.14		2.6	
Ag	OPW	3.60	3.85	3.2	3 (b)
	RMP1	3.25		2.3	
	RMP2	3.52		3.36	
Au	OPW	3.83	4.	2.8	3 (b)

Tableau 6 : Entropie d'excès au point de fusion et chaleur spécifique des métaux nobles liquides.

Les valeurs expérimentales de $-S_E/Nk_B$ sont données par Faber [48] et celles de C_V/Nk_B proviennent de (a) Novikov et Mardykin [49] et (b) de Shimoji [50], en accord avec la loi de Dulong et Petit.

4. Conclusion

Le présent chapitre nous a permis de confronter l'approche développée au chapitre trois, aux autres théories et à l'expérience dans le cas du cuivre. Nous constatons que le modèle d'interaction de paires construit à partir de l'approche OPW moyennant quelques ajustements simples sur la structure de bandes permet de décrire convenablement la structure et quelques propriétés du cuivre liquide. Pour ce métal, nous pouvons conclure que les trois approches conviennent équitablement. L'avantage de notre approche se trouve d'abord dans sa simplicité relative, puisqu'elle se ramène à l'ajustement de trois paramètres, et de plus la physique de ce modèle est plus proche du comportement des orbitales dans le métal puisque nous prenons explicitement en compte le recouvrement, à l'opposé du modèle de potentiel résonnant. Par ailleurs, les données expérimentales du facteur de structure offrent un moyen d'établir simplement les paramètres du potentiel $V_{01}(r)$.

L'étude de l'argent à partir des approches OPW et RMP laisse supposer que nous obtiendrons une description satisfaisante de ce métal à partir de notre approche. Néanmoins, le cas de l'or semble plus complexe. Il est vraisemblable qu'il faille dans ce cas entreprendre une nouvelle approche des phénomènes, où les effets relativistes semblent aussi importants que l'hybridation ou le recouvrement entre états d.

C O N C L U S I O N

En présentant une synthèse des principaux résultats de la théorie OPW appliquée aux métaux nobles, nous nous sommes efforcés de mettre en évidence les principaux éléments qui caractérisent ces métaux par rapport aux métaux simples. Cette théorie est récente et elle évolue encore actuellement. Néanmoins, dans ce cadre théorique, nous avons cherché à isoler les difficultés en considérant d'une part les contributions de type métal simple, et d'autre part l'hybridation s-d et le recouvrement entre états d. Notre idée fondamentale a été d'introduire le modèle de potentiel d'Ashcroft en remplacement du traitement OPW de la contribution métal simple de l'interaction ion-électron nue. Le choix de ce modèle s'est révélé satisfaisant et le fait qu'il s'agisse d'un pseudopotentiel local ne semble pas prépondérant puisque les approches locale (RMP1) et non locale (RMP2) de Dagens ne conduisent pas à des résultats notablement différents en ce qui concerne le potentiel effectif interionique et les propriétés du liquide. Nous avons traité rigoureusement l'hybridation s-d et quant au recouvrement, nous avons montré que le choix d'une base d'états d atomiques justifiait une relation comparable à celle pro-

posée antérieurement par Moriarty. Dans cette formulation, nous avons introduit trois paramètres que nous ajustons sur des propriétés électroniques du solide associées à la structure de bande. Nous avons par ailleurs envisagé un traitement local de l'hybridation, et bien qu'au premier ordre du développement en perturbation, le facteur de forme obtenu soit comparable aux résultats du traitement non local, cette approximation s'est révélée nettement insuffisante pour décrire les forces à courte distance et par suite la structure du liquide.

La largeur de la bande interdite au point L de la zone de Brillouin que nous calculons est en bon accord avec les données de la structure de bandes ainsi qu'avec la mesure optique. Ceci constitue un premier test de notre approche. De plus, notre facteur de forme du cuivre est très voisin de celui que Moriarty a calculé sur la base des états d atomiques et ceci est satisfaisant.

Nous avons alors étudié l'influence de différents paramètres sur le potentiel effectif du cuivre. Tandis que l'effet d'une variation de 10% du rayon du modèle r_c ou du volume atomique Ω_0 reste faible, la détermination du potentiel de recouvrement V_{cl} reste prépondérante. Nous considérons que les déterminations de la contribution du métal simple V_{MB} et de l'hybridation V_A sont assez précis et nous proposons dans un prochain travail d'ajuster les paramètres du potentiel de

recouvrement V_{01} sur le facteur de structure expérimental du cuivre liquide et de les tester sur une grandeur telle que l'énergie de cohésion du métal. Pour cela, nous devrons toutefois reprendre l'étude du liquide, où la variation en densité de grandeurs telles que δV ou ϵ_d ne semble pas actuellement effectuée avec une précision suffisante.

Nous avons ensuite comparé le potentiel effectif du cuivre que nous obtenons avec ceux publiés par Moriarty et Dagens, et dans l'ensemble ces résultats sont très voisins. Nous avons testé ces trois approches en calculant le facteur de structure liquide et les grandeurs thermodynamiques dans chaque cas. Les résultats obtenus sont également satisfaisants. Toutefois, cette concordance des résultats ne se reproduit pas dans le cas de l'argent, où des divergences importantes apparaissent entre les approches OPW et RMP, notamment en ce qui concerne le potentiel effectif et la compressibilité isotherme. Nous envisageons de poursuivre ce travail en appliquant notre approche modélisée au cas de l'argent. En ce qui concerne l'or, la méthode OPW conduit seule à un facteur de structure, dont l'accord avec l'expérience reste médiocre. Nous pensons, là aussi, pouvoir appliquer notre méthode, tout en considérant simultanément trois phénomènes, à savoir l'hybridation, le recouvrement entre états d et certains effets relativistes tels que le couplage spin-orbite.

Dans ce travail, nous sommes parvenus à obtenir une

nouvelle description du cuivre, rendant notamment compte des propriétés des ions dans le liquide à partir d'expressions calculées avec des paramètres ajustés sur certaines propriétés électroniques du solide.

Nous disposons à présent d'un formalisme adapté à une description satisfaisante des interactions entre les particules du métal noble. Nous pourrions alors aborder l'étude de la surface métallique en calculant des grandeurs telles que le travail de sortie, et ultérieurement, la contribution du métal à la capacité de double couche à l'interface métal-solution, comme cela a déjà été effectué dans le cas des métaux simples.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. CLEMENTI, C. ROETTI , At. Data Tables 14, 177 (1974).
- [2] L. HODGES, R.E. WATSON, H. EHRENREICH , Phys. Rev. B 5,
3953, (1972).
- [3] W.A. HARRISON , "Solid State Theory", Ed Mc Graw Hill,
New York, (1970).
- [4] W.A. HARRISON , Phys. Rev. 181, 1036 (1969).
- [5] W.A. HARRISON , "Pseudo potential in the theory of metals"
Ed. Benjamin W.A. New York (1966).
- [6] J. FRIEDEL , "Electrons", Ed. J.M. Ziman. Cambridge U. Press.
- [7] F. S. HAM , Solid State Physics, 1 (1955), Ed. H. Ehrenreich,
F. Seitz, D. Turnbull.
- [8] I.V. ABARENKOV, V. HEINE , Philos. Mag. 9, 451 (1964) et
12, 529 (1965).
- [9] A.O.E. ANIMALU , Phys. Rev. B 8, 3542 (1973).
- [10] L. DAGENS , J. Phys. F 6, 1801 (1976).
- [11] L. DAGENS , J. Phys. F 7, 1167 (1977).
- [12] L. DAGENS , Phys. Stat. Sol. (b) 84, 311 (1977)
- [13] J.A. MORIARTY , Phys. Rev. B 1, 1363 (1972).
- [14] " " " 5, 2066 (1972).

- [15] J.A. MORIARTY, Phys. Rev. B 6, 1239 (1972)
- [16] " " 6, 4455 (1972)
- [17] " " 10, 3075 (1974)
- [18] " " 16, 2537 (1977)
- [19] " " 26, 1754 (1982)
- [20] J.C. SLATER, G. KOSTER, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- [21] O.P. KULSHRESHTA, H.C. GUPTA, J.C. UPADHYAYA, Sol. State.
Comm. 17, 291 (1973).
- [22] N.W. ASHCROFT, Phys. Lett. 23, 48 (1966).
- [23] K.S. SINGWI, M.P. TOSI, Sol. State Physics, (19) Ed.
H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull.
- [24] L. HEDIN, B.I. LUNDQVIST, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [25] D.G. PETTIFOR, Phys. Rev. B2, 3031, (1970).
- [26] R. LÄSSER, N.V. SMITH, R.L. HENBOW, Phys. Rev. B24, 1895
(1981).
- [27] G.A. BURDICK, Phys. Rev. 129, 138 (1963).
- [28] A.B. CHEN, B. SEGALL, Phys. Rev. B12, 600 (1975).
- [29] N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN, Solid State Physics.
Ed. Holt, Rinehart, Winston (1976).
- [30] G.P. PELLIS, M. SHIGA, J. Phys. C.2, 1835 (1969).
- [31] B. SEGALL, Phys. Rev. 125, 109 (1962).
- [32] V. HEINE, Phys. Rev. 153, 673 (1967).

- [33] J. MORIARTY, J. Phys. F.5, 873 (1975)
- [34] J.C. UPADHYAYA et L. DAGENS, J. Phys. F.9, 2177 (1979)
- [35] C. REGNAUT, Thèse de doctorat d'état, Paris (1980)
- [36] P. VASHISHTA, K.S. SINGWI, Phys. Rev. B.6, 875 (1972).
- [37] J.C. UPADHYAYA, L. DAGENS, J. Phys. F.12, L137 (1982).
- [38] H.C. ANDERSEN, D. CHANDLER, J.D. WLEKS, J. Chem. Phys. 56,
3812, (1972).
- [39] L. VERLET, J.J. WEIS, Phys. Rev. A.5, 939 (1972).
- [40] E.W. GRUNDKE, D. HENDERSON, Mol. Phys. 24, 269 (1972).
- [41] R.E. JACOBS, H.C. ANDERSEN, Chem. Phys. 10, 73 (1975).
- [42] S. BLAIRS, U. JOASOO, J. INORG. Nuc. Chem. 42, 1555 (1980).
- [43] G.J. EDER, E. ERDPRESSER, B. KUNSCH, H. SLILLER, M. SUDA,
J. Phys. F.10, 183 (1980).
- [44] Y. WASEDA, The structure of non-crystalline materials,
Ed. Mc Graw-Hill, New-York (1980).
- [45] F. DUCASTELLE, J. Physique 31, 1055 (1970).
- [46] F. SUN, R.S. DAY, P.H. CUTLER, Physics Letters 68A, 236
(1978).
- [47] C. REGNAUT, J.P. BADIALI, M. DUPONT, J. Physique colloques
C8 - 603 (1980).
- [48] J.E. FABER, Theory of liquid metals, Cambridge University
Press (1972).

- [49] I.I. NOVIKOV, I.P. MARDYKIN, *Izv. Acad. Nank. SSSR. Met.* 4,
67 (1974).
- [50] M. SHIMIZU, *Liquid metals*, London Acad. Press (1977).
- [51] A.O.E. ANIMALU, *Proc. Roy. Soc.* 294, 376 (1966).

ANNEXES

A 1 METHODE D'INTEGRATION

A1.1. Détermination des intégrales standard

A1.2. Domaines d'intégration et calcul numérique de l'intégrale standard

A1.3. Méthode de Simpson (trapèzes paraboliques).

A1.1. Détermination des intégrales standard

Pour le facteur de forme et pour la caractéristique énergie nombre d'onde (CENO), il est presque toujours nécessaire de calculer des intégrales dont la forme générale est la suivante :

$$L = \frac{1}{2\pi^2} \int_{|k| \geq k_F} \frac{f(k, k', q) d_2k}{\frac{k^2 - k'^2}{2}}, \text{ après avoir intégré sur } \varphi.$$

avec $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, introduisons θ , angle entre \vec{k} et \vec{q} et posons $\omega = \cos \theta$ nous obtenons ainsi :

$$L = -\frac{2}{q} \cdot \frac{1}{2\pi^2} \int_{|k| \geq k_F} k^2 dk \int_{-1}^{+1} \frac{d\omega}{q + 2k\omega} f(k, \omega, q)$$

effectuons alors un second changement de variable : $X = 2k(\omega + q)$

$$L = -\frac{1}{2\pi^2 q} \int_{|k| \geq k_F} k dk \int_{q-2k}^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X} \quad \left(L = -\frac{1}{2\pi^2 q} I \right)$$

A.1.2. Domaines d'intégration et calculs numériques de l'intégrale $I(q)$

Il existe tout d'abord deux types d'intégrales sur k :

- * celles pour $k \in [0, k_F]$
- * celles pour $k \in [k_F, \infty[$

De plus, le traitement différera suivant l'existence des pôles, ceci nous amène à distinguer les régions de l'espace pour lesquelles $q < 2k_F$, $q = 2k_F$ et $q > 2k_F$.

A.1.2.a) $k \leq k_F$

* $q \leq 2k_F$

— ligne de pôles : $q + 2k\omega = 0$

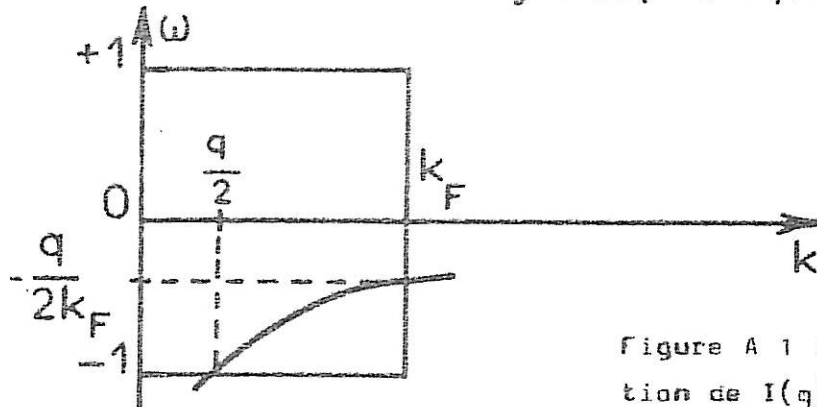
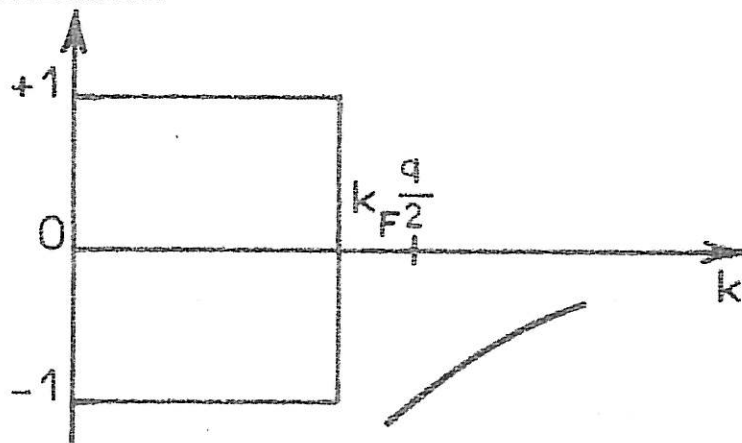


Figure A 1 : Domaine d'intégration de $I(q)$ dans le plan des variables k et ω .

* $q > 2k_F$

pas de pôle



Nous suivons ici une démarche proposée par Animalu [51] pour $k \leq k_F$, et nous l'étendons aux cas des intégrales définies de k_F à l'infini.

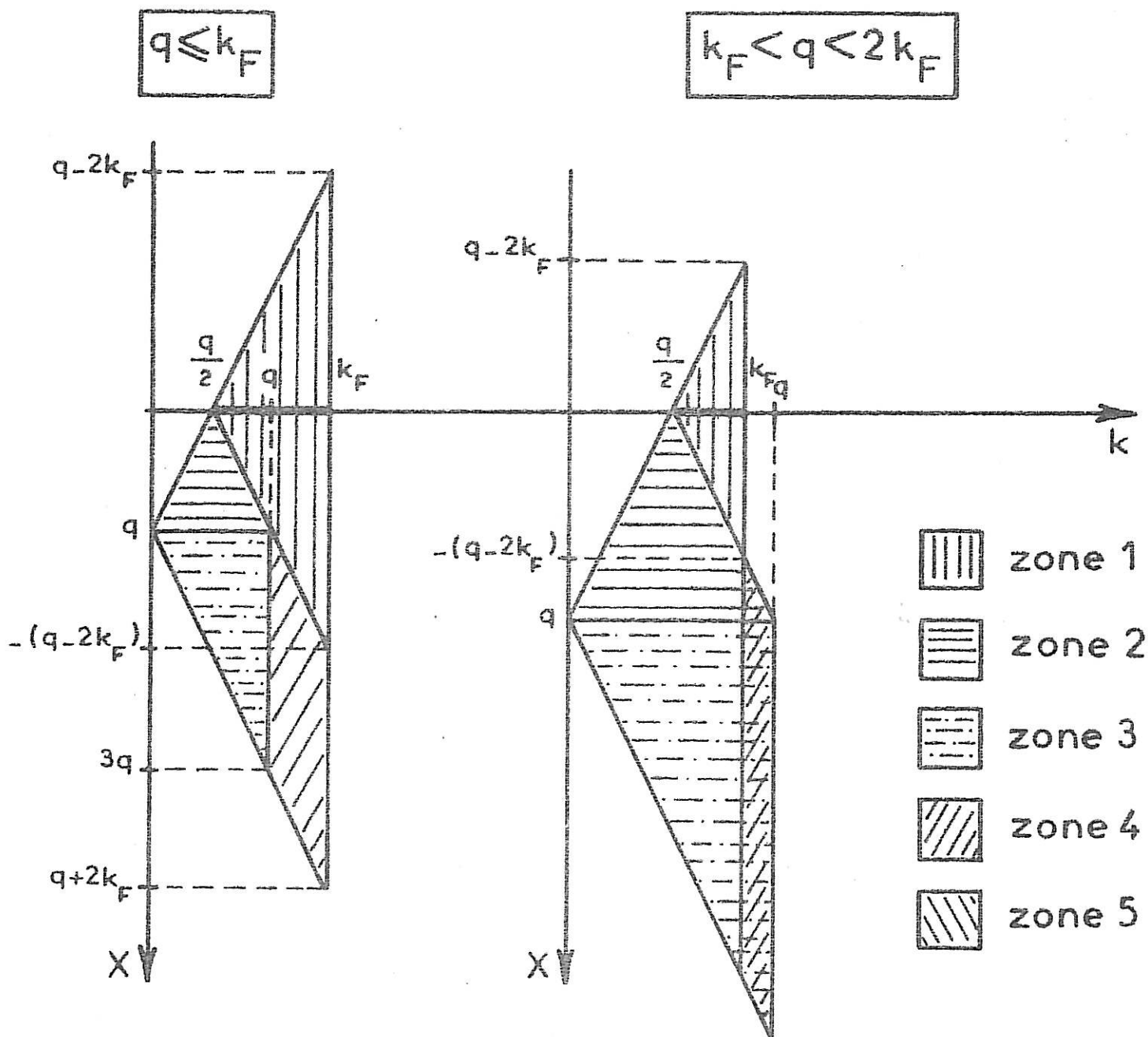


Figure A 2 : domaine d'intégration de $I(q)$ pour $q < 2k_F$ dans le plan (x, k) avec le découpage en 5 zones, d'après [51]. La zone 1 est toujours symétrique par rapport à la droite $x=0$.

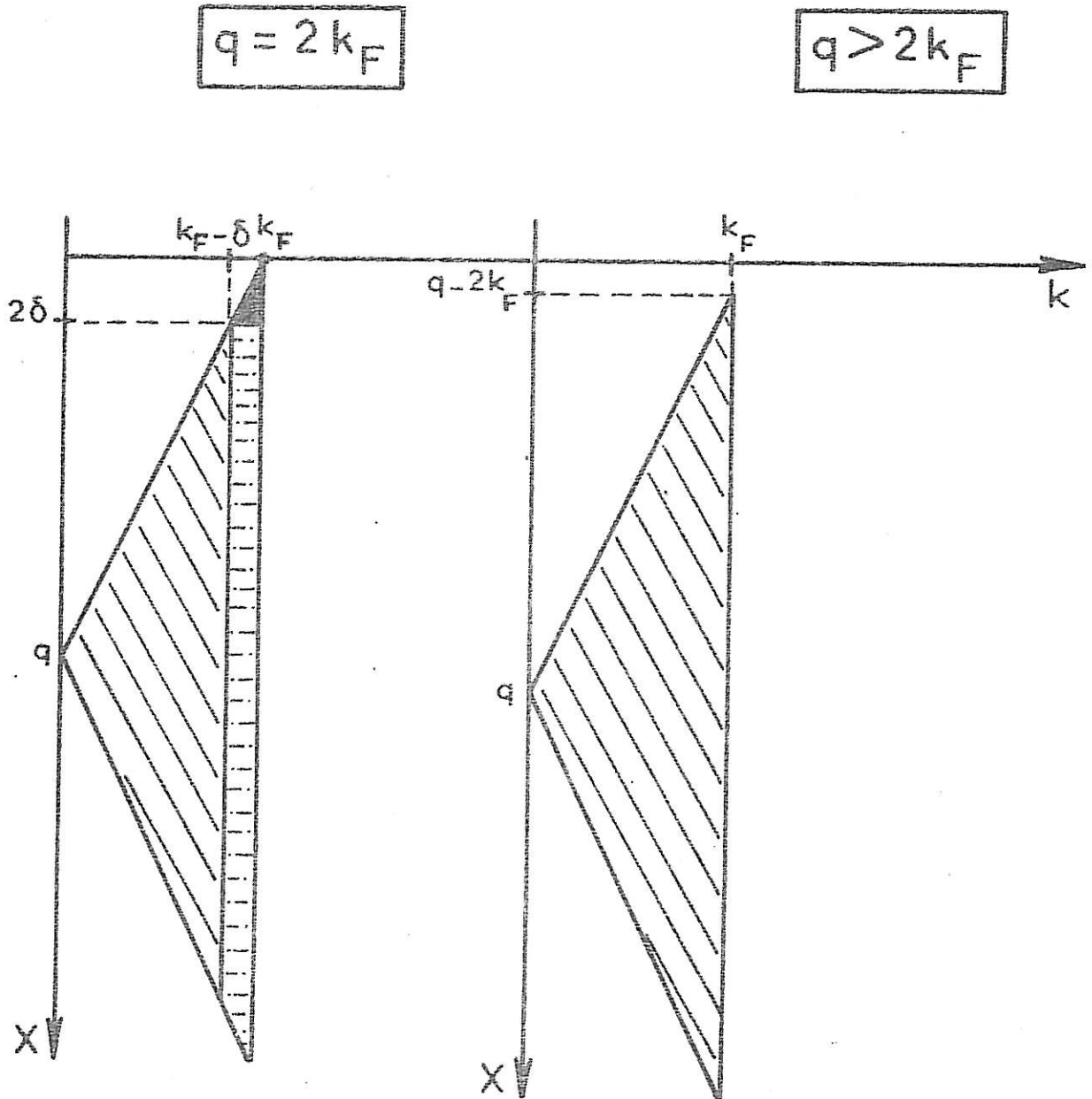


Figure A 3 : Domaine d'intégration de $I(q)$ pour $q \geq 2k_F$ dans le plan (X, k)

Les schémas précédents montrent qu'il existe cinq zones correspondant à cinq traitements différents de l'intégrale.

La zone 1 a été proposée dans le but d'un traitement plus précis du pôle (droite $X = 0$). Les domaines d'intégration sont en général limités par les droites $X = q + 2k$, $X = q - 2k$ et $k = k_p$. Nous détaillons ci-dessous le calcul numérique de l'intégrale dans chaque zone.

L'intégrale $I(q)$ est la somme des contributions de chaque zone.

ZONE 1

$$I_1(q) = \int_{\frac{q}{2}}^{k_p} k dk \int_{q-2k}^{-q-2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X} = \int_{\frac{q}{2}}^{\frac{q}{2} + \delta} k dk \int_{q-2k}^{-q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X} + \int_{\frac{q}{2} + \delta}^{k_p} k dk \int_{q-2k}^{-q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X}$$

Posons : pas sur $q = \Delta$; pas sur $k = \delta$; pas sur $X = \frac{2n}{2n+1} \delta = \delta'_n$

où n est l'indice sur k défini de la manière suivante :

$$k = \frac{q}{2} + \delta \longrightarrow n = 1$$

$$k = \frac{q}{2} + 2\delta \longrightarrow n = 2 \quad \text{etc... (cf Méthode de Simpson, §A1.3.)}$$

Nous supposons toujours $\Delta \gg \delta$, soit, dans la pratique, $\Delta = 10\delta$.

Traitement du pôle en $X = 0$, pour $k \neq \frac{q}{2}$

$$\int_{-x_0}^{x_0} \frac{f(X) dX}{X} = \int_{-x_0}^{-\delta'_n} \frac{f(X) dX}{X} + \int_{\delta'_n}^{x_0} \frac{f(X) dX}{X} + \int_{-\delta'_n}^{\delta'_n} \frac{f(X) dX}{X} \quad \text{avec } x_0 = -(q-2k)$$

= Somme finie + partie principale lorsque $-\delta'_n < X < \delta'_n$.

Effectuons alors un développement limité pour $X \in [-\delta'_n, \delta'_n]$:

$$\int_{-\delta'_n}^{+\delta'_n} \frac{f(X) dX}{X} \approx \int_{-\delta'_n}^{+\delta'_n} dX \left[\frac{f(k, 0, q)}{X} + \frac{X \frac{\partial f}{\partial X}(k, 0, q)}{X} + \frac{X^2 \frac{\partial^2 f}{\partial X^2}(k, 0, q)}{2X} \right] + O(X^3)$$

Le premier et le troisième terme sont nuls car ce sont des fonctions impaires.

Alors :
$$\int_{-\delta_n'}^{\delta_n'} \frac{f(k, X, q) dX}{X} \approx 2\delta_n' \frac{\partial f}{\partial X}(k, 0, q)$$

Le développement de la méthode de Simpson au voisinage du pôle est détaillé au § A.1.3.

Dans le cas où $k \rightarrow \frac{q}{2}$ nous nous plaçons à l'extrémité de la zone 1, -----
 autour du pôle.

$$\Delta I_1 = \int_{\frac{q}{2}}^{\frac{q}{2} + \delta} k dk \int_{q-2k}^{-q-2k} \frac{dX}{X} f(k, X, q)$$

Nous supposons ici que $k_p = (\frac{q}{2} + \delta) \gg \delta \Rightarrow q \ll 2k_p - 4\delta$. Cette condition est satisfaite en prenant $\Delta = 10\delta$.

L'intégration sur X ne se fait que pour $k = \frac{q}{2} + \delta \Rightarrow \delta_1' = \frac{2\delta}{3} = \frac{1}{3}(2k - q)$
 En posant $-x_0 = q - 2k$, nous avons : $\delta_1' = \frac{x_0}{3}$

$$\int_{-x_0}^{x_0} \frac{f(k, X, q)}{X} dX = \frac{x_0}{9} [E_1 + 4E_2 + E_3 + E_5 + 4E_6 + E_7] + \frac{2x_0}{3} f_4'$$

avec $E_i = \frac{f(k, X_i, q)}{X_i}$; $X_1 = -x_0, X_2 = -\frac{2x_0}{3}, X_3 = -\frac{x_0}{3}, X_4 = 0$
 $X_5 = \frac{x_0}{3}, X_6 = \frac{2x_0}{3}, X_7 = x_0$

et $f_4' = \frac{\partial}{\partial X} f(k, 0, q) = \frac{f_5 - f_3}{\frac{2x_0}{3}} = \frac{1}{2} (E_3 + E_5)$

$$\int_{-x_0}^{x_0} dX \frac{f(k, X, q)}{X} = \frac{x_0}{9} [E_1 + 4E_2 + 2E_3 + 4f_4' + 2E_5 + 4E_6 + E_7]$$

$$\Delta I_1 = \int_{\frac{q}{2}}^{\frac{q}{2} + \delta} k \left(\frac{2k - q}{9} \right) [E_1 + 4E_2 + 2E_3 + 4f_4' + 2E_5 + 4E_6 + E_7] dk$$

Il n'y a qu'un pas d'intégration sur k . Utilisons la formule des trapèzes :

$$\int_a^{a+\delta} f(t) dt = \delta \left[\frac{1}{2} (f(a) + f(a+\delta)) \right]$$

$$\begin{aligned} \Delta I_1 = & \frac{\delta}{2} \left\{ \left(\frac{q}{2} + \delta \right) \frac{2\delta}{9} \left[E_1 \left(\frac{q}{2} + \delta, X_1, q \right) + 4E_2 \left(\frac{q}{2} + \delta, X_2, q \right) \right. \right. \\ & + 2E_3 \left(\frac{q}{2} + \delta, X_3, q \right) + 4 \frac{\partial}{\partial X} f \left(\frac{q}{2} + \delta, 0, q \right) \\ & \left. \left. + 2E_5 \left(\frac{q}{2} + \delta, X_5, q \right) + 4E_6 \left(\frac{q}{2} + \delta, X_6, q \right) + E_7 \left(\frac{q}{2} + \delta, X_7, q \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

posons : $\frac{\partial f}{\partial X} \left(\frac{q}{2} + \delta, 0, q \right) = \frac{\partial f}{\partial X} \left(\frac{q}{2}, 0, q \right) + \delta \frac{\partial^2 f}{\partial X \partial k} \left(\frac{q}{2}, 0, q \right)$

et $E_i \left(\frac{q}{2} + \delta, X_i, q \right) = E_i \left(\frac{q}{2}, X_i, q \right) + \delta \frac{\partial E_i}{\partial k} \left(\frac{q}{2}, X_i, q \right)$

Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \Delta I_1 = & \frac{q\delta^2}{18} \left[E_1 \left(\frac{q}{2}, X_1, q \right) + 4E_2 \left(\frac{q}{2}, X_2, q \right) + 2E_3 \left(\frac{q}{2}, X_3, q \right) \right. \\ & \left. + 4 \frac{\partial f}{\partial X} \left(\frac{q}{2}, 0, q \right) + 2E_5 \left(\frac{q}{2}, X_5, q \right) + 4E_6 \left(\frac{q}{2}, X_6, q \right) + E_7 \left(\frac{q}{2}, X_7, q \right) \right] \end{aligned}$$

avec $\frac{\partial f}{\partial X} \left(\frac{q}{2}, 0, q \right) = \frac{f \left(\frac{q}{2}, \frac{2\delta}{3}, q \right) - f \left(\frac{q}{2}, -\frac{2\delta}{3}, q \right)}{\frac{4\delta}{3}}$

ZONE 2

Dans ce cas, il est préférable d'intégrer d'abord sur k , ensuite sur X .

$$I_2(q) = \int_0^q \frac{dX}{X} \int_{\frac{q-X}{2}}^{\frac{q+X}{2}} k dk f(k, X, q)$$

$$I_2(q) = \int_0^\delta \frac{dX}{X} \int_{\frac{q-X}{2}}^{\frac{q+X}{2}} k dk f(k, X, q) + \int_\delta^q \frac{dX}{X} \int_{\frac{q-X}{2}}^{\frac{q+X}{2}} k dk f(k, X, q)$$

dans cette zone, nous avons : pas sur $X = \delta$; il en sera de même dans les zones 3, 4 et 5 ; nous prendrons par contre : pas sur $k = \frac{q}{2}$ pour conserver un nombre entier d'intervalles sur k .

La somme de δ à q se fait par une double intégration par la méthode de Simpson et elle ne contient pas de pôle.

Cas où $X \rightarrow 0$, au voisinage du pôle:

$$\Delta I_2 = \int_0^\delta \frac{dX}{X} \int_{\frac{q-X}{2}}^{\frac{q+X}{2}} k dk f(k, X, q)$$

alors :

$$\int_{\frac{q-X}{2}}^{\frac{q+X}{2}} k dk f(k, X, q) = \frac{(X/2)}{3} (E_1 + 4E_2 + E_3)$$

avec

$$E_1 = \left(\frac{q-X}{2}\right) f\left(\frac{q-X}{2}, X, q\right); E_2 = \frac{q}{2} f\left(\frac{q}{2}, X, q\right); E_3 = \left(\frac{q+X}{2}\right) f\left(\frac{q+X}{2}, X, q\right)$$

or, E_1 , E_2 et E_3 appartenant à une même parabole, nous obtenons :

$$E_1 + E_3 = 2E_2 + O(X^2)$$

D'où :

$$\Delta I_2 = \int_0^\delta \frac{dX}{X} \left[X \frac{q}{2} f\left(\frac{q}{2}, X, q\right) + O(X^3) \right] = \frac{\delta q}{2} f\left(\frac{q}{2}, 0, q\right) + O(\delta^3)$$

ZONE 3

$$I_3(q) = \int_0^q k dk \int_q^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X}$$

pour $q < 2k_F$, il n'y a pas de pôle ; l'intégration se fait par la méthode de Simpson en prenant : pas sur k = pas sur $X = \delta$

pour $q = 2k_F$

$$I_3(q) = \int_{k_F - \delta}^{k_F} k dk \left[\int_0^{2\delta} \frac{dX}{X} f(k, X, 2k_F) + \int_{2\delta}^{q+2k} \frac{dX}{X} f(k, X, 2k_F) \right]$$

Le deuxième terme se calcule de la même manière que pour $q < 2k_F$ tandis que le premier, qui n'appartient pas à proprement parler à la zone 3, se calcule de la manière suivante, en intégrant d'abord sur k , comme dans la zone 2 :

$$\Delta I_3 = \int_0^{2\delta} \frac{dX}{X} \int_{k_F - \frac{X}{2}}^{k_F} k dk f(k, X, 2k_F)$$

il n'y a qu'un seul pas d'intégration sur k : Appliquons la formule des trapèzes

$$\Delta I_3 = \int_0^{2\delta} \frac{dX}{X} \frac{X}{4} \left[k_F f(k_F, X, 2k_F) + \left(k_F - \frac{X}{2}\right) f\left(k_F - \frac{X}{2}, X, 2k_F\right) \right]$$

Or, $\frac{X}{2}$ est petit (il vaut au maximum δ). Prenons le développement :

$$f\left(k_F - \frac{X}{2}, X, 2k_F\right) = f(k_F, X, 2k_F) - \frac{X}{2} \frac{\partial f}{\partial k}(k_F, X, 2k_F) + O(X^2)$$

Alors :

$$\Delta I_3 = \int_0^{2\delta} \frac{dX}{4} \left[2k_F f(k_F, X, 2k_F) - \frac{X}{2} \left[f(k_F, X, 2k_F) + \frac{\partial f}{\partial k}(k_F, X, 2k_F) \right] \right] + O(X^3)$$

$$\Delta I_3 = \frac{\delta}{2} \left[2k_F f(k_F, 0, 2k_F) - \delta \left[f(k_F, 0, 2k_F) + \frac{\partial f}{\partial k}(k_F, 0, 2k_F) \right] \right. \\ \left. + \delta 2k_F \frac{\partial f}{\partial X}(k_F, 0, 2k_F) \right] + O(\delta^3)$$

ZONE 4

$$I_4(q) = \int_q^{k_F} k dk \int_{-q+2k}^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X}$$

Pour $q < k_F$, la contribution $I_4(q)$ est à ajouter aux autres contributions à l'intégrale $I(q)$

Pour $k_F < q < 2k_F$, cette contribution $I_4(q)$ est à soustraire aux autres. Elle ne représente que l'excédent des contributions $I_2(q)$ et $I_3(q)$ (voir schéma)

Il faut remarquer que pour $q = k_F$, cette contribution est nulle. De manière générale, il n'y a pas de pôle dans cette zone. Nous effectuons la double intégration par la méthode de Simpson en prenant :

$$\text{pas sur } k = \text{pas sur } X = \delta$$

ZONE 5

$$I_5(q) = \int_0^t k dk \int_{q-2k}^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X}$$

Le traitement est identique à celui de l'intégrale $I_4(q)$, avec :

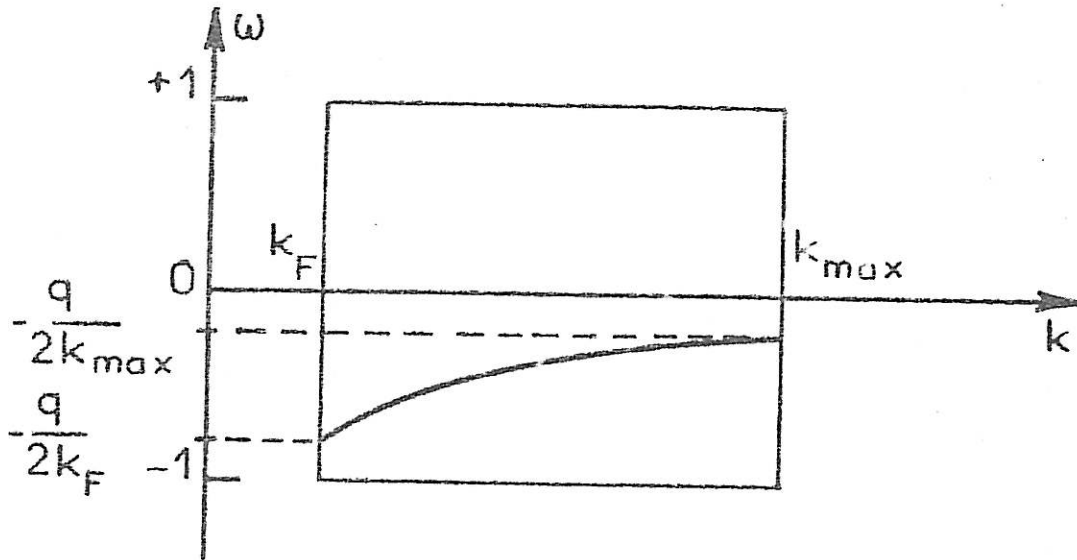
$$* \quad t = k_F \text{ pour } q > 2k_F$$

$$* \quad t = k_F - \delta \text{ pour } q = 2k_F$$

A4.2. b) $k \gg k_F$

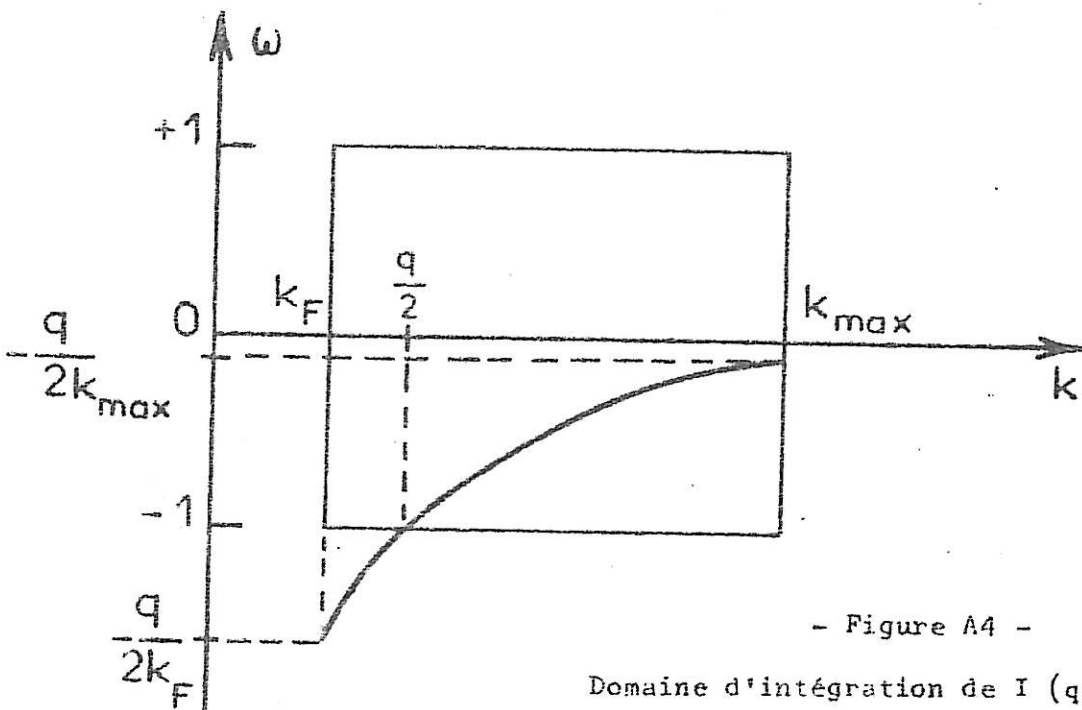
Pour la borne supérieure de ce deuxième type d'intégrales, nous prendrons une valeur $k_{\max} = 4k_F$. En effet les éléments de matrice du type $\langle k | \Delta | d \rangle$ décroissent assez rapidement au delà de $k = k_F$ et deviennent suffisamment petits au voisinage de $4k_F$ - (voir figure 8)

* $q \leq 2k_F$



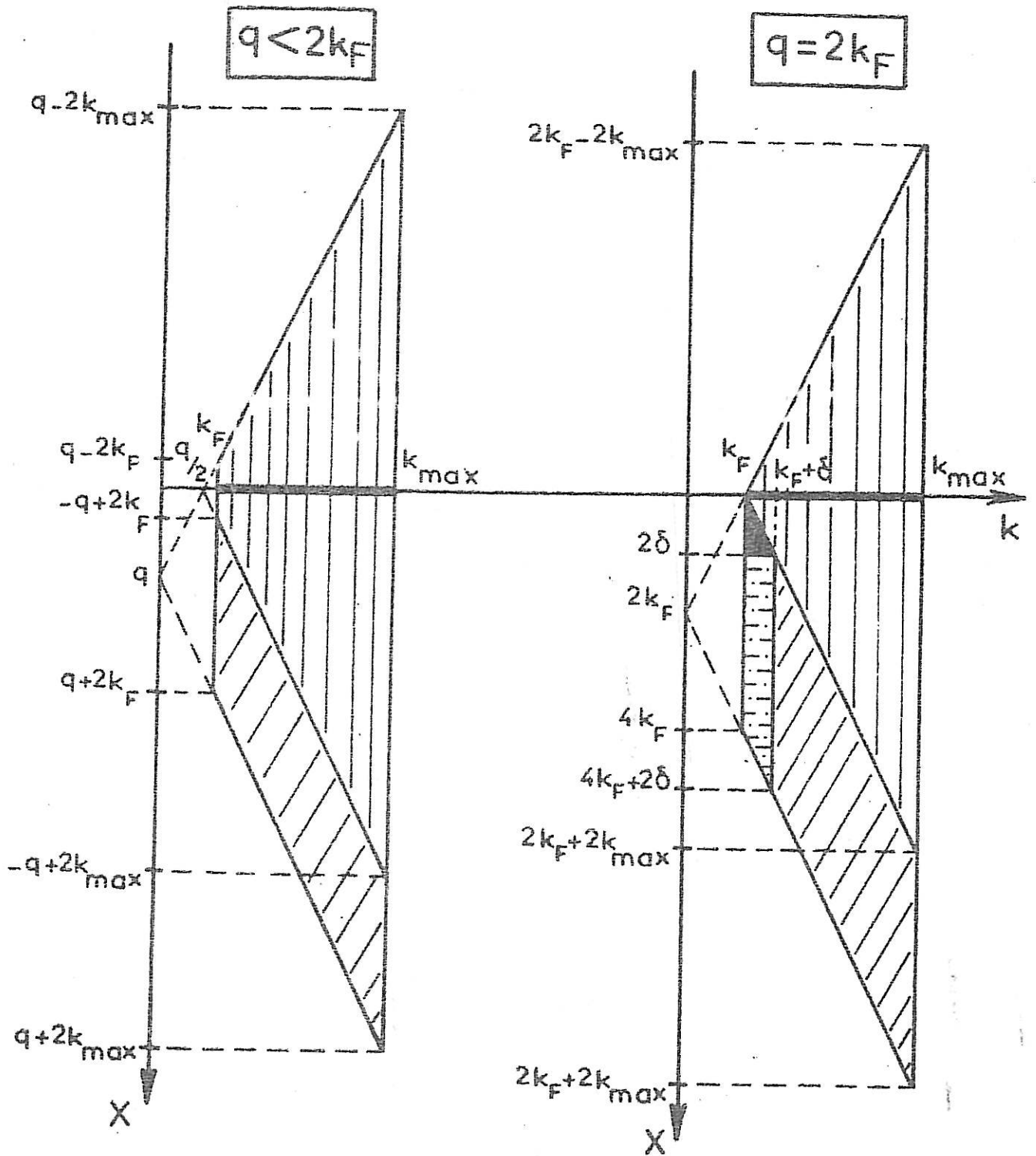
— ligne de pôles : $q + 2k\omega = 0$

* $q > 2k_F$



- Figure A4 -

Domaine d'intégration de $I(q)$, dans le plan des variables k et ω



- Figure A5 -

Domaine d'intégration de $I(q)$ par $q \leq 2k_F$

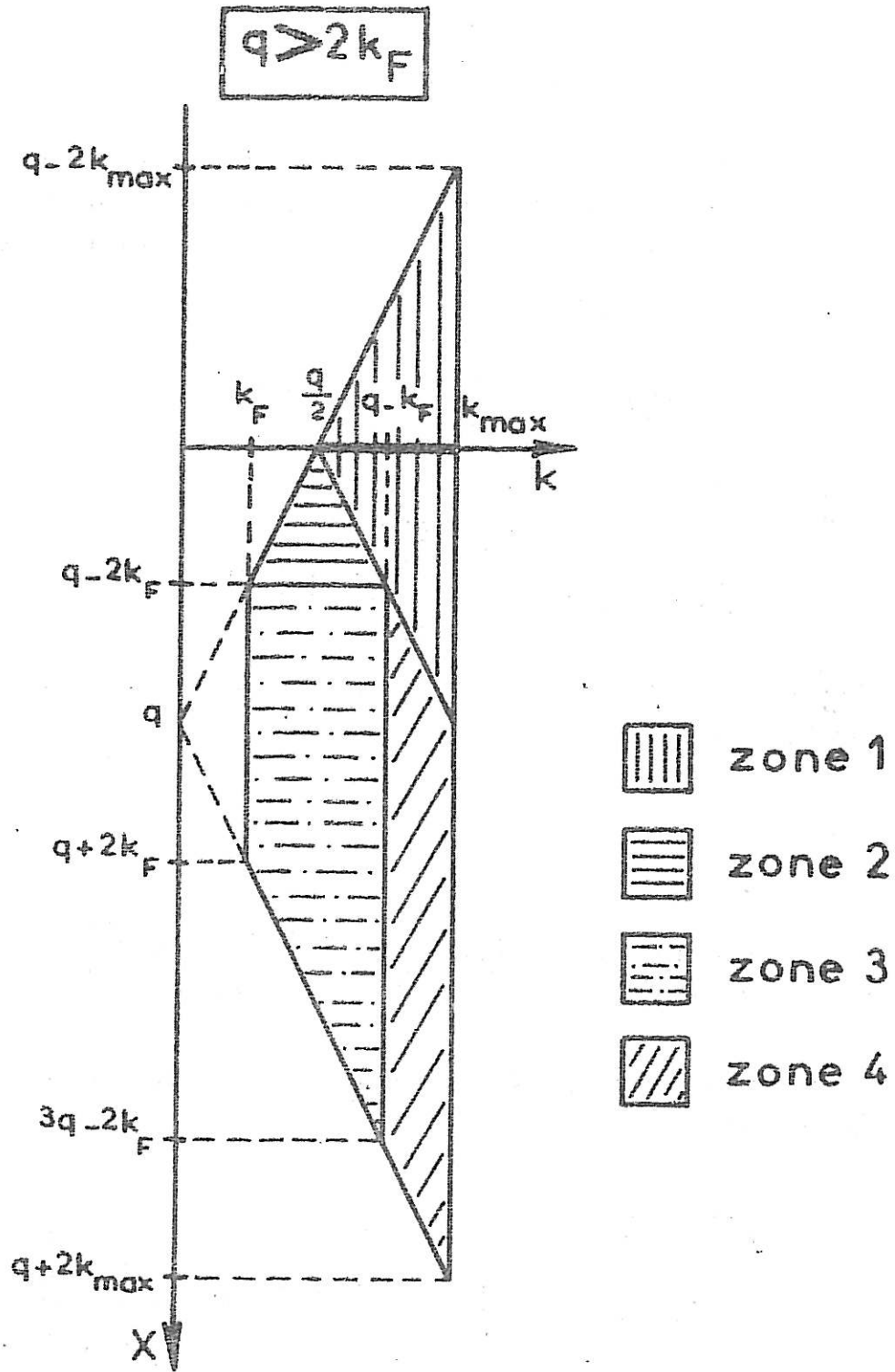


Figure A 6 - Domaines d'intégration de $I(q)$ pour $q > 2k_F$.

Il n'y a que quatre zones dans le domaine d'intégration des intégrales pour $k \gg k_F$.

ZONE 1

Le calcul se fait de la même manière que pour le cas décrit au § A12.a. Remarquons que pour $q < 2k_F$, il n'y a pas de traitement particulier (intégrale ΔI_1), le nombre de pas sur X est toujours suffisant, quelle que soit la valeur de k.

$$I_1(q) = \int_{k_F}^{4k_F} k dk \int_{q-2k}^{-(q-2k)} f(k, X, q) \frac{dX}{X}$$

ZONE 2

$$I_2(q) = \int_0^{q-2k_F} \frac{dX}{X} \int_{\frac{q-X}{2}}^{\frac{q+X}{2}} f(k, X, q) k dk$$

Traitement identique à celui du § A32a. Seule la borne supérieure de X a changé.

ZONE 3

pour $q > 2k_F$: $I_3(q) = \int_{k_F}^{q-k_F} k dk \int_{q-2k_F}^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X}$

Traitement identique à celui du § A12a, avec les bornes sur X et k modifiées.

pour $q = 2k_F$:

$$I_3(q) = \int_{k_F}^{k_F+\delta} k dk \left[\int_0^{2\delta} \frac{dX}{X} f(k, X, 2k_F) + \int_{2\delta}^{q+2k} \frac{dX}{X} f(k, X, 2k_F) \right]$$

Les intégrales sur X sont exactement les mêmes que celles de la zone 3 au § A12a. Seules les bornes sur k ont changé.

Pour l'intégrale ΔI_3 , nous obtenons (quand $q = 2k_F$) :

$$\Delta I_3 = \int_0^{2\delta} \frac{dX}{X} \int_{k_F}^{k_F + \frac{X}{2}} k dk f(k, X, 2k_F)$$

$$\Delta I_3 = \frac{\delta}{2} \left[2k_F f(k_F, 0, 2k_F) + \delta \left[f(k_F, 0, 2k_F) + \frac{\partial f}{\partial k} (k_F, 0, 2k_F) \right] + 2k_F \delta \frac{\partial f}{\partial X} (k_F, 0, 2k_F) \right] + O(\delta^3)$$

ZONE 4

$$I_4(q) = \int_t^{4k_F} k dk \int_{-q+2k}^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X}$$

Le traitement est identique à celui de la Zone 4 du § A12a, avec :

* $t = k_F$ pour $q < 2k_F$

* $t = k_F + \delta$ pour $q = 2k_F$

* $t = q - k_F$ pour $q > 2k_F$

Remarque: En toute rigueur, la valeur de k_{\max} est liée à la valeur maximum de q . La relation est :

$$k_{\max} \gg q_{\max} - k_F$$

Nous avons choisi $k_{\max} = 4k_F$, car en général nous choisissons de calculer ces intégrales pour $q < 5k_F$. Dans certains cas, il s'est avéré nécessaire de poursuivre le calcul jusqu'à $q = 6k_F$; il faut alors prendre $k_{\max} \gg 7k_F$.

Par ailleurs, nous avons utilisé : pas sur $k = \frac{k_F}{40}$ et pas sur $q = \frac{k_F}{40}$

Nous résumons le calcul de l'intégrale $I(q)$ sur le tableau 1

		$k \leq k_F$			$k \geq k_F$		
		$q < 2k_F$	$q = 2k_F$	$q > 2k_F$	$q < 2k_F$	$q = 2k_F$	$q > 2k_F$
		ZONE 1	k_{min}	$q/2$			k_F
	k_{max}	k_F			$4k_F$	$4k_F$	$4k_F$
	X_{min}	$q-2k$			$q-2k$	$q-2k$	$q-2k$
	X_{max}	$-q+2k$			$-q+2k$	$-q+2k$	$-q+2k$
ZONE 2	k_{min}	$(q-X)/2$					$(q-X)/2$
	k_{max}	$(q+X)/2$					$(q+X)/2$
	X_{min}	0					0
	X_{max}	q					$q-2k_F$
ZONE 3	k_{min}	0	$k_F - \delta$			k_F	k_F
	k_{max}	q	k_F			$k_F + \delta$	$q - k_F$
	X_{min}	q	0			0	$q - 2k_F$
	X_{max}	$q+2k$	$q+2k$			$q+2k$	$q+2k$
ZONE 4	k_{min}	q			k_F	$k_F + \delta$	$q - k_F$
	k_{max}	k_F			$4k_F$	$4k_F$	$4k_F$
	X_{min}	$-q+2k$			$-q+2k$	$-q+2k$	$-q+2k$
	X_{max}	$q+2k$			$q+2k$	$q+2k$	$q+2k$
ZONE 5	k_{min}		0	0			
	k_{max}		$k_F - \delta$	k_F			
	X_{min}		$q-2k$	$q-2k$			
	X_{max}		$q+2k$	$q+2k$			

TABEAU 1 : Partition des domaines d'intégration selon les valeurs respectives de k et de q .

A.13. Méthode de Simpson

Il s'agit d'intégrer numériquement une fonction possédant un pôle simple.

A savoir, calculer :

$$\int_a^b \frac{f(x)}{x} dx$$

Découpons l'intervalle $[a, b]$ en $2n$ pas de largeur δ . ($b - a = 2n\delta$).
 Introduisons l'indice i variant de 1 à $2n + 1$. Le domaine d'intégration est choisi de façon à ce que le pôle se trouve au milieu de l'intervalle, pour $i = n + 1$.

1) en l'absence de pôle :

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{\delta}{3} \left[f_1 + f_{2n+1} + 4(f_2 + f_4 + \dots + f_{2n}) + 2(f_3 + f_5 + \dots + f_{2n-1}) \right]$$

avec $f_1 = f(a)$, $f_2 = f(a + \delta)$, ..., $f_{2n+1} = f(b)$ (formule de Simpson)

2) en présence d'un pôle en $x = 0$

Utilisons la formule de Simpson pour les 2 intervalles entourant le pôle :

$$\int_{-a}^a \frac{f(x)}{x} dx = \int_{-a}^{-\delta} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{\delta}^a \frac{f(x)}{x} dx + 2\delta \frac{\partial f(0)}{\partial x}$$

$$\int_{-a}^a \frac{f(x)}{x} dx = \frac{\delta}{3} \left\{ \frac{f_1}{-n\delta} + \frac{f_n}{-\delta} + 4 \left[\frac{f_2}{-(n-1)\delta} + \frac{f_4}{-(n-3)\delta} + \dots + \frac{f_{n-1}}{-2\delta} \right] \right.$$

$$\left. + 2 \left[\frac{f_3}{-(n-2)\delta} + \frac{f_5}{-(n-4)\delta} + \dots + \frac{f_{n-2}}{-3\delta} \right] \right\} + 2\delta \frac{\partial f_{n+1}}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

$$+ \frac{\delta}{3} \left\{ \frac{f_{n+2}}{\delta} + \frac{f_{2n+1}}{n\delta} + 4 \left[\frac{f_{n+3}}{2\delta} + \dots + \frac{f_{2n}}{(n-1)\delta} \right] + 2 \left[\frac{f_{n+4}}{3\delta} + \dots + \frac{f_{2n-1}}{(n-2)\delta} \right] \right\}$$

Ce découpage n'est possible que si n est impair. Nous devons imposer la nouvelle condition : $n = 2p + 1$

Alors $i_{\max} = 2 [2p + 1] + 1, \forall p \in \mathbb{N}$

Cette condition supplémentaire nous impose de modifier le pas sur X pour chaque valeur de k. En prenant : pas sur X = $\frac{2m}{2m+1}$ pas sur k, avec m entier, m étant l'indice sur k, nous avons bien un nombre pair d'intervalles de chaque côté du pôle, et cela pour chaque valeur de k.

Déterminons $\left. \frac{\partial f_{n+1}}{\partial x} \right|_{x=0}$

Prenons la parabole passant par les 3 points f_n, f_{n+1}, f_{n+2}

$i=n \Rightarrow x=-\delta$

$f_n = a\delta^2 - b\delta + c$

$i=n+1 \Rightarrow x=0$

$\frac{\partial f_{n+1}}{\partial x} = f'_{n+1} = b$

$i=n+2 \Rightarrow x=\delta$

$f_{n+2} = a\delta^2 + b\delta + c$

alors $f_{n+2} - f_n = 2b\delta = 2\delta \left. \frac{\partial f_{n+1}}{\partial x} \right|_{x=0}$

$$\int_{-a}^{+a} \frac{f(x)}{x} dx = \frac{\delta}{3} \left\{ \frac{f_1}{-n\delta} + 4 \left[\frac{f_2}{-(n-1)\delta} + \dots + \frac{f_{n-1}}{-2\delta} \right] + 2 \left[\frac{f_3}{-(n-2)\delta} + \dots + \frac{f_{n-2}}{-3\delta} \right] \right.$$

$$\left. + \frac{f_n}{-\delta} + \frac{3}{\delta} (f_{n+2} - f_n) + \frac{f_{n+2}}{\delta} \right.$$

$$\left. + 4 \left[\frac{f_{n+3}}{2\delta} + \dots + \frac{f_{2n}}{(n-1)\delta} \right] + 2 \left[\frac{f_{n+4}}{3\delta} + \dots + \frac{f_{2n-1}}{(n-2)\delta} \right] + \frac{f_{2n+1}}{n\delta} \right\}$$

récrivons la deuxième ligne de l'expression précédente :

$$2 \left[\frac{f_n}{-\delta} + \frac{f_{n+2}}{\delta} \right] + 4 \left[\frac{f_{n+2} - f_n}{2\delta} \right]$$

Alors :

$$\int_{-a}^{+a} \frac{f(x)}{x} dx = \frac{\delta}{3} \left\{ \frac{f_1}{-n\delta} + \frac{f_{2n+1}}{n\delta} + 4 \left[\frac{f_2}{-(n-1)\delta} + \dots + \frac{f_{n-1}}{-2\delta} + f'_{n+1} + \frac{f_{n+3}}{2\delta} + \dots + \frac{f_{2n}}{(n-1)\delta} \right] + 2 \left[\frac{f_3}{-(n-2)\delta} + \dots + \frac{f_{2n-1}}{(n-2)\delta} \right] \right\}$$

A 2 CALCUL DES ELEMENTS DE MATRISE ET DES DIFFERENTS TERMES HYBRIDES
POUR LES TRAITEMENTS LOCAL ET NON LOCAL

A2-1 Calcul d'un élément de matrice $\langle d|X|\vec{k}\rangle$

A2-2 Calcul général d'un produit d'éléments de matrice du genre :

$$I = \sum_d \langle \vec{k}|X|d\rangle \langle d|Y|\vec{k}\rangle$$

A2-3 Calcul analytique des parties radiales des éléments de matrice :

$$\langle d|\delta v|d\rangle; \langle k|\delta v|d\rangle; \langle k|d\rangle \langle k|\Delta|d\rangle$$

A2-4 Calcul des termes du type : $\sum_d \frac{\langle \vec{k}|X|d\rangle \langle d|Y|\vec{k}+\vec{q}\rangle}{(E_d - E_k)}$

dans l'approximation de la sphère de Fermi .

A2-5 Calcul des fonctions $F_2(q)$ et $F_3(q)$ - Calcul des termes du type :

$$\sum_{k \geq k_F} \sum_d \frac{\langle \vec{k}+\vec{q}|X|d\rangle \langle d|Y|\vec{k}\rangle}{(E_d - E_k)(E_k - E_{k+q})}$$

dans l'approximation

de la sphère de Fermi .

A2-6 Calcul du terme $\sum_{k \geq k_F} \sum_d \langle d|e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}|d\rangle \frac{\langle \vec{k}|\Delta|d\rangle \langle d|\Delta|\vec{k}\rangle}{(E_d - E_k)^2}$

A-2-1. Calcul d'un élément de matrice $\langle d | X | k \rangle$

X est un opérateur agissant sur $|d\rangle$; Les fonctions $|d\rangle$ s'écrivent :

$$\langle \vec{r} | d \rangle = \varphi_d(\vec{r}) = R_{n2}(r) Y_2^m(\theta_1, \varphi_1)$$

Une onde plane $|k\rangle$ peut se développer en combinaison linéaire d'ondes sphériques :

$$\langle \vec{r} | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{R}_j)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \sum_l i^l \sqrt{\frac{4\pi(2l+1)}{\Omega}} j_l(kr) Y_l^0(\theta_2, \varphi_2)$$

Les \vec{R}_j sont les positions des ions et les coordonnées angulaires (θ_2, φ_2) sont telles que l'axe \vec{z} est aligné suivant \vec{k} - Les $j_l(kr)$ sont les fonctions de Bessel sphériques d'ordre l et $\Omega = N\Omega_0$, N étant le nombre d'ions comptés dans le volume Ω . L'élément de matrice s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle d | X | k \rangle &= \int_0^\infty d_3r \varphi_d^*(r) X(r) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_j)} \\ &= \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}}{\sqrt{\Omega}} \sum_l i^l \sqrt{\frac{4\pi(2l+1)}{\Omega}} \int_0^\infty d_3r R_{n2}(r) X(r) j_l(kr) Y_2^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_l^0(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned}$$

écrivons alors la transformation pour passer des (θ_1, φ_1) aux (θ_2, φ_2) :

$$Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) = \sum_{m'=-l}^{+l} D_{m',m}^l(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\theta_2, \varphi_2)$$

Dans l'intégrale, seul contribuera le terme associé à $m'=0$. De plus :

$$Y_l^m(\beta=\theta_k, \alpha=\varphi_k) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} D_{0m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$$

Nous aurons alors : $Y_2^m(\theta_1, \varphi_1) = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Y_2^m(\theta_k, \varphi_k) Y_2^0(\theta_2, \varphi_2)$

Ceci nous conduit à :

$$\begin{aligned} \langle d|X|k \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \sum_l i^l 4\pi \left(\frac{2l+1}{5}\right)^{1/2} \int_0^\infty r^2 dr R_{n2}(r) X(r) j_2(kr) Y_2^m(\theta, \varphi) \delta_{l,2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \frac{(-4\pi)}{\sqrt{\Omega_0}} Y_2^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty r^2 dr R_{n2}(r) X(r) j_2(kr) \end{aligned}$$

où l'intégrale sur r est l'intégrale radiale notée $\langle d|X|k \rangle_{\text{rad}}$.

A2-2 Calcul général d'un produit d'éléments de matrice du genre :

$$I = \sum_d \langle \vec{k}|X|d \rangle \langle d|Y|\vec{k}' \rangle$$

nous avons vu que $\langle \vec{k}|X|d \rangle = \frac{-4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} Y_2^m(\theta, \varphi) \langle \vec{k}|X|d \rangle_{\text{rad}} \times \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}$

où $\langle \vec{k}|X|d \rangle_{\text{rad}} = \int_0^\infty j_2(kr) X(r) R_{n2}(r) r^2 dr$

l'élément $\langle \vec{k}|X|d \rangle$ est associé à une direction $\vec{O}u$ de coordonnées (θ, φ) et l'élément $\langle d|Y|\vec{k}' \rangle$ est associé à une direction $\vec{O}u'$ de coordonnées (θ', φ') ; nous appellerons α l'angle entre ces deux directions.

$$I = \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \sum_{m=-l}^{+l} Y_2^m(\theta, \varphi) Y_2^m(\theta', \varphi') \langle \vec{k}|X|d \rangle_{\text{rad}} \langle d|Y|\vec{k}' \rangle_{\text{rad}} \times \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_j}$$

avec le théorème d'addition des harmoniques sphériques, nous obtiendrons

en posant $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$:

$$I = \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) P_l(\cos \alpha) \langle \vec{k}|X|d \rangle_{\text{rad}} \langle d|Y|\vec{k}' \rangle_{\text{rad}} \times \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}$$

et $\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} = S(\vec{q})$ est le facteur de structure du solide;

la somme \sum_d concerne tous les états d du métal, donc se décompose

en $\sum_l \sum_{m_l = -l}^{+l}$; $P_l(\cos \alpha)$ est le polynôme de Legendre de degré l .

Dans notre cas, $l = 2$:

$$I = \frac{4\pi}{\Omega_0} 5 P_2(\cos \alpha) \langle \vec{k} | X | d \rangle_{rad} \langle d | Y | \vec{k} + \vec{q} \rangle_{rad} \times S(\vec{q})$$

On ne tient pas compte ici du spin - En général les termes de ce genre sont inclus dans une somme sur k , qui, lorsqu'on passe à l'intégrale s'écrit :

$$\sum_k \rightarrow \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d_3k$$

le facteur 2 au numérateur est la dégénérescence de spin. Le spin étant pris en compte ici, il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans la somme sur d .

■ effet :

$$\langle \vec{k}, \mu | \Delta | d, \mu' \rangle = \langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \delta_{\mu\mu'}$$

où μ est le moment de spin. L'opérateur Δ est non magnétique.

A-2-3. Calcul analytique des parties radiales des éléments de matrice

$$\langle d | \delta V | d \rangle = \int_0^\infty [R_{ne}(r)]^2 \delta V(r) r^2 dr$$

$$\langle k | d \rangle_{rad} = \int_0^\infty R_{ne}(r) j_e(kr) r^2 dr$$

$$\langle k | \delta V | d \rangle_{rad} = \int_0^\infty R_{ne}(r) j_e(kr) \delta V(r) r^2 dr$$

$$\langle k | \Delta | d \rangle_{rad} = \langle k | \delta V | d \rangle_{rad} - \langle k | d \rangle_{rad} \langle d | \delta V | d \rangle$$

avec $\delta V(r) = \frac{Z}{2r_s^3} r^2 + br + ce$

Il est inutile de déterminer la constante de $\delta V(r)$, car seuls sont utilisés les éléments de matrice $\langle k|d\rangle$ et $\langle k|\Delta|d\rangle$. Avec $\delta V(r) = \delta V_0(r) + \text{cte}$, nous avons :

$$\begin{aligned} \langle k|\Delta|d\rangle &= \langle k|\delta V_0|d\rangle + \langle k|\text{cte}|d\rangle - \langle k|d\rangle [\langle d|\delta V_0|d\rangle + \langle d|\text{cte}|d\rangle] \\ &= \langle k|\delta V_0|d\rangle - \langle k|d\rangle \langle d|\delta V_0|d\rangle + \text{cte} \langle k|d\rangle - \langle k|d\rangle \text{cte} \langle d|d\rangle \\ \text{or } \langle d|d\rangle &= \delta_{dd} \\ \Rightarrow \langle k|\Delta|d\rangle &= \langle k|\delta V_0|d\rangle - \langle k|d\rangle \langle d|\delta V_0|d\rangle. \end{aligned}$$

Nous nous intéressons seulement au cas $l = 2$. La fonction de Bessel sphérique d'ordre 2 s'écrit :

$$j_2(x) = \sin x \left[\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right] - \frac{3 \cos x}{x^2}$$

Dans le cas du cuivre, l'expression analytique de $R_{nl}(r)$ est la suivante.

$$R_{ne}(r) = R_{32}(r) = \sum_{i=1}^5 c_i N_i r^2 e^{-\xi_i r} \text{ avec } N_i = \frac{1}{\sqrt{6!}} (2\xi_i)^{7/2}$$

où les coefficients c_i / ξ_i sont calculés par Clementi et Roetti [1] ils correspondent aux solutions des équations Hartee-Fock de l'atome de Cu. Nous pouvons alors calculer les intégrales radiales suivantes :

$$\langle d|r^2|d\rangle = \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 c_i c_j N_i N_j r^8 e^{-(\xi_i + \xi_j)r} dr = \sum_{i,j} c_i c_j N_i N_j \frac{8!}{(\xi_i + \xi_j)^9}$$

$$\begin{aligned} \langle k|d\rangle_{\text{rad}} &= \sum_{i=1}^5 c_i N_i \int_0^{\infty} r^4 e^{-\xi_i r} \left(\sin kr \left[\frac{3}{k^3 r^3} - \frac{1}{kr} \right] - \frac{3 \cos kr}{k^2 r^2} \right) dr \\ &= 48 \sum_{i=1}^5 c_i N_i \frac{\xi_i k^2}{(\xi_i^2 + k^2)^4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle k|r^2|d\rangle_{\text{rad}} &= \sum_{i=1}^5 c_i N_i \int_0^{\infty} r^6 e^{-\xi_i r} \left[\sin kr \left(\frac{3}{k^3 r^3} - \frac{1}{kr} \right) - \frac{3 \cos kr}{k^2 r^2} \right] dr \\ &= 384 \sum_{i=1}^5 c_i N_i \xi_i k^2 \frac{7(\xi_i^2 - 3k^2)}{(\xi_i^2 + k^2)^6} \end{aligned}$$

$$\langle d|r|d \rangle = \int_0^\infty \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 c_i c_j N_i N_j r^7 e^{-(\epsilon_i + \epsilon_j)r} = \sum_{i,j} c_i c_j N_i N_j \frac{7!}{(\epsilon_i + \epsilon_j)^8}$$

$$\begin{aligned} \langle k|r|d \rangle &= \sum_{i=1}^5 c_i N_i \int_0^\infty r^5 e^{-\epsilon_i r} \left[\sin kr \left(\frac{3}{k^3 r^3} - \frac{1}{kr} \right) - \frac{3 \cos kr}{k^2 r^2} \right] dr \\ &= 48 \sum_{i=1}^5 c_i N_i k^2 \frac{(7\epsilon_i^2 - k^2)}{(\epsilon_i^2 + k^2)^5} \end{aligned}$$

$$\langle k|\Delta|d \rangle = \frac{Z}{2\pi^3} \left[\langle k|r^2|d \rangle - \langle k|d \rangle \langle d|r^2|d \rangle \right] + b \left[\langle k|r|d \rangle - \langle k|d \rangle \langle d|r|d \rangle \right]$$

A-2-4 Calcul des termes du type $\sum_d \frac{\langle \vec{k}|X|d \rangle \langle d|Y|\vec{k}+\vec{q} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_k}$ dans l'approximation

de la sphère de Fermi

Ces termes apparaissent dans l'expression du facteur de forme, quel que soit le traitement choisit (non local ou local) ; Par ailleurs, dans le traitement local, tous les termes du facteur de forme et de la caractéristique énergie-nombre d'onde sont calculés dans le cadre de cette approximation ; ils sont en général précédés d'une somme sur k .

Approximation de la sphère de Fermi :

$$|\vec{k}| = k_F$$

$$|\vec{k}+\vec{q}| = \begin{cases} k_F & \text{si } q \leq 2k_F \\ |\vec{q}| - k_F & \text{si } q > 2k_F \end{cases} ; \vec{k} \text{ et } \vec{q} \text{ sont anti-parallèles}$$

$$\epsilon_k = \epsilon_F$$

$$P_2(\cos \theta) \begin{cases} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 + \frac{3}{8} \left(\frac{q}{k_F} \right)^4 \\ \text{pour } q < 2k_F, \text{ et } \theta \text{ est l'angle entre } \vec{k} \text{ et } \vec{k} + \vec{q} \\ = 1 & \text{pour } q > 2k_F \end{cases}$$

Alors :

$$\sum_d \frac{\langle \vec{k} | X | d \rangle \langle d | Y | \vec{k} + \vec{q} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_k} = \frac{20\pi}{\Omega_0} P_2(\cos \theta) \langle \vec{k} | X | d \rangle_{\text{rad}} \langle d | Y | \vec{k} + \vec{q} \rangle_{\text{rad}} \frac{S(q)}{\epsilon_d - \epsilon_k}$$

$$\left(\text{pour } q \leq 2k_F \right) \left\{ \begin{aligned} &= \frac{20\pi}{\Omega_0} \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 + \frac{3}{8} \left(\frac{q}{k_F} \right)^4 \right] \frac{\langle k_F | X | d \rangle_{\text{rad}} \langle d | Y | k_F \rangle_{\text{rad}} S(q)}{\epsilon_d - \epsilon_F} \end{aligned} \right.$$

$$\left(\text{pour } q > 2k_F \right) \left\{ \begin{aligned} &= \frac{20\pi}{\Omega_0} \frac{\langle k_F | X | d \rangle_{\text{rad}} \langle d | Y | \vec{q} - k_F \rangle_{\text{rad}} S(q)}{\epsilon_d - \epsilon_F} \end{aligned} \right.$$

notation :

$$\sum_d \frac{\langle \vec{k} | X | d \rangle \langle d | Y | \vec{k} + \vec{q} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_k} = S(\vec{q}) \sum_d \frac{\langle \vec{k} | X | d \rangle \langle d | Y | \vec{k} + \vec{q} \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_k}$$

A-2-5 Calcul des fonctions $F_2(q)$ et $F_3(q)$. Calcul des termes du type :

$$\sum_{k \geq k_F} \sum_d \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | X | d \rangle \langle d | Y | \vec{k} \rangle}{(\epsilon_d - \epsilon_k)^n (\epsilon_k - \epsilon_{k+q})}$$

dans l'approximation de la sphère de Fermi

$$1) F_2(q) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{k \geq k_F} \frac{2}{(\epsilon_d - \epsilon_k)(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})} = \frac{1}{2\pi^3} \int_{k_F}^{\infty} \frac{4\pi k^2 dk}{(k_d^2 - k^2)} \int_0^{\pi} \frac{2 d(\cos \theta)}{(q^2 + 2kq \cos \theta)}$$

$$F_2(q) = -\frac{2}{\pi^2 q} \int_{k_F}^{\infty} k dk \frac{1}{(k_d^2 - k^2)} \text{Log} \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right|$$

où

$$k_d^2 = 2\epsilon_d$$

Nous ne pouvons poursuivre plus loin le calcul analytique. $F_2(q)$ est

calculée numériquement suivant la méthode de Simpson (§ A.1-3) sous

la forme suivante : ($X = q + 2k \cos \theta$)

$$F_2(q) = -\frac{1}{2\pi^2 q} \int_{k_F}^{\infty} k dk \int_{q-2k}^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X} \quad \text{avec} \quad f(k, X, q) = \frac{4}{k_d^2 - k^2}$$

2) Suivant la même méthode, nous avons, pour $F_3(q)$:

$$F_3(q) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{k \geq k_F} \frac{2}{(\epsilon_d - \epsilon_k)^2 (\epsilon_k - \epsilon_{k+q})} = \frac{-4}{\pi^2 q} \int_{k_F}^{\infty} \frac{k dk}{(k_d^2 - k^2)^2} \text{Log} \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right|$$

Pour l'intégration numérique, nous poserons :

$$F_3(q) = -\frac{1}{2\pi^2 q} \int_{k_F}^{\infty} k dk \int_{q-2k}^{q+2k} f(k, X, q) \frac{dX}{X} \quad \text{avec} \quad f(k, X, q) = \frac{8}{(k_d^2 - k^2)^2}$$

3) Dans l'approximation locale, la somme sur k de termes du type $F_n(q)$ avec $n=2$ ou 3 ne court que sur le dénominateur.

Nous avons alors le découpage suivant :

$$\sum_{k > k_F} \sum_d \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | X | d \rangle \langle d | Y | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_k)^{n-1} (E_k - E_{k+q})} = \sum_d \langle \vec{k} + \vec{q} | X | d \rangle \langle d | Y | k_F \rangle F_n(q)$$

A-2-6 Calcul du terme :
$$\sum_{k > k_F} \sum_d \langle d | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} | d \rangle \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_k)^2}$$

nous allons calculer ce terme dans le cas local (SF approximation) et dans le cas non local.

Tout d'abord, la notation $\langle d | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} | d \rangle$ est un peu abusive. Nous devons écrire :

$$I_{d,q} = \int_0^{\infty} d_3r \varphi_d^*(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \varphi_d(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \varphi_d(\vec{r}) = \langle \vec{r} | d \rangle$$

$$I_{d,q} = \int_0^{\infty} r^2 dr R_{nd}^2(r) \int_{(\Omega)} d\Omega e^{-iqr \cos\theta} Y_2^m(\theta, \varphi) Y_2^{m*}(\theta, \varphi)$$

A-2-6-a Cas local

$$I_q = \sum_{k > k_F} \sum_d I_{d,q} \frac{\langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \vec{k} \rangle}{(E_d - E_k)^2}$$

$$I_q = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{k_F}^{\infty} \frac{k^2 dk}{(E_d - E_k)^2} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi_k \left| \langle \vec{k} | \Delta | d \rangle \right|^2 \sum_{nd, m=-l}^{+l} \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} Y_2^m(\theta, \varphi) Y_2^{m*}(\theta, \varphi) I_{d,q}$$

L'approximation sur la sphère de Fermi se ramène ici au fait que le terme $|\langle k | \Delta | d \rangle|_{\text{rad}}^2$ sort de l'intégrale sur k et nous prendrons la valeur de ce terme pour $k = k_F$. Cette expression se réécrit :

$$I_q = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} |\langle k_F | \Delta | d \rangle|_{\text{rad}}^2 \sum_{\text{rad } m=-l}^{+l} I_{d,q} \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \int_{k_F}^{\infty} \frac{4k^2 dk}{(k_d^2 - k^2)^2} \int_0^\pi \sin\theta_k d\theta_k \int_0^{2\pi} d\varphi_k Y_2^m(\theta_k, \varphi_k) Y_2^{m*}(\theta_k, \varphi_k)$$

* L'intégrale double sur θ_k et φ_k vaut 1 car les harmoniques sphériques sont orthonormées (remarque : les couples (θ, φ) et (θ_k, φ_k) sont indépendants)

* L'intégrale $\int_{k_F}^{\infty} \frac{4k^2 dk}{(k_d^2 - k^2)^2}$ se calcule analytiquement.

$$\int_{k_F}^{\infty} \frac{4k^2 dk}{(k_d^2 - k^2)^2} = 2 \left[\frac{-k_F}{k_d^2 - k_F^2} - \frac{1}{2k_d} \text{Log} \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right| \right]$$

L'expression I_q se ramène à :

$$I_q = \frac{4\Omega_0}{(2\pi)^3} |\langle k_F | \Delta | d \rangle|_{\text{rad}}^2 \left[\frac{-k_F}{k_d^2 - k_F^2} - \frac{1}{2k_d} \text{Log} \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right| \right] \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \sum_{m=-l}^{+l} I_{d,q}$$

De plus :

$$\sum_{m=-l}^{+l} I_{d,q} = \int_0^\infty r^2 dr R_{nd}^2(r) \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iqr \cos\theta} \sum_{m=-2}^{+2} Y_2^m(\theta, \varphi) Y_2^{m*}(\theta, \varphi)$$

en appliquant ici le théorème d'addition des harmoniques sphériques, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \sum_{m=-l}^{+l} I_{d,q} &= \int_0^\infty r^2 dr R_{nd}^2(r) \int_0^\pi 2\pi \sin\theta d\theta e^{-iqr \cos\theta} \frac{5}{4\pi} \\ &= \frac{5}{q} \int_0^\infty r dr R_{nd}^2(r) \text{sin}qr \end{aligned}$$

Alors :

$$I_q = \frac{40}{\pi} |\langle k_F | \Delta | d \rangle_{rad}|^2 \left[\frac{-k_F}{k_d^2 - k_F^2} - \frac{1}{2k_d} \log \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right| \right] \frac{1}{q} \int_0^\infty r dr R_{nd}^2(r) \sin qr$$

*Calculons l'intégrale $A(q) = \frac{1}{q} \int_0^\infty r dr R_{nd}^2(r) \sin qr$ dans le cas du cuivre :

$$R_{52}(r) = \sum_{i=1}^5 c_i N_i r^2 e^{-\xi_i r}$$

$$A(q) = \frac{1}{q} \sum_{i=1}^5 c_i N_i \int_0^\infty r^5 \sum_j c_j N_j e^{-(\xi_i + \xi_j)r} dr \sin qr$$

$$A(q) = 120 \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 c_i c_j N_i N_j (\xi_i + \xi_j) \left\{ \frac{6}{[(\xi_i + \xi_j)^2 + q^2]^4} - \frac{32(\xi_i + \xi_j)^2 q^2}{[(\xi_i + \xi_j)^2 + q^2]^6} \right\}$$

A-2-6-b Cas non local

$$I_q = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_{k_F}^\infty \frac{k^2 |\langle k | \Delta | d \rangle_{rad}|^2 dk}{(\epsilon_d - \epsilon_k)^2} \int_0^\pi \sin \theta_k d\theta_k \int_0^{2\pi} d\psi_k \sum_{m=-2}^{+2} I_{d,q} \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} Y_2^m(\theta_k, \psi_k) Y_2^{*m}(\theta_k, \psi_k)$$

$$= \frac{4}{\pi} \sum_{m=-2}^{+2} I_{d,q} \int_{k_F}^\infty \frac{4k^2 |\langle k | \Delta | d \rangle_{rad}|^2 dk}{(k_d^2 - k^2)^2} \int_0^\pi \sin \theta_k d\theta_k \int_0^{2\pi} d\psi_k Y_2^m(\theta_k, \psi_k) Y_2^{*m}(\theta_k, \psi_k)$$

pour les mêmes raisons que pour le cas local, cette intégrale se ramène à :

$$I_q = \frac{20}{\pi} \frac{1}{q} \int_0^\infty r dr R_{nd}^2(r) \sin qr \int_{k_F}^\infty \frac{4k^2 |\langle k | \Delta | d \rangle_{rad}|^2 dk}{(k_d^2 - k^2)^2}$$

cette intégrale est calculée numériquement par la méthode de Simpson.

Il faut remarquer ici qu'il n'y a pas de pôle car $k_d^2 < k_F^2$.

A 3 LIMITE EN ZERO DU FACTEUR DE FORME ET DE LA CARACTERISTIQUE

ENERGIE - NOMBRE D'ONDE -

Nous calculons ici les limites en $q = 0$ de ces deux grandeurs dans le cadre de l'approximation locale. Dans le cas non local ces limites ne sont pas analytiques. Nous vérifions simplement que ces grandeurs tendent vers les mêmes limites par le calcul numérique sur ordinateur.

A-3-1 Facteur de forme

Nous prenons la limite, quand $q \rightarrow 0$, de l'expression (17) du chapitre 3.

Nous présentons d'abord le comportement de certains termes au voisinage de $q = 0$:

$$W_{\text{mod}}(q) = - \frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} M(q) \text{ et } \lim_{q \rightarrow 0} M(q) = 1$$

$$F_1(q) \rightarrow - \frac{k_F}{\pi^2} = - \frac{Z}{\Omega_0} \left(\frac{2E_F}{3} \right)^{-1}$$

$$E_H(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} F_1(q) \simeq - \frac{4\pi}{q^2} F_1(q) = \frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \left(\frac{2E_F}{3} \right)^{-1}$$

$$1 - G(q) \rightarrow 1 \text{ donc } E^{xc}(q) \simeq E^H(q)$$

$$\langle d | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | d \rangle \rightarrow 1$$

Nous obtenons alors, en notant $A = \sum_d \langle k_F | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k_F \rangle$:

$$\lim_{q \rightarrow 0} W(q) = - \frac{2E_F}{3} + \frac{\Omega_0 q^2}{4\pi Z} \frac{2E_F}{3} W_2(k_F, 0) + \frac{A \Omega_0}{Z} \frac{2E_F}{3} \left\{ F_2(0) - \frac{1}{\Omega_0} \sum_k \frac{1}{k_F (E_k - E_d)^2} \right\} + \frac{A}{E_F - E_d}$$

$W_2(k_F, 0)$ étant une constante, le deuxième terme de cette expression disparaît.

Par ailleurs, nous avons, avec $k_d = \sqrt{2E_d}$:

$$\frac{1}{\Omega_0} \sum_{k > k_F} \frac{1}{(\epsilon_k - \epsilon_d)^2} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k_F}^{\infty} \frac{4 \cdot 4\pi k^2 dk}{(k_d^2 - k^2)^2} = \frac{2}{\pi^2} \left[\frac{-k_F}{k_d^2 - k_F^2} - \frac{1}{2k_d} \operatorname{Log} \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right| \right]$$

De plus :

$$F_2(q) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{k > k_F} \frac{2}{(\epsilon_d - \epsilon_k)(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})} = -\frac{1}{\pi^2 q} \int_{k_F}^{\infty} \frac{k dk}{(\epsilon_d - \epsilon_k)} \operatorname{Log} \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right|$$

or : $\lim_{q \rightarrow 0} \operatorname{Log} \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right| = \frac{q}{k}$ Donc : $F_2(0) = -\frac{2}{\pi^2} \int_{k_F}^{\infty} \frac{dk}{k_d^2 - k^2}$

$$F_2(0) = -\frac{1}{\pi^2 k_d} \operatorname{Log} \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right|$$

La limite en zéro du facteur de forme local s'écrit donc :

$$\lim_{q \rightarrow 0} W(q) = -\frac{2E_F}{3} + \frac{A\Omega_0}{Z} \frac{2E_F}{3} \left[\frac{2k_F}{\pi^2} \frac{1}{(k_d^2 - k_F^2)} \right] + \frac{2A}{k_F^2 - k_d^2}$$

Compte-tenu de la relation $k_F = \frac{3\pi^2 Z}{2\Omega_0 \varepsilon_F}$, il restera :

$$\underline{W(q=0) = -\frac{2}{3} \varepsilon_F}$$

Par ailleurs, nous avons :

$$Z^* = Z + A \sum_{k > k_F} \frac{1}{(\varepsilon_k - \varepsilon_d)^2}$$

Donc :

$$Z^* = Z + \frac{2A\Omega_0}{\pi^2} \left[-\frac{k_F}{k_d^2 - k_F^2} - \frac{1}{2k_d} \log \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right| \right]$$

A-3-2 Caractéristique énergie-nombre d'onde

Le coefficient de normalisation de $F_N(q)$ est la limite en $q = 0$ de $F(q)$. Avec les notations de A-3-1, celle-ci se réécrit :

$$\lim_{q \rightarrow 0} F(q) = \frac{\Omega_0}{2} \left\{ F_1(0) [W_1(0) + W_2(k_F, 0)]^2 + 2F_2(0) [W_1(0) + W_2(k_F, 0)] \cdot A \right. \\ \left. - A^2 F_3(0) - \frac{4\pi}{q^2} \left[f_{\text{cor}}(0) \right]^2 \right\}$$

$$\text{avec } f_{\text{cor}}(0) = -\frac{k_F}{\pi^2} [W_1(0) + W_2(k_F, 0)] + \frac{A}{\pi^2 k_d} \log \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right|$$

$$W_1(0) + W_2(k_F, 0) = -\frac{2}{3} \varepsilon_F \quad - W_{\text{cor}}(k_F, 0) = -\frac{2}{3} \varepsilon_F - \frac{2A}{k_F^2 - k_d^2}$$

$$\text{d'où : } \left\{ \epsilon_{cr}^{\prime}(0) = \frac{Z}{\Omega_0} \left(\frac{2\epsilon_F}{3} \right)^{-1} \left\{ \frac{2\epsilon_F}{3} + \frac{2A}{k_F^2 - k_d^2} \right\} + \frac{A}{\pi^2 k_d} \text{Log} \left| \frac{k_F - k_d}{k_F + k_d} \right| \right\} = \frac{Z^*}{-\Omega_0}$$

Par ailleurs :

$$F_3(q) = -\frac{1}{\pi^2} \int_{k_F}^{\infty} \frac{k^2 dk}{(\epsilon_d - \epsilon_k)^2} \frac{1}{kq} \text{Log} \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right|$$

donc :

$$F_3(0) = -\frac{4}{\pi^2} \int_{k_F}^{\infty} \frac{dk}{(k_d^2 - k^2)^2} = -\frac{4}{\pi^2} \left[\frac{1}{2k_d^2} \left(\frac{k}{k_d^2 - k^2} + \int \frac{dk}{k_d^2 - k^2} \right) \right]_{k_F}^{\infty}$$

$$F_3(0) = \frac{2k_F}{\pi^2 k_d^2 (k_d^2 - k_F^2)} + \frac{F_2(0)}{k_d^2}$$

Revenons à $\lim_{q \rightarrow 0} F(q)$:

$$\lim_{q \rightarrow 0} F(q) = \frac{\Omega_0}{2} \left\{ -\frac{k_F}{\pi^2} \left[-\frac{Z}{\Omega_0} \frac{\pi^2}{k_F} - \frac{2A}{k_F^2 - k_d^2} \right]^2 + 2AF_2(0) \left[-\frac{Z}{\Omega_0} \frac{\pi^2}{k_F} - \frac{2A}{k_F^2 - k_d^2} \right] - \frac{A}{k_d^2} \left[\frac{2k_F}{\pi^2} \frac{A}{k_d^2 - k_F^2} + 2AF_2(0) \right] - \frac{4\pi}{q^2} \left(\frac{Z^*}{\Omega_0} \right)^2 \right\}$$

Après un développement un peu fastidieux, nous obtenons :

$$\lim_{q \rightarrow 0} F(q) = -\frac{2\pi Z^*{}^2}{\Omega_0 q^2}$$

Les métaux nobles (Cuivre, Argent et Or) sont caractérisés par l'existence d'un couplage entre les électrons de conduction et les électrons d . Dans ce travail, nous avons traité explicitement ce couplage à l'aide de la méthode du pseudo potentiel. Nous avons par ailleurs introduit un modèle pour décrire l'interaction entre un électron de conduction et un ion du métal. Après avoir ajusté les deux paramètres que nous introduisons dans cette approche théorique sur les propriétés de la phase solide (structure de bandes), nous calculons dans le cas du cuivre le potentiel effectif de paires et ensuite le facteur de structure du liquide à l'aide de la méthode de l'approximation de la phase aléatoire optimisée (ORPA), ainsi que les propriétés thermodynamiques qui en découlent. Nous comparons alors nos résultats à ceux obtenus à partir de la méthode OPW et du modèle de potentiel, ainsi qu'à l'expérience. Ceci constitue un test efficace de cette approche qui permet alors d'aborder l'étude de l'interface électrochimique.