



HAL
open science

Contribution à la description théorique de l'interface métal noble / solution électrolytique

Vincent Russier

► **To cite this version:**

Vincent Russier. Contribution à la description théorique de l'interface métal noble / solution électrolytique. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1986. Français. ⟨NNT : 1986PA066094⟩. ⟨tel-04577395⟩

HAL Id: tel-04577395

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04577395v1>

Submitted on 16 May 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 CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :
PHYSIQUE

présentée

par Monsieur Vincent RUSSIER

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la Thèse :

"Contribution à la description théorique de l'interface
métal noble / solution électrolytique"

soutenue le 18 mars 1986

devant le Jury composé de :

Monsieur J.P. HANSEN	Président
Monsieur J.P. BADIALI	Examineur
Monsieur D. LEVESQUE	"
Monsieur M.L. ROSINBERG	"
Monsieur D. SPANJAARD	"
Monsieur P. TURQ	"

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier M. M. FROMENT, Directeur du laboratoire, qui m'a accueilli dans le LP n° 15 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie" où ce travail a été effectué.

J'exprime ma reconnaissance à M. le Professeur J.P. HANSEN qui a accepté d'examiner cette thèse et me fait l'honneur de la présider.

Je suis particulièrement grè à MM. D. SPANJAARD, D. LEVESQUE, Directeurs de Recherche au CNRS ainsi qu'à M. le Professeur P. TURQ d'avoir bien voulu analyser ce travail et accepter d'en être les rapporteurs.

Que M. D. SPANJAARD, ainsi que MM. D. LEVESQUE et J.J WEIS voient ici l'expression de ma gratitude pour les discussions fructueuses au sujet de ce travail.

Je remercie tout particulièrement M. J.P. BADIALI, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a constamment guidé dans ce travail, ainsi que M. ML. ROSINBERG, Chargé de Recherche au CNRS, qui a analysé ce travail dans ses moindres détails. Je dois souligner le plaisir que j'ai eu à travailler avec eux grâce à l'atmosphère cordiale qu'ils ont su créer. J'ai le plaisir de leur exprimer ici toute mon amitié.

Je tiens à remercier M. C. REGNAUT pour sa sympathie à mon égard et son importante collaboration en ce qui concerne les calculs de la structure des métaux nobles.

Je remercie également M. M.E. BOUDH'HIR, pour les discussions intéressantes que nous avons eues ensemble et qui se sont concrétisées par des publications communes.

Je remercie enfin le personnel technique du laboratoire pour son aide efficace lors de la réalisation pratique de ce manuscrit, en particulier MM. R. VAESKEN et S. MAURO ainsi que Mle I. LEFEBVRE.

PREAMBULE

Ces dernières années, l'étude de l'interface métal-solution a connu des progrès significatifs, tant du point de vue expérimental que théorique. En particulier, la mise au point d'électrodes solides de Cuivre et d'Argent aux propriétés cristallographiques bien définies (grâce aux travaux menés par les expérimentateurs du L.E.I. de Bellevue), nous permet de disposer aujourd'hui de résultats expérimentaux fiables sur l'interface métal noble-solution. Toutefois l'étude théorique de ces systèmes n'a encore été que peu abordée.

L'objet de ce travail est une contribution à une telle étude. Cependant, ces systèmes mettent en jeu un grand nombre de phénomènes physiques, et ce travail n'est qu'une première étape, nécessaire, en vue de la description complète de l'interface. En conséquence, il comporte deux parties distinctes: la première est une étude de la solution au voisinage d'une paroi solide, et la seconde porte sur l'interface métal noble-vide. Ces deux parties peuvent être lues indépendamment l'une de l'autre.

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE : SOLUTION ELECTROLYTIQUE FACE A UNE PAROI SOLIDE:
 ADSORPTION ET SOLVATATION

INTRODUCTION	1
I. STRUCTURE D'UN FLUIDE POLAIRE AU VOISINAGE D'UNE SURFACE SOLIDE: OUTILS TECHNIQUES	
I.1 <u>Description du système</u>	7
I.2 <u>Quelques considérations de symétrie: invariants rotationnels</u>	11
I.3 <u>Equation d'Ornstein-Zernike et approximation MSA</u>	12
3.a Phase homogène	14
3.b Au voisinage du mur	17
I.4 <u>Au delà du MSA</u>	19
4.a Approximations LHNC, QHNC et HNC	19
4.b Approximations EXP, LIN et dérivées	19
I.5 <u>Application du développement en "clusters" optimisés au calcul du profil face au mur</u>	23
I.6 <u>Conclusion</u>	27

II. ADSORPTION D'UN FLUIDE POLAIRE SUR UNE SURFACE SOLIDE	28
II.1 <u>Modélisation de l'interface</u>	28
II.2 <u>Choix du potentiel d'adsorption</u>	29
II.3 <u>Calcul du potentiel renormalisé</u>	31
II.4 <u>Calcul du profil des dipôles</u>	38
4.a Approximations MSA et LIN	38
4.b Prise en compte des diagrammes en chaîne linéaires en ϵ_{wd}	43
4.c Prise en compte de la structure orientationnelle en l'absence de potentiel d'adsorption	59
II.5 <u>Théorème de contact et non linéarité</u>	66
II.6 <u>Chute de potentiel à travers l'interface</u>	68
II.7 <u>Conclusion</u>	71
III .ETUDE DE LA SOLVATATION AU VOISINAGE D'UNE SURFACE SOLIDE	73
III.1 <u>Introduction</u>	73
III.2 <u>Quelques résultats théoriques sur la solvation en phase homogène</u>	75
2.a Modélisation de la solution et approximation MSA	75
2.b Approximation QHNC	80

III.3 <u>Détermination du profil ionique au voisinage d'une paroi :</u> <u>système de référence et première correction au MSA</u>	82
3.a Système de référence: mélange de sphères dures de tailles différentes au voisinage d'un mur	82
3.b Développement diagrammatique du profil ionique	84
3.c Fonction de corrélation directe mur-ion	88
III.4 <u>Prise en compte des diagrammes d'ordre supérieur</u>	91
III.5 <u>Forme asymptotique du profil :</u> <u>potentiel de la force moyenne et potentiel image</u>	97
III.6 <u>Résultats numériques et conclusions</u>	99
Annexes 1 et 2	110
Bibliographie de la première partie	146
DEUXIEME PARTIE: PROPRIETES DE SURFACE DES METAUX NOBLES	
INTRODUCTION	129
I. DESCRIPTION DES METAUX SIMPLES ET NOBLES EN PHASE HOMOGENE	131
I.1. <u>Introduction</u>	131
I.2. <u>Métaux simples</u>	133
2.a. Propriétés électroniques	133
2.b. Energie totale et potentiel effectif interionique	137

I.3. <u>Métaux nobles</u>	142
3.a. Généralités	142
3.b. Méthode O.P.W. généralisée	143
I.4. <u>Simplification : modèle de Wills et Harrison</u>	149
4.a. Propriétés électroniques	149
4.b. Potentiel effectif interionique	154
II. JUSTIFICATION ET TEST DU MODELE DE WILLS ET HARRISON POUR LE CUIVRE ET L'ARGENT	160
II.1. <u>Introduction</u>	160
II.2. <u>Interprétation physique de la valence Z_s</u>	161
2.a. Expression de Z_s au premier ordre en pseudo-potentiel et largeur de la bande de conduction	162
2.b. Comparaison entre les valeurs numériques de Z_{oh}^* et de Z_s	166
II.3. <u>Potentiel effectif interionique et facteur de structure du Cuivre et de l'Argent liquides</u>	167
3.a. Passage du potentiel interionique au facteur de structure	167
3.b. Remarque sur les échanges-corrélation	169
3.c. Comparaison du modèle de Wills et Harrison avec la théorie O.P.W. paramétrisée	169

III. APPLICATION DU MODELE DE WILLS ET HARRISON AU CALCUL DES PROPRIETES DE SURFACE DU CUIVRE ET DE L'ARGENT SOLIDES	178
III.1. <u>Introduction</u>	178
III.2. <u>Traitement des électrons de conduction : formalisme de la fonctionnelle de la densité, énergie de surface et travail de sortie</u>	179
2.a. Généralités	179
2.b. Traitement simplifié : paramétrisation du profil électronique	186
2.c. Le cas du Jellium	188
2.d. Introduction du pseudo-potentiel	195
III.3. <u>Description de la surface des métaux nobles</u>	200
3.a. Description de la bande d	200
3.b. Electrons de conduction et couplage s/d	204
3.c. Travail de sortie et énergie de surface	206
3.d. Position du plan image effectif	210
III.4 <u>Conclusion</u>	213
Annexe	215
CONCLUSION GENERALE	219
Bibliographie de la deuxième partie	222

PREMIERE PARTIE

SOLUTION ELECTROLYTIQUE FACE A UNE PAROI SOLIDE:

ADSORPTION ET SOLVATATION

GLOSSAIRE

U_{ij} : Potentiel d'interaction entre les particules i et j

U_{ij}^o : Partie sphère dure du potentiel U_{ij}

ϕ_{ij} : Perturbation du potentiel direct (en unité kT)

\mathcal{E}_{ij} : Potentiel renormalisé entre les particules i et j

P : Pression

β : Facteur de Boltzmann

μ : Moment dipolaire de la molécule

μ^* : Moment dipolaire réduit

q^* : Charge réduite

γ : Paramètre de couplage ion-dipôle

\mathcal{E} : Constante diélectrique

\mathcal{E}^{MSA} : Constante diélectrique dans l'approximation MSA

\mathcal{E}_1 : Constante diélectrique locale dans la première couche moléculaire

σ_i : Diamètre de la particule i

ρ_i : Densité numérique de la particule i

η : Fraction d'empilement

h_{ij} : Fonction de corrélation totale des particules i et j

c_{ij} : Fonction de corrélation directe des particules i et j

g_{ij} : Fonction de distribution de paires des particules i et j

ξ_{wi} : Profil de densité normalisé de la particule i au voisinage de la paroi

Q(r) : Fonction de Baxter des sphères dures

$\mathcal{P}(z)$: Potentiel électrostatique moyen

$g_s(\text{dip})$: Chute de potentiel créée par la polarisation du solvant

W : Potentiel de la force moyenne mur-ion

W^o : Potentiel de la force moyenne mur-sphère dure

W_{im} : Potentiel image classique mur-ion

INTRODUCTION

Dans la description traditionnelle de l'interface métal-électrolyte on admet généralement depuis les travaux de Grahame [1] qu'il faut traiter séparément la couche de solution au contact immédiat de l'électrode appelée couche interne ou couche compacte et les régions plus éloignées qui forment la couche diffuse. La principale justification de cette séparation spatiale est d'ordre expérimental et provient du fait que la capacité différentielle de nombreuses interfaces est bien décrite par la combinaison de 2 capacités en série, l'une attribuée à la couche interne dépendant de la charge de l'électrode mais non de la concentration en ions, et l'autre attribuée à la couche diffuse donnée par l'expression de Gouy [2] et Chapman [3]. Les écarts observés par rapport à l'hypothèse de Grahame sont attribués le plus souvent à la présence d'ions spécifiquement adsorbés à la surface de l'électrode [1,4,5].

La plupart des modèles moléculaires de la double couche attribuent donc un rôle primordial au comportement des molécules de solvant au voisinage immédiat de l'électrode, puisque le solvant forme la part essentielle de la couche interne en l'absence d'adsorption spécifique. Il s'agit le plus souvent d'une monocouche dont les propriétés diélectriques fortement non linéaires sont décrites par des modèles dérivés de celui de Watts-Tobin [6], dans lequel les molécules ne peuvent prendre qu'un nombre très limité d'orientations dans la couche. Dans le cas des solutions aqueuses, l'introduction d'agrégats dont le moment dipolaire diffère de celui des molécules isolées [7,8] permet d'obtenir un bon ajustement de la théorie sur les courbes de capacité de couche interne déduites de l'expérience.

Ces modèles que nous appellerons "modèles classiques" décrivent de manière satisfaisante un vaste ensemble de résultats expérimentaux [7-12] et contiennent sans doute une part de vérité quant à la nature des phénomènes physiques intervenant au niveau microscopique. Il reste toutefois de nombreux points discutables, tant au niveau de la modélisation de l'interface qu'au niveau des approximations utilisées dans le traitement mathématique.

Le premier point, que nous ne développerons pas ici mais qui justifie

la présence dans ce travail d'une seconde partie consacrée au métal, concerne la modélisation de la surface de l'électrode. La considérer seulement comme un plan chargé impénétrable est sans doute une approximation raisonnable pour décrire le comportement de la solution électrolytique mais revient à négliger totalement la réponse du métal aux variations de potentiel électrique. Les travaux théoriques de ces dernières années [13-15] et surtout ceux menés au laboratoire [16-18] ces dernières années ont montré sans équivoque qu'il y avait une contribution directe du métal à la capacité différentielle de la couche interne.

Le deuxième point concerne le traitement de la couche de solvant au voisinage immédiat de l'électrode. Remarquons tout d'abord, pour le regretter, que nous n'avons pas pour l'instant d'accès expérimental direct à la structure des premières couches adsorbées, comme c'est le cas pour l'interface solide-vide. Il semble de toute manière peu raisonnable de traiter la première couche comme une phase indépendante, découplée des autres molécules de la solution. Cette remarque est valable aussi bien pour le cas d'un solvant associé comme l'eau, où la liaison hydrogène doit jouer un rôle fondamental dans la détermination de la structure superficielle [19], que dans le cas de solvants aprotiques et non associés, comme nous le verrons dans la suite de ce travail. On pourrait objecter que les effets de couplage sont pris en compte, au moins de façon indirecte, par l'intermédiaire de paramètres ajustables [7-12], mais il s'agit là plus d'un défaut que d'une qualité de ces modèles.

En effet, la troisième critique sérieuse que l'on peut faire aux modèles classiques est de n'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux que grâce à l'utilisation d'un grand nombre de paramètres ajustables dont la signification physique est parfois obscure. C'est ainsi que pour obtenir une valeur correcte de la capacité différentielle, on attribue couramment à la monocouche d'eau adsorbée une constante diélectrique effective $\epsilon_{\text{eff}} \sim 6$

beaucoup plus faible que celle de la phase homogène $\epsilon = 78$, mais néanmoins trop élevée pour être attribuée à la seule polarisabilité moléculaire [18]. On obtient alors également des valeurs raisonnables pour la chute de potentiel, ne dépassant pas quelques centaines de mV [8]. Le problème de fond est qu'il n'est pas justifié d'attribuer une propriété macroscopique telle que ϵ à une couche dont les dimensions sont d'ordre moléculaire.

Ces dernières années, la description de la double couche a été largement renouvelée par l'introduction de méthodes puissantes de mécanique statistique issues de la théorie des liquides. Cela a permis de jeter un éclairage nouveau sur les hypothèses qui sont à la base des modèles classiques. Le modèle le plus utilisé pour décrire la solution est le modèle primitif dans lequel le solvant est remplacé par un continuum de constante diélectrique ϵ et les ions sont décrits par des sphères dures chargées. L'électrode est modélisée par un plan impénétrable uniformément chargé. La résolution d'équations intégrales, équation de Poisson-Boltzmann modifiée [21,22], approximations MSA ("Mean Spherical Approximation") [23,24] ou HNC ("Hypernetted Chain Approximation") [25-28] ainsi que la simulation sur ordinateur [29] ont permis essentiellement de tester la théorie de Gouy-Chapman, revue par Stern [30] (voir Carnie et Torrie [31] et Carnie [32] pour des revues récentes). De manière assez surprenante, celle-ci se révèle beaucoup plus satisfaisante que ne le laissaient supposer les approximations drastiques qui la fondent, du moins si l'on écarte le cas des ions fortement chargés. On constate aussi que les forces images métalliques ou la dissymétrie de taille entre anions et cations n'ont qu'un effet limité sur la chute de potentiel dans l'interface, au plus quelques dizaines de mV [33].

Un traitement beaucoup plus réaliste du solvant a été introduit plus récemment et permet d'étudier la structure de la couche interne. Il consiste à décrire les molécules par des sphères dures portant en leur centre un dipôle ponctuel. Ce modèle, dit "civilisé" [34] est à l'évidence encore trop simpliste pour décrire avec précision la structure ou la thermodynamique d'une solution réelle. Il conviendrait en particulier d'introduire des interactions anisotropes à courte portée ou des forces multipolaires d'ordre plus élevé dont l'effet est, semble-t-il, de tempérer les corrélations d'origine strictement dipolaire [35]. De même, il paraît important de tenir compte de la polarisabilité des molécules [36]. Cela signifie qu'il faut écarter de notre champ d'étude un solvant tel que l'eau ou les liquides très associés, et donc se limiter au cas de solvants aprotiques tels que l'acétone, le diméthyl-formamide ou le diméthylsulfoxyde. Pour étudier des solutions électrolytiques dans de tels solvants on peut alors considérer que le modèle d'un mélange de sphères dures chargées ou dipolaires est une première étape raisonnable et de toute façon nécessaire. C'est ce modèle que nous adopterons dans ce travail.

Dans la littérature récente, le liquide de sphères dures dipolaires au voisinage d'un plan chargé a été étudié d'un point de vue théorique dans le cadre des approximations LHNC [37] ou MSA [38], et le mélange ions-dipôles seulement dans l'approximation MSA [39,40]. Les résultats obtenus présentent beaucoup d'intérêt car ils montrent que, au moins pour ce modèle simple, il n'est pas possible de distinguer au niveau microscopique une couche interne et une couche diffuse : les molécules de solvant sont orientées par la charge de l'électrode sur toute l'étendue de la double couche, c'est à dire sur une distance de plusieurs diamètres moléculaires, et en conséquence le profil de polarisation et le potentiel électrostatique moyen ont un caractère oscillatoire très prononcé. Néanmoins, de manière assez surprenante, la capacité totale de l'interface peut être représentée comme la mise en série de 2 capacités, dont l'une est indépendante de la concentration ionique, comme dans le schéma proposé par Grahame en accord avec les résultats expérimentaux. Remarquons toutefois que dans ce modèle rien n'interdit aux ions d'entrer en contact direct avec l'électrode. Il ressort donc de ces travaux une image de la double couche bien différente au niveau microscopique de ce que nous proposaient les modèles classiques.

Les approximations LHNC ou MSA appliquées au fluide de dipôles ou au mélange ions-dipôles présentent cependant des défauts assez graves qui peuvent jeter un doute sur les conclusions précédentes et nous obligent à accueillir avec beaucoup de prudence les accords quantitatifs avec l'expérience observés par certains auteurs [41]. Ces défauts sont particulièrement évidents en l'absence de champ électrique (mur neutre). Tout d'abord, en ce qui concerne les dipôles, le profil de densité au voisinage du mur est identique à un profil de sphères dures. Cela veut dire que non seulement la présence du mur n'induit aucune structure orientationnelle dans le fluide (toutes les orientations des dipôles ont une probabilité équivalente), mais également que le profil isotrope (c'est à dire moyenné sur toutes les orientations) ne dépend pas du moment dipolaire. Dans le cas du mélange ion-dipôle, les 2 profils sont ceux des sphères dures et il n'y a donc aucun effet dû à la solvatation des ions ou à son éventuelle modification en surface. Pour remédier à ces défauts, il convient d'aller "au delà" du MSA. Le développement diagrammatique proposé par Badiali et Boudh'Hir [42,43] qui applique aux surfaces la méthode des "clusters" optimisés de Andersen et Chandler [44] permet, dans le cas des

dipôles, de remplir ce programme. On trouve que le profil orientationnel des dipôles est stratifié au voisinage du mur, l'orientation parallèle à la surface étant favorisée dans la première couche, l'orientation perpendiculaire dans la seconde, etc... Le profil isotrope dépend comme il se doit de la valeur du moment dipolaire et loin du mur la décroissance du profil est dominée par le potentiel image classique mur-dipôle (répulsif dans ce cas puisque le mur a une constante diélectrique $\epsilon = 1$). Dans le cas des fluides modérément polaires ($\epsilon \sim 20$) ces résultats sont en accord très satisfaisant avec les simulations sur ordinateur effectuées à Orsay par Levesque et Weis [45].

Dans ce travail, nous allons utiliser la même technique diagrammatique pour étudier le fluide dipolaire en présence d'un potentiel d'adsorption et pour déterminer la structure du mélange ions-dipôles au voisinage de la surface. Bien que notre objectif à terme soit le calcul des variations de la capacité différentielle en fonction du champ appliqué, nous nous limiterons dans ce qui suit à la détermination des profils de densité et de la chute de potentiel en l'absence de champ. Nous chercherons en particulier à montrer à chaque étape de notre travail en quoi ce qui ressort de nos calculs conforte ou infirme la description traditionnelle de la double couche.

Dans le premier chapitre, nous présentons les principaux outils techniques dont nous aurons besoin par la suite. Une place particulière est accordée à l'approximation MSA dont les résultats sont à la base des développements ultérieurs. Nous décrivons brièvement le développement diagrammatique utilisé par Badiali et Boudh'Hir [42,43] en dégageant les simplifications résultant de la symétrie imposée par le potentiel dipolaire et certains critères permettant de limiter le nombre de diagrammes à calculer.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions le fluide de dipôles au voisinage du mur, lorsque l'interaction mur-dipôle contient un terme non électrostatique simulant une adsorption spécifique favorisant les orientations normales à la surface. Nous examinons en particulier la propagation de la perturbation au sein du fluide et estimons l'intensité de l'interaction nécessaire pour obtenir une chute de potentiel raisonnable. Ceci nous permet de nous comparer aux résultats obtenus à partir des modèles classiques dans lesquels seule une monocouche et un nombre limité d'orientations sont pris en compte.

Dans le troisième chapitre, nous étudions la solvation ionique au voisinage de la surface. Plus précisément, nous calculons à dilution infinie le potentiel de la force moyenne auquel est soumis un ion près du mur. Cette étude permet de donner une origine microscopique au schéma traditionnel proposé par Grahame. Nous examinons plus particulièrement l'effet de la taille relative des ions et des molécules.

CHAPITRE I : STRUCTURE D'UN FLUIDE POLAIRE AU VOISINAGE D'UNE SURFACE SOLIDE :

OUTILS TECHNIQUES

I.1. Description du système :

Pour décrire la structure d'un fluide de molécules polaires, nous utilisons la technique habituelle [46] qui consiste à partir d'un mélange homogène dont l'une des espèces (notée w) est infiniment diluée mais de taille beaucoup plus grande que celle des molécules du fluide.

Les molécules sont des sphères dures de diamètre σ_d de densité moyenne ρ_d et portent en leur centre un dipôle ponctuel \vec{p} .

Le potentiel d'interaction entre les particules 1 et 2 s'écrit donc

$$(1.1) \quad u_{dd}(1,2) = u_{dd}^0(r_{12}) - \frac{\mu^2}{r_{12}^3} D(1,2)$$

où U_{dd}^0 est la partie sphère dure, définie par

$$(1.2) \quad u_{dd}^0(r_{12}) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r_{12} < \sigma_d \\ 0 & \text{pour } r_{12} > \sigma_d \end{cases}$$

où r_{12} est la distance entre les particules 1 et 2, et $D(1,2)$ est la fonction angulaire

$$(1.3) \quad D(1,2) = 3(\hat{p}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{p}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \hat{p}_1 \cdot \hat{p}_2$$

\hat{r}_{12} est le vecteur unitaire porté par le vecteur \vec{r}_{12} joignant les particules 1 et 2, \hat{p}_1 et \hat{p}_2 sont les vecteurs unitaires portés par les moments dipolaires \vec{p}_1 et \vec{p}_2 .

Dans la suite, les arguments 1 ou 2 représenteront toujours à la fois les coordonnées translationnelles et orientationnelles des particules 1 et 2.

Remarquons dès à présent que la fonction $D(1,2)$ vérifie la propriété importante suivante

$$(1.4) \quad \int D(1,2) d\Omega_i = \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^\pi D(1,2) \sin\theta_i d\theta_i = 0 \quad (i=1,2)$$

où θ_i et φ_i sont respectivement les angles polaire et azimutal repérant le dipôle de la molécule i.

Il est aisé de montrer par ailleurs que les propriétés du fluide de sphères dures dipolaires ne dépendent que de 2 paramètres sans dimension, le taux d'empilement $\eta = \pi \rho_d \sigma_d^3 / 6$ et le moment dipolaire réduit $\mu^* = \left(\frac{\rho \mu^2}{\sigma_d^3}\right)^{1/2}$ où β est le facteur de Boltzmann.

Dans le Tableau I.1., nous donnons les valeurs de μ^{*2} pour un ensemble de solvants aprotiques, en supposant un taux d'empilement $\eta = 0,4$, une valeur raisonnable pour les liquides ordinaires.

Les autres particules du mélange, notées w, sont des sphères dures de diamètre σ_w et de densité moyenne ρ_w . Nous nous intéressons à la limite $\rho_w \rightarrow 0$, $\sigma_w \rightarrow \infty$, la grosse sphère w devenant alors le mur.

Le potentiel d'interaction w-d s'écrit

$$(1.5) \quad u_{wd}(\vec{r}_{o1}, \hat{p}_1) = u_{wd}^0(r_{o1}) + u_{wd}^{ad}(\vec{r}_{o1}, \hat{p}_1)$$

où U_{wd}^0 est la partie sphère dure

$$(1.6) \quad u_{wd}^0(r_{o1}) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r_{o1} < (\sigma_d + \sigma_w) / 2 \\ 0 & \text{pour } r_{o1} > (\sigma_d + \sigma_w) / 2 \end{cases}$$

Solvant	$\rho(M/l)$	$\mu(D)$	$\sigma(\text{\AA})$	μ^{*2}	ϵ
Acétonitrile	18,9	3,9	3,8	5,5	35,9
Acétone	13,7	2,9	4,2	2,1	20,7
2-Butanone	11,1	2,9	4,5	1,8	18,5
Nitrométhane	18,6	3,5	3,8	4,2	38,6
Tétrahydrofurane	12,2	1,6	4,3	0,6	7,4
N,N-Diméthyl-formamide	12,9	3,8	4,3	3,6	36,7
N,N-Diméthylacétamide	10,8	3,8	4,5	3,0	37,8
Diméthylsulfoxyde	14,1	3,9	4,2	4,2	46,6
Carbonate de propylène	11,8	4,9	4,4	5,5	64,9
Nitrobenzène	9,8	4,2	4,7	3,3	34,7

Tableau I.1 : paramètres physiques de solvants aprotiques
($\eta = 0,4$, $T \approx 300$ K)

et U_{wd}^{ad} représente un potentiel d'adsorption d'origine non électrostatique qui dépend de l'orientation du dipôle par rapport au mur w . Dans la limite du plan, ($\sigma_w \rightarrow \infty$) $U_{wd}^{ad}(\vec{r}_{o1}, \hat{\mu}_1)$ devient une fonction de la distance z au mur et de l'angle θ du dipôle ($\theta = (\hat{r}_{o1}, \hat{\mu}_1)$). Dans le chapitre II, nous le choisissons de manière à favoriser l'orientation des dipôles normale à la surface ($\theta = 0$). L'interface est schématisée sur la Figure I.1.

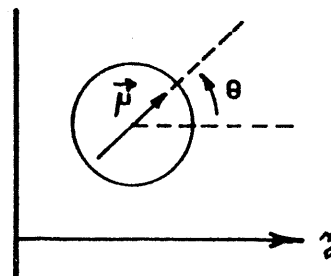


Figure I.1. : Schématisation de l'interface.

La quantité que nous désirons calculer est la fonction de distribution de paire $f_{wd}^{(2)}(0,1)$ entre une particule de type w en 0 et un dipôle d en 1. On peut écrire

$$(1.7) \quad f_{wd}^{(2)}(0,1) = f_w f_d g_{wd}(0,1)$$

où $g_{wd}(0,1)$ est la fonction de distribution normalisée ($g_{wd}(0,1) \rightarrow 1$ quand les 2 particules sont infiniment éloignées).

Dans la limite du plan, on a alors

$$(1.8) \quad f_d(z, \theta) = \lim_{\substack{\rho_w \rightarrow 0 \\ \sigma_w \rightarrow \infty}} [f_d g_{wd}(0,1)] \quad \text{où } z = r_{o1} - (\sigma_w + \sigma_d) / 2$$

$f_d(z, \theta)$ représente la probabilité de trouver un dipôle à la distance z du mur et faisant un angle θ avec la normale à la surface (voir la Figure I.1.).

I.2. Quelques considérations de symétrie : invariants rotationnels :

Dans le cas des fluides moléculaires dont le potentiel dépend des orientations des molécules aussi bien que de leurs positions, il est souvent utile de développer les fonctions angulaires sur une base orthogonale invariante par rotation du système de référence.

Pour les dipôles, il suffit des 2 angles et pour repérer la direction du moment dipolaire, et toute fonction f(1,2) s'écrira

$$(1.9) \quad f(1,2) = \sum_{m,n,\ell} f^{mnl}(r_{12}) \Phi^{mnl}(\Omega_1, \Omega_2, \hat{r}_{12})$$

où les coefficients $f^{mnl}(r_{12})$ sont obtenus par projection sur les fonctions de base

$$(1.10) \quad f^{mnl}(r_{12}) = \frac{\int f(1,2) \Phi^{mnl}(\Omega_1, \Omega_2, \hat{r}_{12}) d\Omega_1 d\Omega_2 d\hat{r}_{12}}{\int [\Phi^{mnl}(\Omega_1, \Omega_2, \hat{r}_{12})]^2 d\Omega_1 d\Omega_2 d\hat{r}_{12}}$$

Les propriétés des invariants rotationnels se déduisent de celles des harmoniques sphériques et des coefficients de Clebsh-Gordon (ou des symboles 3j) par la formule [47-49]

$$(1.11) \quad \Phi^{mnl}(\Omega_1, \Omega_2, \hat{r}_{12}) = \frac{(4\pi)^{3/2}}{(2\ell+1)^{1/2}} \sum_{\mu, \nu, \lambda} \begin{pmatrix} m & n & \ell \\ \mu & \nu & \lambda \end{pmatrix} Y_{\mu}^m(\Omega_1) Y_{\nu}^n(\Omega_2) Y_{\lambda}^{\ell}(\hat{r}_{12})$$

Dans le cas des dipôles, les premiers invariants (après $\Phi^{000} = 1$) jouent un rôle fondamental

$$(1.12) \quad \begin{aligned} \Phi^{110} &= \sqrt{3} (\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2) = \sqrt{3} [\cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)] \\ \Phi^{101} &= \hat{\Omega}_1 \cdot \hat{r}_{12} = \cos\theta_1 \\ \Phi^{011} &= \hat{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12} = \cos\theta_2 \\ \Phi^{111} &= \sqrt{\frac{3}{2}} [\hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - (\Omega_1 \hat{r}_{12})(\Omega_2 \hat{r}_{12})] = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) \\ \Phi^{112} &= \sqrt{\frac{3}{10}} [3(\hat{\Omega}_1 \hat{r}_{12})(\hat{\Omega}_2 \hat{r}_{12}) - \hat{\Omega}_1 \Omega_2] \\ &= \sqrt{\frac{3}{10}} [2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)] \end{aligned}$$

Nous avons donc

$$(1.13) \quad D(1,2) = \sqrt{\frac{10}{3}} \Phi^{112}(1,2)$$

et le produit scalaire $\hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi^{110}$ sera noté comme Wertheim [50] $\Delta(1,2)$.

Les fonctions 1, D et Δ ont la propriété importante de former un ensemble stable par rapport à l'opération de convolution $*$, définie par

$$(1.14) \quad A * B = \int A(1,3) B(3,2) d\Omega_3$$

I.3. Equation d'Ornstein-Zernike et approximation M.S.A. :

Le point de départ d'un grand nombre d'équations intégrales en théorie des liquides [51] est l'équation d'Ornstein-Zernike (O.Z.) qui relie la fonction de corrélation totale h(1,2) définie par

$$(1.15) \quad h(1,2) = g(1,2) - 1$$

à la fonction de corrélation directe $c(1,2)$.

Pour notre mélange w-d et dans la limite $f_w \rightarrow 0$ nous avons deux équations d'O.Z., l'une en surface et l'autre en phase homogène. La première s'écrit

$$(1.16.a.) \quad h_{wd}(0,1) = c_{wd}(0,1) + \frac{f_d}{4\pi} \int h_{wd}(0,2) c_{dd}(2,1) d2$$

ou encore

$$(1.16.b.) \quad h_{wd}(0,1) = c_{wd}(0,1) + \frac{f_d}{4\pi} \int c_{wd}(0,2) h_{dd}(2,1) d2$$

Cette équation exacte introduit les fonctions de corrélation directes mur-dipôle $c_{wd}(0,1)$ et dipôle-dipôle $c_{dd}(1,2)$. Remarquons que comme la particule w n'a pas de structure interne, toute rotation de celle-ci laisse le système inchangé. En conséquence, les fonctions $h_{wd}(0,1)$ et $c_{wd}(0,1)$ ne dépendent que de \vec{r}_{o1} et de \hat{p}_1 alors que les fonctions de corrélation dipôle-dipôle dépendent de \vec{r}_{12} , \hat{p}_1 et \hat{p}_2 (ceci signifie que seuls les invariants rotationnels de la forme Φ^{0nn} interviennent dans le développement de h_{wd}). La seconde équation d'O.Z. ne fait intervenir que les fonctions de corrélation dipôle-dipôle

$$(1.17) \quad h_{dd}(1,2) = c_{dd}(1,2) + \frac{f_d}{4\pi} \int h_{dd}(1,3) c_{dd}(3,2) d3$$

Elle est indépendante de (1.16) puisqu'elle correspond à la phase homogène du fluide de dipôles.

Les 2 équations d'O.Z. (1.16) et (1.17) ne peuvent être résolues que si l'on se donne en plus des "relations de fermeture" c'est à dire d'autres relations approximatives entre les fonctions h et c.

L'approximation M.S.A. correspond à la relation de fermeture suivante

$$(1.18) \quad c_{ij}(1,2) = -\beta u_{ij}(1,2) \quad \text{pour } r_{12} > (\sigma_i + \sigma_j)/2$$

couplée avec la relation exacte de non pénétration des coeurs durs

$$(1.19) \quad g_{ij}(1,2) = 0 \quad \text{pour } r_{12} < (\sigma_i + \sigma_j)/2$$

Considérons tout d'abord la phase homogène, c'est à dire l'équation (1.17).

a) Phase homogène

Pour la phase homogène Wertheim [50] a obtenu une solution analytique de l'équation (1.17) dans l'approximation M.S.A. En vertu de la symétrie du potentiel dipôle-dipôle et des propriétés des invariants rotationnels $D(1,2)$ et $\Delta(1,2)$ il montre tout d'abord que $h_{dd}(1,2)$ et $c_{dd}(1,2)$ se mettent sous la forme

$$(1.20) \quad h_{dd}(1,2) = h_{dd}^o(r_{12}) + h_{dd}^A(r_{12}) \Delta(1,2) + h_{dd}^D(r_{12}) D(1,2)$$

$$(1.21) \quad c_{dd}(1,2) = c_{dd}^o(r_{12}) + c_{dd}^A(r_{12}) \Delta(1,2) + c_{dd}^D(r_{12}) D(1,2)$$

où $h_{dd}^o(r_{12})$ et $c_{dd}^o(r_{12})$ sont les fonctions de corrélation des sphères dures dans l'approximation de Percus-Yevick (P.Y.).

$c_{dd}^A(r)$ est une fonction à courte portée

$$(1.22) \quad c_{dd}^{\Delta}(r) = 0 \quad \text{pour } r > \sigma_d$$

et, du fait de la relation de fermeture (1.18) on a

$$(1.23) \quad c_{dd}^D(r) = \rho^{*2} \left(\frac{\sigma_d}{r} \right)^3 \quad \text{pour } r > \sigma_d$$

En introduisant les paramètres sans dimension γ et ζ définis par

$$(1.24) \quad \gamma = \frac{4\pi\beta\rho^2\sigma_d}{9} = \frac{8\gamma\rho^{*2}}{3}$$

et

$$(1.25) \quad q(2\zeta) - q(-\zeta) = 3\gamma$$

$$\text{où } q(x) = \frac{(1+2x)^2}{(1-x)^4}$$

Wertheim trouve que h_{dd}^{Δ} et h_{dd}^D s'expriment à partir de la solution P.Y. d'un fluide de sphères dures correspondant aux 2 densités $2K\rho_d^*$ et $-K\rho_d^*$ ($K = \zeta/\gamma$) [50]

$$h_{dd}^D(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < \sigma_d \\ \hat{h}^D(r) - \frac{3}{r^3} \int_0^r \hat{h}^D(t) t^2 dt & \text{pour } r > \sigma_d \end{cases}$$

$$h_{dd}^{\Delta}(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < \sigma_d \\ 2K [h^0(r, 2K\rho_d^*) - h^0(r, -K\rho_d^*)] & \text{pour } r > \sigma_d \end{cases}$$

$$(1.26a) \quad \text{où } \hat{h}^D(r) = K [2h^0(r, 2K\rho_d^*) + h^0(r, -K\rho_d^*)]$$

De la même manière, on a [50]

$$c_{dd}^D(r) = \begin{cases} \rho^{*2} \left(\frac{\sigma_d}{r} \right)^3 & \text{pour } r > \sigma_d \\ \rho^{*2} \left(\frac{\sigma_d}{r} \right)^3 + \hat{c}^D(r) - \frac{3}{r^3} \int_0^r \hat{c}^D(t) t^2 dt & \text{pour } r < \sigma_d \end{cases}$$

$$c_{dd}^{\Delta}(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > \sigma_d \\ 2K [c^0(r, 2K\rho_d^*) - c^0(r, -K\rho_d^*)] & \text{pour } r < \sigma_d \end{cases}$$

$$(1.26b) \quad \text{où } \hat{c}^D(r) = K [2c^0(r, 2K\rho_d^*) + c^0(r, -K\rho_d^*)]$$

La fonction $h_{dd}^{\Delta}(r_{12})$ est à courte portée et le comportement asymptotique de $h_{dd}(1,2)$ est donc dominé par $h_{dd}^D(r_{12})$

$$(1.27) \quad h_{dd}(1,2) \underset{r_{12} \rightarrow \infty}{\sim} h_{dd}^D(r_{12}) D(1,2) = -\frac{\rho^{*2}}{\gamma(2\zeta)\gamma(-\zeta)} \left(\frac{\sigma_d}{r_{12}} \right)^3 D(1,2)$$

Wertheim calcule également la constante diélectrique ϵ et trouve [50]

$$(1.28) \quad \epsilon^{MSA} = \frac{\gamma(2\zeta)}{\gamma(-\zeta)} = \frac{(1+4\zeta)^2(1+\zeta)^4}{(1-2\zeta)^6}$$

Remarquons que le comportement asymptotique (1.27) est en accord avec la limite exacte indiquée par Stell [52]

$$(1.29) \quad h_{dd}(1,2) \underset{r_{12} \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{\epsilon-1}{3\gamma} \right)^2 \left(\frac{-\beta u_{dd}(1,2)}{\epsilon} \right)$$

Cette expression montre qu'à longue distance l'effet moyen des dipôles ne se réduit pas à l'introduction d'une constante diélectrique ϵ comme dans le modèle primitif. Autour de chaque dipôle se forme une couche de polarisation et tout se passe comme si le moment dipolaire μ était remplacé par un moment dipolaire effectif μ_{eff} .

Dans le M.S.A., en introduisant (1.28) dans (1.29) on voit que

$$(1.30) \quad \mu_{\text{eff}} = \frac{\mu}{q(-\gamma)}$$

Les simulations sur ordinateur [53] montrent que la partie isotrope de la fonction de corrélation totale, h_{dd}^{ooo} , est proche de celle des sphères dures; l'approximation M.S.A. est donc assez satisfaisante pour h_{dd}^{ooo} mise à part la valeur au contact ($r_{12} = \sigma_d$). Par contre, cette approximation se révèle très mauvaise pour les composantes angulaires h_{dd}^A et h_{dd}^D bien que le résultat pour la constante diélectrique ϵ^{MSA} soit raisonnable aux densités usuelles pour les liquides ($\eta \sim 0,4$) et pour des fluides modérément polaires ($\mu^{*2} \lesssim 2$).

b) Au voisinage du mur

Considérons maintenant l'équation d'O.Z. (1.16) qui permet de calculer, dans la limite $\sigma_w \rightarrow \infty$, le profil de densité des dipôles au voisinage du mur.

En l'absence de potentiel d'adsorption mur-dipôle ($U_{wd}^{\text{ad}}(0,1) = 0$), la relation de fermeture (1.18) s'écrit simplement

$$(1.31) \quad c_{wd}(0,1) = 0 \quad \text{pour} \quad r_{o1} > (\sigma_w + \sigma_d)/2$$

Pour résoudre l'équation (1.16) il est utile de développer les fonctions de corrélation mur-dipôle sur les invariants rotationnels

$$(1.32) \quad \begin{cases} h_{wd}(0,1) = \sum_{n=0}^{\infty} h_{wd}^{\text{onh}}(r_{o1}) \Phi^{\text{onh}}(0,1) \\ c_{wd}(0,1) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{wd}^{\text{onh}}(r_{o1}) \Phi^{\text{onh}}(0,1) \end{cases}$$

le développement de $h_{dd}(1,2)$ étant donné par (1.20). En utilisant la définition des invariants rotationnels et les propriétés des harmoniques sphériques (orthogonalité et théorème d'addition) on obtient les équations

$$(1.33.a.) \quad h_{wd}^{\text{ooo}}(r_{o1}) = c_{wd}^{\text{ooo}}(r_{o1}) + \int_d c_{wd}^{\text{ooo}}(r_{o2}) h_{dd}^{\text{ooo}}(r_{21}) d\vec{r}_2$$

$$(1.33.b.) \quad h_{wd}^{\text{o11}}(r_{o1}) = c_{wd}^{\text{o11}}(r_{o1}) + \frac{\rho_d}{3} \int c_{wd}^{\text{o11}}(r_{o2}) [(\hat{r}_{o2} \cdot \hat{r}_{o1})(h_{dd}^A(r_{12}) - h_{dd}^D(r_{12})) + 3(\hat{r}_{o2} \cdot \hat{r}_{21})(\hat{r}_{o1} \cdot \hat{r}_{21}) h_{dd}^D(r_{12})] d\vec{r}_2$$

$$(1.33.c.) \quad h_{wd}^{\text{onh}}(r_{o1}) = c_{wd}^{\text{onh}}(r_{o1}) \quad \text{pour} \quad n \geq 2$$

dont les relations de fermeture sont

$$(1.34.a.) \quad h_{wd}^{\text{ooo}}(r_{o1} < \sigma_{wd}) = -1 \quad \text{et} \quad c_{wd}^{\text{ooo}}(r_{o1} > \sigma_{wd}) = 0 \quad \sigma_{wd} = \frac{\sigma_w + \sigma_d}{2}$$

$$(1.34.b.) \quad h_{wd}^{\text{onh}}(r_{o1} < \sigma_{wd}) = 0 \quad \text{et} \quad c_{wd}^{\text{onh}}(r_{o1} > \sigma_{wd}) = 0$$

Pour $n \geq 1$

On voit, à partir des relations (1.32) et (1.33) et compte tenu du fait que h_{dd}^{ooo} est la fonction de corrélation totale des sphères dures, que les composantes h_{wd}^{onh} sont nulles pour $n \neq 0$ et que h_{wd}^{ooo} est simplement le profil des sphères dures face à un mur.

Ainsi, en l'absence de potentiel d'adsorption, le profil de densité des dipôles calculé dans l'approximation M.S.A. est celui des sphères dures : il est donc indépendant de la valeur μ du moment dipolaire et toutes les orientations sont équiprobables. Ceci est une conséquence de la symétrie du potentiel dipolaire ; en effet, avec cette même approximation le profil de densité au voisinage d'un mur pour des particules interagissant avec un potentiel à symétrie sphérique (Yukawa, par exemple) diffère de celui des sphères dures.

Pour remédier à ces défauts, il faut donc aller au delà du M.S.A.

I.4. Au delà du M.S.A. :

a) Approximations H.N.C., L.H.N.C. et Q.H.N.C.

Une approximation couramment utilisée dans le cas des liquides simples est l'approximation H.N.C. qui consiste à utiliser la relation de fermeture suivante

$$(1.35) \quad c_{ij}(1,2) = h_{ij}(1,2) - \log(1 + h_{ij}(1,2)) - \beta U_{ij}(1,2)$$

Dans le cas des dipôles, la difficulté essentielle apportée par cette relation provient de sa non linéarité qui produit des séries infinies dans le développement des fonctions de corrélation h ou c en invariants rotationnels.

Pour décrire la phase homogène du fluide de dipôles, Patey [54] a résolu l'approximation L.H.N.C. et Patey et coll. l'approximation Q.H.N.C. [55]. Dans ces approximations, le développement du logarithme en fonction des composantes angulaires de h_{dd} est tronqué au premier ordre (L.H.N.C.) ou au second ordre (Q.H.N.C.). La résolution complète de H.N.C. a été effectuée récemment par Fries et Patey [56]. Les composantes h_{dd}^{∞} , h_{dd}^{110} et h_{dd}^{112} sont comparables dans ces 3 approximations, et en bon accord avec les résultats des simulations [53]. Par contre, la constante diélectrique ϵ est largement surestimée par les approximations L.H.N.C. et Q.H.N.C. ($\epsilon^{*2} \sim 2$) alors que l'approximation H.N.C. conduit à un excellent résultat ($\epsilon^{*2} \leq 2$).

En ce qui concerne la détermination du profil des dipôles au voisinage du mur, seule l'approximation L.H.N.C. a été résolue [37] en présence d'un champ électrique. Néanmoins, lorsque celui-ci est nul, le profil est indépendant de l'orientation et coïncide avec le profil des sphères dures. Nous voyons donc que cette approximation souffre du même défaut que M.S.A.

b) Approximations EXP, LIN et dérivées

Une autre méthode plus systématique permettant de générer des

approximations pour les fonctions de corrélations est d'utiliser le développement en "clusters" optimisés introduit par Andersen et Chandler [44] et basé sur les développements diagrammatiques des fonctions de corrélation. C'est cette méthode que nous utiliserons dans la suite de ce travail. Nous n'entrerons pas ici dans le détail du formalisme et en rappelons les éléments principaux dans l'annexe 1.

Le point de départ consiste à séparer le potentiel d'interaction U_{ij} entre les particules en une partie U_{ij}^0 qui définit le système de référence et une partie ϕ_{ij} qui représente la perturbation

$$(1.36) \quad U_{ij}(1,2) = U_{ij}^0(1,2) - kT \phi_{ij}(1,2)$$

On suppose que les fonctions de corrélation h_{ij}^0 (somme de tous les diagrammes ne comprenant que des liaisons U_{ij}^0) sont connues. Dans notre cas, le système de référence est le fluide de sphères dures. Par réduction topologique [44,51] toutes les liaisons de référence deviennent des liaisons h_{ij}^0 .

Lorsque ϕ_{ij} est à longue portée, il convient d'utiliser des techniques particulières pour traiter les diagrammes faisant intervenir des liaisons ϕ_{ij} . Dans le développement en "clusters" optimisés la technique de renormalisation permet de remplacer le potentiel direct ϕ_{ij} par un potentiel renormalisé \mathcal{E}_{ij} qui devient alors l'élément de base dans le développement en perturbation. Ce potentiel est la somme de tous les diagrammes en chaîne faisant intervenir la liaison ϕ_{ij} (voir annexe 1) et tient compte non seulement de l'interaction directe entre les particules i et j mais également des interactions indirectes par l'intermédiaire du reste du fluide.

Par ailleurs, le potentiel de référence U_{ij} étant infini pour $r_{12} < (\sigma_i + \sigma_j)/2$ la valeur de ϕ_{ij} défini par (1.36) est arbitraire à l'intérieur des coeurs. Cet arbitraire est utilisé pour optimiser le développement des grandeurs thermodynamiques et structurales [44]. On choisit alors $\phi_{ij}(r_{12} < (\sigma_i + \sigma_j)/2)$ de telle sorte que

$$(1.37) \quad \mathcal{E}_{ij}(1,2) = 0 \quad \text{pour} \quad r_{12} < (\sigma_i + \sigma_j) / 2$$

Avec ce choix, on peut montrer [44,51] que \mathcal{E}_{ij} est lié à la solution M.S.A. de l'équation d'O.Z. par la relation

$$(1.38) \quad h_{ij}^{MSA}(1,2) = h_{ij}^{\circ}(r_{12}) + \mathcal{E}_{ij}(1,2)$$

si h_{ij}° est calculée dans l'approximation P.Y.

Ainsi on voit que les éléments de base du développement des fonctions de corrélation sont d'une part les fonctions de corrélation du fluide de sphères dures h_{ij}° et d'autre part les potentiels renormalisés \mathcal{E}_{ij} . Remarquons que lorsque la densité du liquide tend vers zéro, \mathcal{E}_{ij} tend vers ϕ_{ij} et le développement en "clusters" optimisés se ramène à la théorie de perturbation habituelle en ϕ_{ij} . Mais comme \mathcal{E}_{ij} contient des effets à N corps on s'attend dans le cas des fluides denses à ce que le développement en puissances de \mathcal{E}_{ij} soit beaucoup plus rapidement convergent que le calcul de perturbation habituel.

Le développement en "clusters" optimisés permet d'obtenir formellement le développement exact de g_{ij} qui s'écrit

$$(1.39) \quad g_{ij}(1,2) = g_{ij}^{\circ}(1,2) \exp(\mathcal{E}_{ij}(1,2)) + \Sigma_{ij}(1,2)$$

où Σ_{ij} est une somme infinie de diagrammes (voir annexe 1). Des expressions approchées sont alors déduites de (1.39) en limitant le nombre de diagrammes pris en compte dans Σ_{ij} .

Dans le cas du fluide de dipôles en phase homogène, le potentiel renormalisé \mathcal{E}_{dd} est simplement la partie angulaire de la fonction h_{dd} calculée par M.S.A.

$$(1.40) \quad \mathcal{E}_{dd}(1,2) = h_{dd}^{\Delta}(r_{12}) \Delta(1,2) + h_{dd}^D(r_{12}) D(1,2)$$

où h_{dd}^{Δ} et h_{dd}^D sont définies par (1.26a).

On peut alors voir immédiatement l'avantage que l'on a à utiliser un développement en \mathcal{E}_{dd} plutôt qu'un développement en perturbation classique. A partir de (1.40) et de la limite (1.27) on a

$$\frac{\mathcal{E}_{dd}(1,2)}{\phi_{dd}(1,2)} \underset{r_{12} \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{q(2.7)q(-7)} \sim \frac{1}{2,5} \quad \text{pour } \gamma = 0,4 \text{ et } p^* = 2.$$

Comme d'autre part on montre facilement en utilisant la forme angulaire de \mathcal{E}_{dd} que Σ_{dd} est au moins de l'ordre 2 en \mathcal{E}_{dd} , l'élément perturbateur du développement en "clusters" optimisés est environ 5 fois plus faible que le potentiel direct.

L'approximation la plus simple que l'on puisse faire pour g_{dd} à partir de (1.39) consiste à négliger totalement Σ_{dd} et conduit à l'approximation EXP [57]

$$(1.41) \quad g_{dd}^{EXP}(1,2) = g_{dd}^{\circ}(r_{12}) \exp(\mathcal{E}_{dd}(1,2))$$

ou aux approximations LIN et QUAD provenant du développement de l'exponentielle dans (1.41)

$$(1.42) \quad \begin{cases} g_{dd}^{LIN}(1,2) = g_{dd}^{\circ}(r_{12}) (1 + \mathcal{E}_{dd}(1,2)) \\ g_{dd}^{QUAD}(1,2) = g_{dd}^{\circ}(r_{12}) (1 + \mathcal{E}_{dd}(1,2) + \frac{1}{2} \mathcal{E}_{dd}^2(1,2)) \end{cases}$$

Les composantes angulaires de h_{dd} calculées par l'approximation LIN sont en bon accord avec les résultats de simulations, et à partir de QUAD on peut construire des approximations pour h_{dd} (limitées à l'ordre 2 en \mathcal{E}_{dd}) très satisfaisantes [52]

I.5. Application du développement en "clusters" optimisés au calcul du profil face au mur :

Badiali et Boudh'Hir ont utilisé le développement en "clusters" optimisés pour calculer le profil des dipôles au voisinage d'un mur nu [42,43]. Nous rappelons brièvement leur résultat en dégagant certains points importants qui nous serviront par la suite.

Nous avons vu à l'aide de l'équation d'O.Z. que, lorsque le potentiel d'adsorption mur-dipôle est nul, le profil de densité g_{wd}^{MSA} est celui des sphères dures. On en déduit par (1.38) que le potentiel renormalisé \mathcal{E}_{wd} est nul (ce résultat s'obtient plus facilement à partir de la définition de \mathcal{E}_{wd} en notant que $\int \phi_{dd}(1,2) d\Omega_2 = 0$). En conséquence, le profil exact g_{wd} est donné par

$$(1.43) \quad g_{wd}(0,1) = g_{wd}^{\circ}(r_{01}) + \sum_{wd}(0,1)$$

Dans le calcul de perturbation en \mathcal{E}_{dd} , on doit maintenant introduire certains critères pour limiter le nombre de diagrammes entrant dans la somme \sum_{wd} .

En utilisant la relation de symétrie vérifiée par \mathcal{E}_{dd}

$$(1.44) \quad \int \mathcal{E}_{dd}(1,2) d\Omega_1 = \int \mathcal{E}_{dd}(1,2) d\Omega_2 = 0$$

on voit tout d'abord que seuls les diagrammes contenant un nombre pair de liaisons \mathcal{E}_{dd} en parallèle contribuent au développement de \sum_{wd} en puissances de \mathcal{E}_{dd} .

Comme les approximations limitées au second ordre en \mathcal{E}_{dd} sont en bon

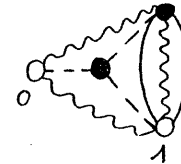
accord avec les résultats de simulations pour h_{dd} dans la phase homogène [52,53] on peut penser qu'il est également raisonnable de se limiter au second ordre en \mathcal{E}_{dd} dans le calcul de \sum_{wd} . Pour obtenir les termes en \mathcal{E}_{dd}^2 , on considère les diagrammes linéaires en Ψ_{dd} et on remplace Ψ_{dd} par son développement en \mathcal{E}_{dd}^2

$$(1.45) \quad \Psi_{dd}(1,2) = g_{dd}^{\circ}(r_{12}) [\exp(\mathcal{E}_{dd}(1,2)) - 1 - \mathcal{E}_{dd}(1,2)] \\ \simeq \frac{1}{2} g_{dd}^{\circ}(r_{12}) \mathcal{E}_{dd}^2(1,2)$$

Badiali et Boudh'Hir font alors deux approximations supplémentaires : d'une part ils utilisent systématiquement l'approximation de superposition pour les fonctions de corrélation du système de référence (sphères dures) et d'autre part ils négligent les diagrammes de type "bridges". L'approximation de superposition consiste à négliger toutes les corrélations faisant intervenir plus de 2 particules ; par exemple la fonction de corrélation à 3 corps est approchée par

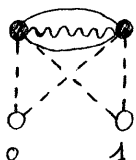
$$g_{idd}^{\circ}(1,2,3) = g_{id}^{\circ}(r_{12}) g_{id}^{\circ}(r_{13}) g_{dd}^{\circ}(r_{23}) \quad (i = w \text{ ou } d)$$

La structure du fluide de sphères dures est alors totalement déterminée par les fonctions de corrélation h_{wd}° et h_{dd}° . Cette approximation revient à négliger dans \sum_{wd} les diagrammes dans lesquels d'un point noir partent au moins 3 liaisons de référence h_{id}° ; l'un de ceux-ci est par exemple



Dans ce diagramme, et dans tous ceux que nous écrirons par la suite, le point blanc 0 représente le mur w, et les autres points, blancs ou noirs (voir annexe 2), les dipôles. Les liaisons de référence h_{id}° ou $g_{id}^{\circ} = 1+h_{id}^{\circ}$ ($i = w$ ou d) sont représentées respectivement par $0 - \circ$ et $\circ \text{---} \circ$. La liaison \mathcal{E}_{ij} est représentée par $\circ \text{---} \circ$.

Les diagrammes de type "bridges" représentent les intégrales qui ne peuvent être mises sous forme d'un produit de convolution. Le diagramme suivant en est un exemple



Négliger les "bridges" semble une approximation raisonnable puisque l'approximation HNC (qui consiste à négliger tous les diagrammes de ce type) conduit pour le fluide homogène à de très bons résultats.

Avec ces approximations [42,43] la somme \sum_{wd} est approchée par les diagrammes suivants (voir annexe 2)

$$(1.47) \quad \sum_{wd} (0,1) = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \frac{1}{2} \text{Diagram 3}$$

Dans les 2 derniers diagrammes de ce développement, notés D_2 et D_3 , le point blanc d n'est connecté aux autres points que par des liaisons de référence qui ne dépendent pas de l'orientation du dipôle. Ces deux diagrammes constituent donc une correction au profil des sphères dures g_{wd}^0 et n'introduisent aucune dépendance angulaire. Ils dépendent toutefois de la valeur du moment dipolaire.

Par contre, le premier diagramme noté D_1 est une fonction de l'angle $\theta = (\hat{p}_1, \hat{r}_{oA})$. En utilisant la forme angulaire de \mathcal{E}_{dd} on montre [43] que, dans la limite du plan, D_1 se met sous la forme (voir annexe 2)

$$(1.48) \quad D_1(z, \theta) = D_{10}(z) + D_{11}(z) \cos^2 \theta, \quad z = r_{oA} - (\sigma_w + \sigma_d)/2$$

Le profil est alors séparé en une partie isotrope que l'on note $g_i(z)$

et une partie angulaire

$$(1.49) \quad g_{wd}(z, \theta) = g_i(z) + f(z) (\cos^2 \theta - \frac{1}{3})$$

Le profil isotrope est donné par

$$(1.50) \quad g_i(z) = \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta)}{2} g_{wd}(z, \theta) = g_{wd}^0(z) + D_{10}(z) + \frac{1}{3} D_{11}(z) + D_2(z) + D_3(z)$$

et le coefficient de la partie angulaire, $f(z)$ est simplement

$$(1.51) \quad f(z) = D_{11}(z)$$

La partie isotrope $g_i(z)$ ainsi calculée est proche du profil des sphères dures sauf pour la valeur au contact qui vérifie bien le théorème de contact [58]

$$(1.52) \quad P = kT \rho_d^2 g_i(0)$$

$g_i(z)$ est en très bon accord avec le résultat de la simulation effectuée par Levesque et Weis [45] (pour $\eta = 0,366$).

D'autre part, la fonction $f(z)$ oscille au voisinage du mur (voir Figure 1.2.). Il en résulte que l'orientation la plus probable dépend de z : l'orientation dominante est parallèle au mur ($\theta = \pm \pi/2$) dans la première couche, normale ($\theta = 0, \pi$) dans la deuxième couche, etc.... Ce résultat est également en accord avec la simulation sur ordinateur.

Finalement la forme asymptotique du profil, loin du mur, peut se calculer analytiquement

$$(1.53) \quad g_{wd}(z, \theta) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} - \frac{9(-\gamma)(\epsilon^{MSA} - 1) \rho^{*2}}{32 (z/\sigma_d)^3} (1 + \cos^2 \theta)$$

On montre facilement que, lorsque $\rho_d \rightarrow 0$ (1.53) coïncide comme il se

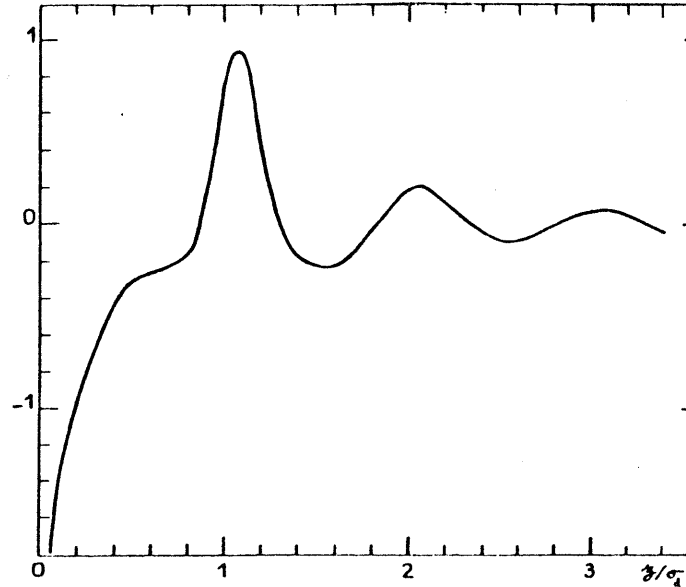


Figure I.2 : $f(z)$

$$\mu^2 = 2; \eta = 0,366$$

doit avec $-\beta U^{im}(z, \theta)$ où $U^{im}(z, \theta)$ est le potentiel image classique auquel est soumis un dipôle plongé dans un milieu de constante diélectrique ϵ au voisinage de l'interface avec un autre milieu de constante diélectrique 1 (le mur).

I.6. Conclusion :

Comme nous venons de le voir, le calcul du profil du fluide de dipôles au voisinage d'un mur nu par un développement en "clusters" optimisés a permis de corriger les principaux défauts des approximations M.S.A. ou LHNC. En se limitant à un développement à l'ordre 2 en ϵ_{dd} , en utilisant l'approximation de superposition pour le fluide de référence et en négligeant les diagrammes de type "bridges", l'accord avec les résultats obtenus par simulation est tout à fait satisfaisant. Dans la suite de ce travail, nous suivrons donc la même démarche et utiliserons les mêmes critères pour limiter le nombre de diagrammes à prendre en compte.

CHAPITRE II : ADSORPTION D'UN FLUIDE POLAIRE SUR UNE SURFACE SOLIDE

II.1 Modélisation de l'interface

Nous avons rappelé que les modèles classiques de la double couche dérivés de celui de Watts-Tobin [6] utilisent deux hypothèses simplificatrices fondamentales: d'une part, en l'absence d'adsorption spécifique des ions, seule la monocouche de solvant en contact avec l'électrode joue un rôle important; d'autre part, les molécules ne peuvent prendre qu'un nombre très limité d'orientations à l'intérieur de cette monocouche. Ces deux hypothèses, dont il n'existe aucune confirmation directe sur le plan expérimental, et qui sont utilisées aussi bien pour décrire les solutions aqueuses que les solvants aprotiques [12] ne peuvent être éventuellement justifiées que par l'existence de liaisons de type non-électrostatique (par exemple chimiques) entre d'une part les molécules et le métal et d'autre part, les molécules entre elles. Dans le cas d'un liquide non associé il n'y a toutefois guère de raisons de penser que les interactions molécules-molécules jouent un rôle plus déterminant à l'interface qu'elles ne le jouent dans la phase homogène [10]. Quant aux interactions métal-solvant, elles sont fort mal connues à l'heure actuelle sur le plan théorique y compris dans le cas beaucoup plus simple où l'on ne considère l'interaction que d'une seule molécule avec la surface métallique [59]. Dans les modèles classiques ces énergies de liaisons sont d'ailleurs des paramètres ajustables dont les valeurs varient considérablement d'un modèle à l'autre.

En l'absence de calculs de chimie quantique élaborés il semble donc très difficile de donner une base microscopique solide aux deux hypothèses de

base du modèle de Watts-Tobin (ce qui ne signifie pas néanmoins que ces hypothèses sont dénuées de toute réalité physique). Remarquons de plus que ces hypothèses obligent leurs utilisateurs à attribuer à la monocouche une constante diélectrique effective dont l'origine physique, comme nous l'avons dit dans l'introduction, ne peut être reliée uniquement à la polarisabilité des molécules. Cela reste vrai pour le modèle proposé par Macdonald et Barlow [60] qui contrairement à Watts-Tobin ne limitent pas le nombre d'orientations mais ne considèrent toujours qu'une monocouche.

Notre objectif dans ce qui suit est de montrer que des hypothèses aussi drastiques ne sont pas nécessaires pour expliquer l'ordre de grandeur de la chute de potentiel à l'interface due à l'orientation des molécules de solvant. Dans le cadre du modèle des sphères dures dipolaires, nous allons montrer qu'un traitement statistique correct de la polarisation dans l'ensemble de la région inhomogène, et tenant compte de toutes les orientations possibles, permet d'obtenir un résultat en accord avec ceux des modèles classiques. L'avantage d'un tel modèle, contrairement aux modèles classiques, est que les seuls paramètres inconnus (et donc ajustables dans certaines limites) sont l'intensité et la portée de l'interaction entre le métal et les molécules.

II.2. Choix du potentiel d'adsorption

Dans les modèles de type Watts-Tobin [6] seules les deux orientations normales à la surface ($\theta = 0$ et π) sont prises en considération (voir figure II.1). Les deux orientations sont caractérisées par des énergies de liaison différentes avec le métal, respectivement U^+ et U^- dont les intensités sont des paramètres ajustables variant suivant les modèles de 1 à 20 kT. Lorsque $U^+ - U^- \neq 0$ le nombre de molécules n'est pas identique pour les orientations $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ et il s'ensuit une chute de potentiel notée classiquement $g_s(\text{dip})$. Nous avons vu au chapitre précédent que la seule présence d'un mur de constante diélectrique $\epsilon = 1$ avait pour effet de favoriser dans la première couche du liquide les orientations parallèles à la surface. Pour favoriser les orientations normales il faut donc soit considérer des forces images attractives de type métallique (mur de constante diélectrique $\epsilon = \infty$) soit

introduire des interactions anisotropes dont l'origine physique peut être diverse (forces de Van der Waals, liaisons chimiques, etc...). Nous laisserons de côté dans ce travail les forces images de type métallique pour deux raisons. Tout d'abord parce qu'il n'est pas possible de les prendre en compte même de manière approchée dans le traitement théorique que nous proposons : elles induisent des interactions dipôles-dipôles qui ne sont plus des interactions de paires [31]. Ensuite parce qu'un traitement plus correct de la surface métallique à l'échelle microscopique montre qu'au voisinage immédiat de l'électrode l'effet du métal ne peut être décrit simplement par l'introduction d'une constante diélectrique infinie [16,17,61-63].

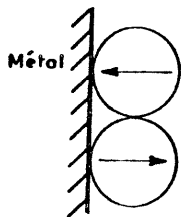


Figure II.1: Modèle à 2 états.

Retenons néanmoins que le calcul classique de l'énergie dipôle-dipôle image [60] donne une énergie de liaison de l'ordre de $1.kT$ à température ambiante pour une molécule située dans la première couche adjacente à l'électrode.

Pour représenter l'effet des interactions anisotropes (qui pour des raisons de symétrie évidentes sont fonction du cosinus de l'angle θ entre le dipôle et la normale à la surface) nous choisirons arbitrairement un potentiel d'adsorption mur-dipôle de la forme

$$(2.1) \quad u_{wd}^{ad}(z, \theta) = -AkT e^{-\lambda z} \cos \theta$$

où A est une constante positive. Ce potentiel est la limite, lorsque le rayon de la sphère w représentant le mur est infini, d'un potentiel $U_{wd}^{ad}(\vec{r}_{o1}, \hat{p}_1)$ de la forme

$$(2.2) \quad u_{wd}^{ad}(\vec{r}_{o1}, \hat{p}_1) = u_{wd}^{o11}(r_{o1}) \Phi^{o11}(0, 1) \quad , \quad r_{o1} = z + (\sigma_w + \sigma_d)/2$$

Un tel potentiel favorise les orientations normales à la surface et crée une dissymétrie entre les deux orientations extrêmes $\theta = 0$ et $\theta = \pi$. Le paramètre λ permet de faire varier sa portée à l'intérieur du fluide. Nous ne

considérerons néanmoins dans la suite que des cas où le potentiel est à très courte portée ($\lambda \sigma_d = 1$ ou 5) comme on peut s'y attendre pour une interaction directionnelle. Une interaction ayant la même dépendance angulaire et limitée également à la première couche est présente dans certains modèles classiques : c'est le "champ naturel" de Macdonald et Barlow [60]. Une interaction de type Van der Waals serait de la forme [64]

$$-\frac{AkT}{z^3} P_2(\cos \theta)$$

où P_2 est le second polynôme de Legendre et favoriserait donc les orientations parallèles.

Les approximations que nous allons utiliser pour décrire le profil $g_{wd}(z, \theta)$ et la chute de potentiel dans l'interface seront toutes des approximations linéaires en potentiel mur-dipôle (ou en potentiel renormalisé \mathcal{E}_{wd}). Les résultats seront donc proportionnels à l'intensité A du potentiel d'adsorption mais nous devons nous limiter à des énergies relativement faibles (de l'ordre de kT). Pour déterminer le profil des dipôles en présence de ce potentiel d'adsorption il nous faut dans un premier temps calculer le potentiel renormalisé mur-dipôle \mathcal{E}_{wd} . Cette partie est nécessairement technique et le lecteur intéressé avant tout par les résultats pourra se reporter directement au paragraphe II.4.

II.3 Calcul du potentiel renormalisé [65]

En utilisant la définition de \mathcal{E}_{wd} (annexe 1) et le fait que l'intégration angulaire de ϕ_{dd} est nulle, on voit que \mathcal{E}_{wd} est la somme des chaînes de liaisons ϕ seulement

$$(2.3) \quad \mathcal{E}_{wd}(0, 1) = \begin{array}{ccccccc} \circ & \cdot & \circ & & \circ & \cdot & \bullet & \cdot & \circ & & \circ & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot & \circ \\ 0 & & 1 & & 0 & & & & 1 & & 0 & & & & & & & & 1 \end{array} + \text{etc...}$$

où le point blanc 0 représente le mur, les autres points des dipôles et la

liaison \emptyset est représentée par : $0 \rightarrow \emptyset$. \emptyset_{wd} coïncide avec $-\beta \hat{U}_{wd}^{ad}(0,1)$ pour $r_{o1} > (\sigma_w + \sigma_d)/2$. A partir de ce développement on voit que \hat{E}_{wd} vérifie l'équation d' 0.2

$$(2.4) \quad \hat{E}_{wd}(0,1) = \emptyset_{wd}(0,1) + \frac{\beta_d}{4\pi} \int \hat{E}_{wd}(0,2) \emptyset_{dd}(2,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

Pour résoudre cette équation, on peut en prendre la transformée de Fourier [47-49] ; cependant, compte tenu de la forme angulaire du potentiel mur-dipôle (2.2) et de \emptyset_{dd} (1.38), il est plus simple de la transformer dans l'espace réel.

Commençons par développer les différentes fonctions entrant dans (2.4) sur les invariants rotationnels

$$(2.5) \quad \begin{cases} \emptyset_{wd}(0,1) = \emptyset_{wd}^{o11}(r_{o1}) \Phi^{o11}(0,1) \\ \hat{E}_{wd}(0,1) = \sum_{n=1}^{\infty} \hat{E}_{wd}^{onh}(r_{o1}) \Phi^{onh}(0,1) \\ \emptyset_{dd}(1,2) = c_{dd}^A(r_{12}) \Delta(1,2) + c_{dd}^D(r_{12}) \mathcal{D}(1,2) \end{cases}$$

c_{dd}^A et c_{dd}^D sont définies par (1.26).

En utilisant la définition des invariants rotationnels (1.11) et les propriétés des harmoniques sphériques (en particulier le théorème d'addition) on obtient, en portant (2.5) dans (2.4)

$$\hat{E}_{wd}^{o11}(r_{o1}) = \emptyset_{wd}^{o11}(r_{o1}) + \frac{\beta_d}{3} \int d\vec{r}_2 \hat{E}_{wd}^{o11}(r_{o2}) [(\hat{r}_{o2} \cdot \hat{r}_{o1}) (c_{dd}^A(r_{12}) - c_{dd}^D(r_{12})) + 3(\hat{r}_{o2} \cdot \hat{r}_{21})(\hat{r}_{o1} \cdot \hat{r}_{21}) c_{dd}^D(r_{12})]$$

$$(2.6) \quad \hat{E}_{wd}^{onh}(r_{o1}) = 0 \quad \text{pour } n \geq 2$$

Pour calculer l'intégrale de (2.6), on utilise les identités

$$(2.7) \quad \begin{cases} \hat{r}_{o2} \cdot \hat{r}_{21} = \frac{r_{o1}^2 - r_{o2}^2 - r_{21}^2}{2 r_{o2} \cdot r_{21}} \\ \hat{r}_{o1} \cdot \hat{r}_{21} = \frac{r_{o1}^2 + r_{21}^2 - r_{o2}^2}{2 r_{o1} r_{21}} \\ \hat{r}_{o1} \cdot \hat{r}_{o2} = \frac{r_{o1}^2 + r_{o2}^2 - r_{21}^2}{2 r_{o1} r_{o2}} \end{cases}$$

En utilisant les coordonnées bipolaires et en posant $r_{o2} = t$, $r_{12} = s$ et $r_{o1} = r$, on obtient

$$(2.8) \quad \hat{E}_{wd}^{o11}(r) = \frac{2\pi\beta_d}{3} \int_0^\infty dt t^2 \hat{E}_{wd}^{o11}(t) \int \frac{s ds}{rt} [(c_{dd}^A(s) - c_{dd}^D(t)) (\frac{r^2 + t^2 - s^2}{2rt}) + 3 c_{dd}^D(s) (\frac{(r^2 - t^2)^2 - s^4}{4rts^2})]$$

Si l'on remplace dans (2.8) les fonctions c_{dd}^A et c_{dd}^D par leurs parties à longue portée définies par les équations (1.22) et (1.23) ($c_{dd}^A = 0$ et $c_{dd}^D = p^* (\frac{\sigma_d}{s})^3$), on voit que celles-ci n'apportent aucune contribution à \hat{E}_{wd}^{o11} . Ceci est une conséquence de la forme angulaire et spatiale du potentiel dipolaire. On remplace donc dans (2.8) c_{dd}^D par sa partie à courte distance

$$(2.9) \quad \tilde{c}_{dd}^D(r) = c_{dd}^D(r) - p^* (\frac{\sigma_d}{r})^3$$

Pour obtenir le cas de l'interface plane, on doit prendre la limite: $\sigma_w \rightarrow \infty$. On pose alors $t = R+z$ et $r = R+z$ où $R = (\sigma_w + \sigma_d)/2 \rightarrow \infty$. Par ailleurs, \hat{E}_{wd}^{o11} vérifie la condition d'optimisation (1.37), c'est à dire

$$(2.10) \quad \hat{E}_{wd}^{o11}(z) = 0 \quad \text{pour } z < 0$$

On obtient alors, à partir de (2.6)

$$(2.11) \quad \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) = \phi_{wd}^{o11}(z) + \frac{2\pi f_d}{3} \left\{ \int_0^{\sigma_d} dx \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z-x) \int_x^{\sigma_d} ds s [c_{dd}^A(s) - \tilde{c}_{dd}^D(s) + 3 \frac{x^2}{s^2} \tilde{c}_{dd}^D(s)] \right. \\ \left. + \int_{-\sigma_d}^0 dx \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z-x) \int_{-x}^{\sigma_d} ds s [c_{dd}^A(s) - \tilde{c}_{dd}^D(s) + 3 \frac{x^2}{s^2} \tilde{c}_{dd}^D(s)] \right\}$$

et la transformée de Fourier de \mathcal{E}_{wd}^{o11} définie par

$$(2.12) \quad \mathcal{E}_{wd}^{o11}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikz} \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) dz$$

vérifie l'équation

$$(2.13) \quad \mathcal{E}_{wd}^{o11}(k) = \phi_{wd}^{o11}(k) + f_d \mathcal{E}_{wd}^{o11}(k) c_d(k)$$

où $c_d(k)$ est la transformée de Fourier à trois dimensions de la fonction $c_d(r)$ définie par

$$(2.14) \quad c_d(r) = \frac{1}{3} \left[c_{dd}^A(r) + 2 \left(\tilde{c}_{dd}^D(r) - 3 \int_r^{\sigma_d} \frac{dt}{t} \tilde{c}_{dd}^D(t) \right) \right]$$

A partir des relations (1.26), on montre que $c_d(r)$ s'exprime à l'aide de \hat{c}_{dd}^A et \hat{c}_{dd}^D

$$(2.15) \quad c_d(r) = \frac{1}{3} \left(\hat{c}_{dd}^A(r) + 2 \hat{c}_{dd}^D(r) \right)$$

qui peut alors être reliée à la solution P.Y., c^o , du fluide de sphères dures

correspondant à la densité $2Kf_d$

$$(2.16) \quad c_d(r) = 2Kc^o(r, 2Kf_d)$$

où $K = \zeta/\eta$ et ζ est défini par l'équation (1.25). Pour inverser la transformée de Fourier (2.13) on utilise la méthode de Baxter [65] qui consiste à factoriser $1 - f_d c_d(k)$

$$(2.17) \quad 1 - f_d c_d(k) = \tilde{Q}(k) \tilde{Q}(-k)$$

où $\tilde{Q}(k)$ est la transformée de Fourier de la fonction de Baxter pour le fluide de sphères dures correspondant à la densité $2Kf_d$

$$(2.18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{Q}(k) = 1 - \int_0^{\sigma_d} \frac{dr}{\sigma_d} Q(r) e^{ikr} \\ \text{où } Q(r) = \alpha \left(\frac{r}{\sigma_d} - 1 \right)^2 + \gamma \left(\frac{r}{\sigma_d} - 1 \right) \text{ pour } r < \sigma_d \\ \text{avec } \alpha = \frac{12\zeta(1+4\zeta)}{(1-2\zeta)^2} \text{ et } \gamma = \frac{24\zeta(1+\zeta)}{(1-2\zeta)^2} \\ \text{et } Q(r) = 0 \text{ pour } r > \sigma_d \end{array} \right.$$

Baxter [65] a montré que $Q(-k)$ est analytique dans le demi-plan complexe inférieur. On inverse donc (2.13) pour $\text{Im}(k) = -\delta < 0$

$$(2.19) \quad \int_{-\infty - i\delta}^{+\infty - i\delta} \mathcal{E}_{wd}^{o11}(k) \tilde{Q}(k) e^{-ikz} dk = \int_{-\infty - i\delta}^{+\infty - i\delta} \frac{\phi_{wd}^{o11}(k) e^{-ikz}}{\tilde{Q}(-k)} dk$$

On sépare $\phi_{wd}^{o11}(k)$ en deux contributions

$$(2.20) \quad \phi_{wd}^{o11}(k) = \phi_{wd}^{-o11}(k) + \phi_{wd}^{+o11}(k)$$

avec

$$(2.21) \begin{cases} \phi_{wd}^{-0,11}(k) = \int_{-\infty}^0 \phi_{wd}^{0,11}(z) e^{ikz} dz \\ \phi_{wd}^{+0,11}(k) = \int_0^{+\infty} \phi_{wd}^{0,11}(z) e^{ikz} dz \end{cases}$$

On peut montrer que $\phi_{wd}^{-0,11}(k)$ est analytique dans le demi-plan inférieur et ne contribue donc pas à (2.19). Avec le potentiel $U_{wd}^{0,11}(z)$ défini par (2.2) on a pour $\phi_{wd}^{+0,11}(k)$

$$(2.22) \quad \phi_{wd}^{+0,11}(k) = -\frac{A}{i(k+i\lambda)}$$

L'équation (2.17) conduit alors pour $\mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z)$ à l'équation

$$(2.23) \quad \mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z) = \frac{A}{-2i\pi} \int_{-\infty-i\delta}^{+\infty-i\delta} \frac{e^{-ikz}}{(k+i\lambda)\tilde{Q}(-k)} dk + \int_0^{\sigma_d} \mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z-t) Q(t) \frac{dt}{\sigma_d}$$

La première intégrale est calculée par la méthode des résidus et on a finalement pour $\mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z)$

$$(2.24) \quad \mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z) = \begin{cases} A \frac{e^{-\lambda z}}{\tilde{Q}(i\lambda)} + \int_0^{\sigma_d} \mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z-t) Q(t) \frac{dt}{\sigma_d} & , z > 0 \\ 0 & , z < 0 \end{cases}$$

où $\tilde{Q}(i\lambda) = \tilde{Q}(k=i\lambda)$ s'obtient facilement à partir de (2.18)

$$(2.25) \quad \begin{aligned} \tilde{Q}(i\lambda) &= \frac{1}{x^3} \left\{ x^3 + \frac{12\gamma}{(1-2\gamma)} x^2 + \frac{72\gamma^2}{(1-2\gamma)^2} x - \frac{24\gamma(1+4\gamma)}{(1-2\gamma)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{24\gamma e^{-x}}{(1-2\gamma)^2} [(1+\gamma)x + 1+4\gamma] \right\} \end{aligned}$$

avec $x = \lambda \sigma_d$

Pour résoudre l'équation (2.24), on peut en prendre la transformée de Laplace, qui est ensuite inversée zone par zone. Cependant, il est plus simple de calculer l'intégrale de (2.24) en utilisant la formule des trapèzes [68]; on obtient alors une formule explicite pour $\mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z)$

$$(2.26) \quad \mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z) = \frac{1}{1 + \frac{p}{2} Q(0)} \left\{ \frac{A e^{-\lambda z}}{\tilde{Q}(i\lambda)} + \sum_{n=1}^{N-1} \left(\mathcal{E}_{wd}^{0,11}(z-np\sigma_d) Q(np) \right) \right\}$$

où p est le pas d'intégration, qui vérifie: $Np = 1$.

L'équation (2.26) permet de calculer $\mathcal{E}_{wd}^{0,11}$ point par point en utilisant la condition (2.10). Nous avons utilisé un pas $p = 0.025$; le résultat pour $\mathcal{E}_{wd}^{0,11}$ est montré et comparé à $\phi_{wd}^{0,11}$ sur la figure II.2. On voit que $\mathcal{E}_{wd}^{0,11}$ est toujours inférieur à $\phi_{wd}^{0,11}$ et s'atténue beaucoup plus vite.

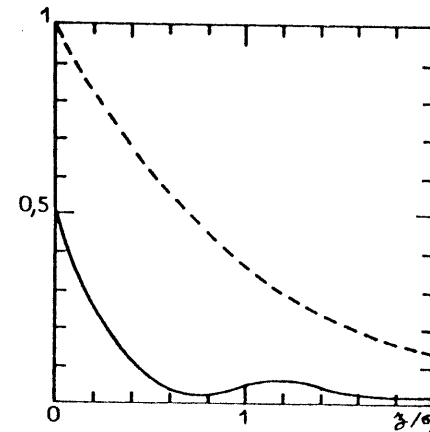


Figure II.2 : $\phi_{wd}^{0,11}$

II.4. Calcul du profil des dipôles

4.a Approximations MSA et LIN

Nous avons vu que dans le cas du mur nu, le potentiel renormalisé mur-dipôle est nul et les approximations MSA ou LIN conduisent au profil des sphères dures; pour obtenir un profil réaliste il est alors nécessaire d'aller au delà de ces approximations. En présence d'un potentiel d'adsorption, le potentiel renormalisé que nous venons de calculer est non nul et en conséquence le profil donné par MSA et LIN diffère de celui des sphères dures. Cependant ces approximations sont à priori aussi criticables en présence ou en l'absence de potentiel mur-dipôle et si nous les considérons ici ce n'est qu'une première étape vers un traitement plus sophistiqué.

Dans l'approximation MSA, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le profil s'écrit: (1.38)

$$(2.27) \quad g_{wd}^{MSA}(z, \theta) = g_{wd}^{\circ}(z) + \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) \cos \theta$$

Par ailleurs, le développement diagrammatique exact du profil est donné par l'équation (1.39) et s'écrit

$$(2.28) \quad g_{wd}(z, \theta) = g_{wd}^{\circ}(z) \exp(\mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) \cos \theta) + \sum_{wd}(z, \theta)$$

De même que pour la fonction de distribution g_{dd} de la phase homogène, l'approximation LIN est obtenue en négligeant \sum_{wd} dans (2.28) et en linéarisant l'exponentielle, on a donc

$$(2.29) \quad g_{wd}^{LIN}(z, \theta) = g_{wd}^{\circ}(z) (1 + \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) \cos \theta)$$

Ces deux approximations (MSA et LIN) sont qualitativement identiques: l'effet du potentiel $U_{wd}^{ad}(z, \theta)$ dans le profil n'est pris en compte que par le potentiel renormalisé \mathcal{E}_{wd} . Dans l'approximation LIN, le fait de multiplier par le profil des sphères dures $g_{wd}^{\circ}(z)$ ne fait qu'amplifier cet effet.

Nous avons calculé le profil $g_{wd}(z, \theta)$ dans ces deux approximations en prenant l'approximation P.Y. pour le profil des sphères dures $g_{wd}^{\circ}(z)$. Nous les comparons sur la figure II.3, pour les paramètres suivants: $\eta = 0.45$, $A = 1$, $\lambda \sigma = 1$ et $\mu^{*2} = 2$; cette valeur de μ^{*2} correspond lorsque $T = 300$ K et $\sigma = 4 \text{ \AA}$ à un moment dipolaire $\mu = 2,3$ D.

La portée du potentiel mur-dipôle étant limitée à la première couche, on voit que dans MSA et LIN l'anisotropie du profil représentée par \mathcal{E}_{wd} est également limitée à la première couche, alors que l'inhomogénéité du liquide s'étend sur environ quatre couches moléculaires, comme dans le cas des sphères dures. Cependant nous ne pouvons pas en déduire que l'effet du potentiel ne se propage pas dans le liquide; en effet nous verrons qu'il s'agit plutôt d'un défaut de MSA et de LIN.

La polarisation du solvant au voisinage de la surface induite par le potentiel d'adsorption conduit à une chute de potentiel $g_s(\text{dip})$ qui s'exprime en fonction du profil par

$$(2.30) \quad g_s(\text{dip}) = -4\pi \int_0^{\infty} P(z) dz = -2\pi \rho_d \rho_s \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} g_{wd}(z, \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta dz$$

où $P(z)$ est la polarisation locale du fluide. Pour MSA on obtient une forme analytique

$$(2.31) \quad g_s(\text{dip}) = -\frac{4\pi}{3} \rho_d \rho_s \frac{A(1-2\gamma)^2}{(1+4\gamma)\lambda\sigma \tilde{Q}(i\lambda)}$$

et pour LIN, $g_s(\text{dip})$ s'écrit

$$(2.32) \quad g_s(\text{dip}) = -\frac{4\pi}{3} \rho_d \rho_s \int_0^{\infty} g_{wd}^{\circ}(z) \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) dz$$

que l'on calcule numériquement.

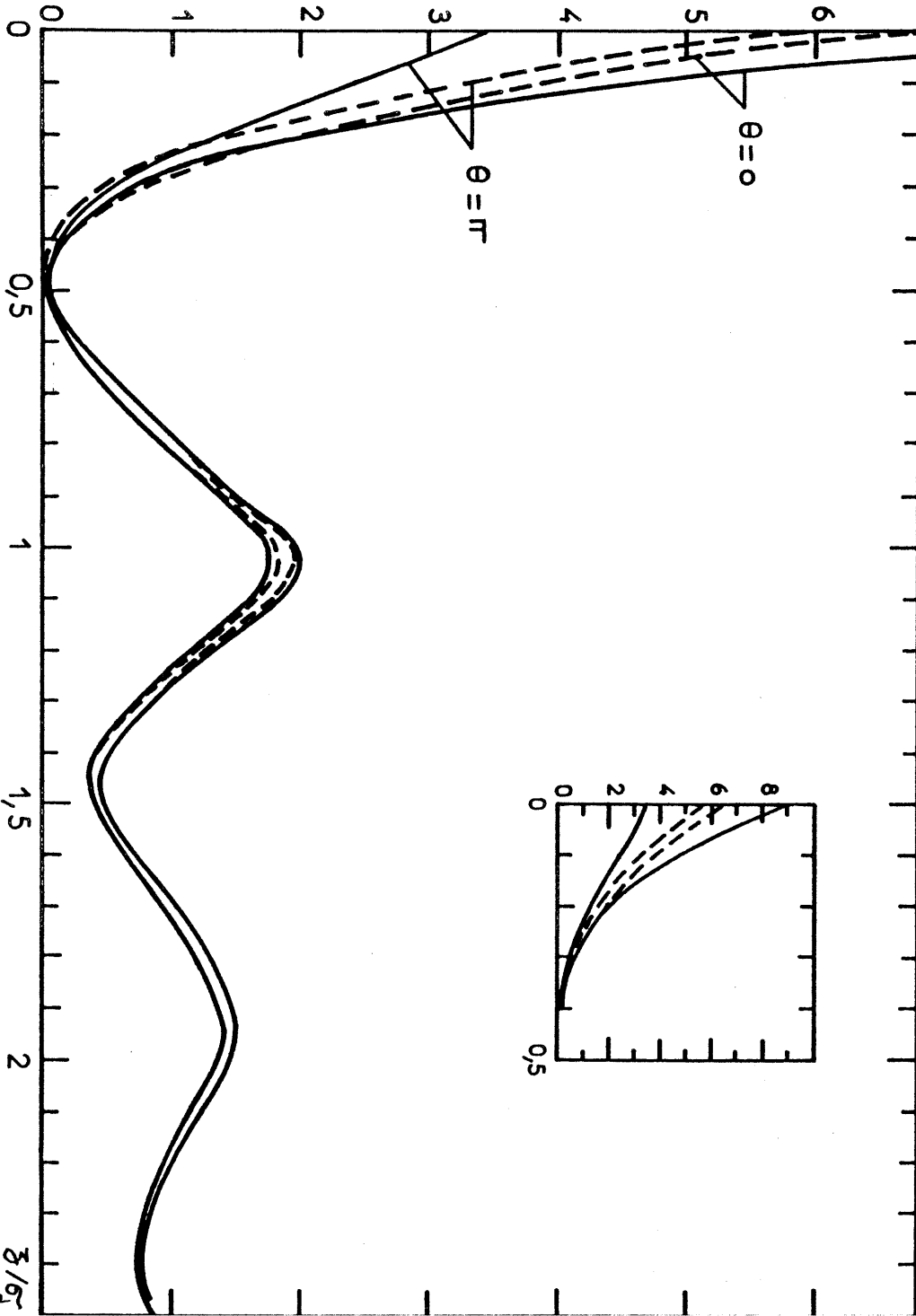


Figure: II.3: Profil normalisé $A=1; \lambda\sigma_s=1; \mu^{*2}=2$
 —: LIN; -.-: M.S.A.

Les résultats pour g_s (dip) sont montrés dans le tableau II.1.

μ^{*2}	1	2
g_s^{MSA} (dip)	-0,3	-0,24
g_s^{LIN} (dip)	-0,58	-0,57

Tableau II.1 : Chute de potentiel à travers l'interface. ($A=1, \lambda\sigma_s=1, \eta=0,45$)

On voit qu'en prenant $A = 1$ (ce qui correspond à $U^- - U^+ = 2kT$) on obtient des valeurs raisonnables pour la chute de potentiel, de l'ordre de 0,3 à 0,6 V, sans faire intervenir comme dans les modèles classiques une constante diélectrique locale ϵ_1 dans la première couche, ni imposer des orientations discrètes pour les molécules.

Il peut être intéressant de déterminer quelle valeur de ϵ_1 serait nécessaire pour obtenir de telles valeurs de g_s (dip) avec un modèle de monocouche à deux états.

Dans un tel modèle g_s (dip) est donné par [8]

$$(2.33) \quad g_s \text{ (dip)} = - \frac{4 \pi N_T \mu}{\epsilon_1} \left(\frac{1 - \exp(-\beta(u^- - u^+))}{1 + \exp(-\beta(u^- - u^+))} \right)$$

où N_T est le nombre de molécules par unité de surface dans la première couche que l'on peut estimer à partir du profil par

$$(2.34) \quad N_T = \frac{\rho_d}{4 \pi \epsilon_0} \int_0^{\sigma_s/2} dz \int d\Omega g_{wd}(z, \theta)$$

Dans MSA et LIN la partie angulaire du profil ne contribue pas à cette intégrale et l'on peut remplacer $g_{wd}(z, \theta)$ par le profil des sphères dures $g_{wd}^{\circ}(z)$. On obtient alors pour $\eta = 0,45$, $N_T = 0,77/\sigma_d^2$, une valeur inférieure à celle de l'empilement compact $N_T = 1,15/\sigma_d^2$. En portant cette valeur dans (2.33) on obtient avec $(U^- - U^+) = 2kT$ et $\mu^{*2} = 2$

$$(2.35) \quad g_s(\text{dip}) = \frac{3,1}{\epsilon_1} \text{ Volts}$$

Si l'on ajuste ce résultat sur ceux de MSA et de LIN on obtient respectivement $\xi_1 = 13$ et $\xi_1 = 5,5$. Il est intéressant de noter que cette dernière valeur de ξ_1 , ajustée sur LIN, est comparable aux valeurs utilisées généralement dans les modèles classiques pour caractériser la couche interne [8,10,18]. Ceci montre bien une fois de plus [16,17,68] que cette constante diélectrique effective n'est pas due simplement à la polarisabilité moléculaire (qui n'est pas prise en compte dans notre modèle) mais intègre des effets dus aux corrélations d'orientation entre les dipôles permanents.

Dans une expression classique telle que (2.33) les dipôles s'orientent librement et en conséquence $g_s(\text{dip})$ croît linéairement avec μ . Mais deux dipôles parallèles situés à la même distance du mur se repoussent et la prise en compte des corrélations dipôle-dipôle diminue la probabilité de telles configurations. Il y a compétition entre ces deux effets et nous trouvons finalement que $g_s(\text{dip})$ ne dépend pratiquement pas de μ (voir le tableau II.1). Il nous faut toutefois remarquer que dans la réalité on peut s'attendre à ce que le potentiel d'adsorption dépende aussi, même de manière indirecte, de la valeur de μ et la dépendance finale de $g_s(\text{dip})$ avec μ peut être assez compliquée.

Nous allons maintenant considérer des approximations plus élaborées que MSA ou LIN.

4.b Prise en compte des diagrammes en chaîne linéaires en ϵ_{wd}

Nous venons de voir que dans MSA ou LIN l'anisotropie du profil créée par le potentiel (2.1) est limitée à la première couche moléculaire. Il nous paraît important d'examiner s'il s'agit d'un défaut de ces approximations ou bien d'une conséquence de la portée limitée de ce potentiel. Pour cela nous devons considérer une approximation plus fine pour le profil et donc prendre en compte certains diagrammes de \sum_{wd} . Nous nous limiterons néanmoins aux diagrammes linéaires en ϵ_{wd} : nous négligeons donc les diagrammes contenant la liaison Ψ_{wd} (voir annexe), et nous linéarisons l'exponentielle dans (2.28). Pour traiter la perturbation dans le liquide nous ne retiendrons que les diagrammes ayant une structure en chaîne: ce sont les plus simples c'est à dire les moins connectés et les diagrammes négligés sont alors au moins en ϵ_{wd}^3 . En effet, en vertu de l'intégration angulaire, tout diagramme comprenant un point noir d'où part un nombre impair de liaisons ϵ (ϵ_{wd} ou ϵ_{dd}) est nul. On a par exemple



A partir de la définition donnée dans l'annexe 1 on voit que \sum_{wd} se met sous la forme

$$(2.36) \quad \sum_{wd}(z, \theta) = g_{wd}^{\circ}(z) \sum_{wd}^{(1)}(z, \theta)$$

où $\sum_{wd}^{(1)}(z, \theta)$ est la somme de tous les diagrammes de $\sum_{wd}(z, \theta)$ ne contenant pas de liaison h_{wd}° entre les deux points blancs. Le profil à l'ordre ϵ_{wd} s'écrit alors

$$(2.37) \quad g_{wd}(z, \theta) = g_{wd}^{\circ}(z) \left(1 + \epsilon_{wd}^{\circ,1}(z) \cos \theta + \sum_{wd}^{(1)}(z, \theta) \right) \\ = g^{\circ}(z) \left(1 + \sum_{wd}^{(1)}(z, \theta) \right)$$

Dans un premier temps on considère, parmi les diagrammes de \sum'_{wd} ayant une structure en chaîne et contenant la liaison E_{wd} , la somme suivante

$$(2.38) \quad S_{wd}(0,1) = \text{O} \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{etc...}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\text{O}}$
 $\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$
 $\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$

où $\text{O} \text{---} \text{O}$ est une liaison E et $\text{O} \text{---} \bullet$ une liaison h^o .

Il est facile de voir à partir de (2.38) que $S_{wd}(z, \theta)$ vérifie l'équation intégrale suivante

$$(2.39) \quad S_{wd}(z, \theta) = E_{wd}(z, \theta) + \frac{P_d}{4\pi} \int S_{wd}(z_2, \theta_2) h_{wd}^o(z_2) E_{dd}(z, 1) dz_2$$

Compte tenu des invariants rotationnels sur lesquels se développent les potentiels renormalisés E_{dd} et E_{wd} , on peut expliciter la dépendance angulaire de S_{wd} ; on trouve

$$(2.40) \quad S_{wd}(z, \theta) = S_{wd}^{o11}(z) \cos \theta$$

Si on ne conserve que S_{wd} dans \sum'_{wd} , le profil $g_{wd}(z, \theta)$ est donc donné par

$$(2.41) \quad g_{wd}(z, \theta) = g_{wd}^o(z) (1 + S_{wd}(z, \theta))$$

Pour comprendre le sens physique de cette approximation il nous paraît utile dans un premier temps de la comparer à MSA. Pour cela nous allons expliciter le développement diagrammatique de ces deux approximations en terme de liaisons \emptyset . Le développement de MSA est le suivant

$$(2.42) \quad h_{wd}^{MSA}(z, \theta) - h_{wd}^o(z) = \text{O} \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{etc...}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\text{O}}$
 $\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$
 $\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$

où $\text{O} \text{---} \text{O}$ représente une liaison \emptyset (\emptyset_{dd} ou \emptyset_{wd})

Par ailleurs, en utilisant le développement (2.38) et la définition des potentiels renormalisés (annexe 1) on peut mettre $S(0,1)$ sous la forme

$$(2.43) \quad S_{wd}(0,1) = \sum_{n=0}^{\infty} S^{(n)}(0,1)$$

où $S^{(n)}(0,1)$ est la somme des chaînes de liaisons \emptyset , comprenant un point blanc w et un point blanc d , n points noirs f_j , et décorées d'un nombre quelconque (au maximum égal à n) de liaisons h_{wd}^o connectant le point blanc w à un point noir f_j . On a par exemple

$$S^{(0)}(0,1) = \text{O} \text{---} \text{O}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\text{O}}$

$$S^{(1)}(0,1) = \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$
 $\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$

$$S^{(2)}(0,1) = \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$
 $\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$

On peut écrire $S^{(n)}$ d'une autre manière en introduisant des liaisons g_{wd}^o et, pour cela, on procède par récurrence. Supposons que $S^{(n)}$ est la chaîne de liaisons \emptyset comprenant un point blanc w , un point blanc d , n points noirs f_j et décorée d'une liaison g_{wd}^o entre le point blanc w et chaque point noir f_j ; c'est à dire

$$S^{(0)}(0,1) = \text{O} \text{---} \text{O}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\text{O}}$

$$S^{(1)}(0,1) = \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$

$$S^{(2)}(0,1) = \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O}$$

$\underset{0}{\text{O}} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\bullet} \quad \underset{1}{\text{O}}$

Nous pouvons relier $S^{(n+1)}$ à $S^{(n)}$ en séparant $S^{(n+1)}$ en deux contributions

$$(2.44) \quad S^{(n+1)}(0,1) = S_0^{(n+1)}(0,1) + S_1^{(n+1)}(0,1)$$

où $S_0^{(n+1)}$ est la somme de tous les diagrammes de $S^{(n+1)}$ tels que le dernier point noir β_j n'est pas connecté au mur et $S_1^{(n+1)}$ est la somme de tous les diagrammes de $S^{(n+1)}$ où le dernier point noir β_j est connecté au mur par une liaison h_{wd}^0 .

On a, par exemple pour $n = 1$

$$S_0^{(2)}(0,1) = \begin{array}{c} \text{O} \cdots \bullet \cdots \bullet \cdots \text{O} + \text{O} \cdots \bullet \cdots \bullet \cdots \text{O} \\ \text{0} \qquad \qquad \qquad \text{1} \qquad \qquad \qquad \text{0} \qquad \qquad \qquad \text{1} \end{array}$$

$$S_1^{(2)}(0,1) = \begin{array}{c} \text{O} \cdots \bullet \cdots \bullet \cdots \text{O} + \text{O} \cdots \bullet \cdots \bullet \cdots \text{O} \\ \text{0} \qquad \qquad \qquad \text{1} \qquad \qquad \qquad \text{0} \qquad \qquad \qquad \text{1} \end{array}$$

C'est à dire que $S_0^{(n+1)}$ et $S_1^{(n+1)}$ sont liées à $S^{(n)}$ par

$$S_0^{(n+1)}(0,1) = \frac{\rho_d}{4\pi} \int S^{(n)}(0,2) h_{wd}^0(r_{02}) \phi_{dd}(2,1) d2$$

$$(2.45) \quad S_1^{(n+1)}(0,1) = \frac{\rho_d}{4\pi} \int S^{(n)}(0,2) \phi_{dd}(2,1) d2$$

ou encore

$$(2.46) \quad S^{(n+1)}(0,1) = \frac{\rho_d}{4\pi} \int S^{(n)}(0,2) g_{wd}^0(r_{02}) \phi_{dd}(2,1) d2$$

On voit donc que si $S^{(n)}$ vérifie notre hypothèse de départ il en est de même pour $S^{(n+1)}$. Comme cette hypothèse est vraie pour $n = 1$ on en déduit qu'elle est vérifiée pour toute valeur de n , c'est à dire que S_{wd} a pour développement diagrammatique

$$(2.47) \quad S_{wd}(0,1) = \begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{O} + \text{O} \cdots \bullet \cdots \text{O} + \text{O} \cdots \bullet \cdots \bullet \cdots \text{O} \\ \text{0} \quad \text{1} \qquad \text{0} \quad \text{1} \qquad \text{0} \quad \text{1} \end{array}$$

et le développement diagrammatique en liaisons ϕ de l'approximation (2.41) s'écrit donc

$$(2.48) \quad h_{wd}(z,\theta) - h_{wd}^0(z) = \begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{O} + \text{O} \cdots \bullet \cdots \text{O} \\ \text{0} \quad \text{1} \qquad \text{0} \quad \text{1} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \cdots \bullet \cdots \bullet \cdots \text{O} \\ \text{0} \quad \text{1} \end{array} + \text{etc...}$$

La différence avec le développement (2.42) de l'approximation MSA est donc que chaque point est relié au mur par une liaison $g_{wd}^0(z)$. Cette différence est importante puisque, la fonction $g_{wd}^0(z)$ étant nulle pour $z < 0$, le développement (2.48) impose à toutes les particules de se trouver uniquement dans la région occupée par le liquide. Dans l'approximation MSA cette contrainte n'est imposée que sur le résultat final par la condition d'optimisation ($\epsilon_{wd}(z < 0, \theta) = 0$). Dans le cas d'un liquide homogène cette même situation existe; cependant le volume de la particule w (semblable aux autres) est négligeable alors que dans le cas du mur ce volume est infini et on s'attend à une correction importante.

Il peut être intéressant également de traduire l'approximation (2.41) en terme de fonction de corrélation directe mur-particule $c_{wd}(z, \theta)$. Cela revient à chercher l'équation de type 0.2. que vérifie le profil donné par (2.41). Pour cela on porte (2.39) dans (2.41) et on obtient pour h_{wd}

$$(2.49) \quad h_{wd}(z_1, \theta_1) = h_{wd}^0(z_1) + \epsilon_{wd}(z_1, \theta_1) + h_{wd}^0(z_1) S_{wd}(z_1, \theta_1) + \frac{\rho_d}{4\pi} \int S_{wd}(z_2, \theta_2) h_{wd}^0(z_2) \epsilon_{dd}(2,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

On peut remplacer dans l'intégrale $\epsilon_{dd}(1,2)$ par $h_{dd}^0(r_{12}) + \epsilon_{dd}(1,2)$ puisque le terme isotrope h_{dd}^0 ne donne aucune contribution en vertu de (2.40) et de l'intégration sur Ω_2 . En se rappelant que $h_{dd}^0(1,2) + \epsilon_{dd}(1,2)$ correspond à la solution MSA pour $h_{dd}(1,2)$ on a

$$\begin{aligned}
 (2.50) \quad h_{wd}(z_1, \theta_1) &= h_{wd}^{MSA}(z_1, \theta_1) + h_{wd}^o(z_1) S_{wd}(z_1, \theta_1) \\
 &+ \frac{\rho_d}{4\pi} \int S_{wd}(z_2, \theta_2) h_{wd}^o(z_2) h_{dd}^{MSA}(z_1, \theta_1) d\vec{r}_2 d\Omega_2 \\
 &= c_{wd}^{MSA}(z_1, \theta_1) + h_{wd}^o(z_1) S_{wd}(z_1, \theta_1) \\
 &+ \frac{\rho_d}{4\pi} \int [c_{wd}^{MSA}(z_2, \theta_2) + h_{wd}^o(z_2) S_{wd}(z_2, \theta_2)] h_{dd}^{MSA}(z_1, \theta_1) d\vec{r}_2 d\Omega_2
 \end{aligned}$$

Pour obtenir cette dernière égalité, on a utilisé l'équation d'O.Z. que vérifie la solution MSA. Il est donc clair à partir de (2.50) que l'approximation (2.41) revient à traiter la phase homogène dans l'approximation MSA ($h_{dd} = h_{dd}^{MSA}$), et à prendre pour la fonction de corrélation directe mur-dipôle

$$(2.51) \quad c_{wd}(z, \theta) = c_{wd}^{MSA}(z, \theta) + h_{wd}^o(z) S_{wd}(z, \theta)$$

$c_{wd}(z, \theta)$ peut être séparée en une partie angulaire et une partie isotrope. Cette dernière est simplement la fonction de corrélation directe mur-particule de l'approximation MSA en l'absence de potentiel d'adsorption et elle coïncide avec la fonction de corrélation mur-sphère dure $c_{wd}^o(z)$. A partir de (2.51), en explicitant c_{wd}^{MSA}

$$(2.52) \quad c_{wd}^{MSA}(z, \theta) = c_{wd}^o(z) + \phi_{wd}(z, \theta)$$

on obtient finalement

$$(2.53) \quad c_{wd}(z, \theta) = c_{wd}^o(z) + [\phi_{wd}^{o11}(z) + h_{wd}^o(z) S_{wd}^{o11}(z)] \cos \theta$$

Pour calculer $S_{wd}^{o11}(z)$ défini par l'équation (2.40) nous n'avons pas résolu l'équation intégrale (2.39), qui est du même type que (2.4) mais plus difficile à résoudre car S_{wd} ne vérifie pas de condition d'optimisation et n'est donc pas connue pour $z < 0$. D'autre part la transformée de Fourier de S_{wd}^{o11} ne paraît pas reliée simplement à une autre fonction connue comme $c_d(k)$ pour $\mathcal{E}_{wd}^{o11}(k)$. Nous avons donc calculé les premiers termes de $S_{wd}^{o11}(z)$ à partir de son développement diagrammatique

$$(2.54) \quad S_{wd}^{o11}(z) = \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) + \sum_{n=1}^{\infty} K_n(z)$$

où $K_n(z)$ correspond au diagramme de (2.38) comprenant n point noirs. Par un calcul similaire à celui conduisant à (2.11) pour $\mathcal{E}_{wd}^{o11}(z)$ on obtient pour $K_n(z)$

$$(2.55) \quad K_n(z) = \frac{2\pi\rho_d}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} dx t_n(x) \int_{|z-x|}^{z+x} s ds \left[h_{dd}^A(s) - h_{dd}^D(s) + 3h_{dd}^D(s) \frac{(z-x)^2}{s^2} \right]$$

Comme dans le calcul de $\mathcal{E}_{wd}^{o11}(z)$ la partie à longue portée de $h_{dd}^D(s)$ (en $1/s^3$) ne contribue pas à cette intégrale. La fonction $t_n(z)$ est définie par

$$(2.56) \quad t_1(z) = \mathcal{E}_{wd}^{o11}(z) h_{wd}^o(z) \quad \text{et} \quad t_{n+1}(z) = K_n(z) h_{wd}^o(z)$$

Le développement (2.54) converge heureusement assez vite comme on peut le voir sur les figures II.4a et II.4b qui représentent les premiers termes $K_n(z)$ calculés avec les paramètres: $\eta = 0,366$, $\mu^* = 2$, $A = 1$, $\lambda\sigma = 1$ ou 5 . Le profil des sphères dures est calculé dans l'approximation GMSA et il en sera de même dans la suite de ce travail. On voit que $K_n(z)$ est négligeable pour $n \gg 4$; de plus nous remarquons que les deux premiers termes, c'est à dire les termes au premier et au second ordre en \mathcal{E}_y , sont de loin les plus importants. Cela nous montre donc une fois de plus qu'il est raisonnable de se limiter à l'ordre 2 en \mathcal{E}_{dd} dans les développements diagrammatiques.

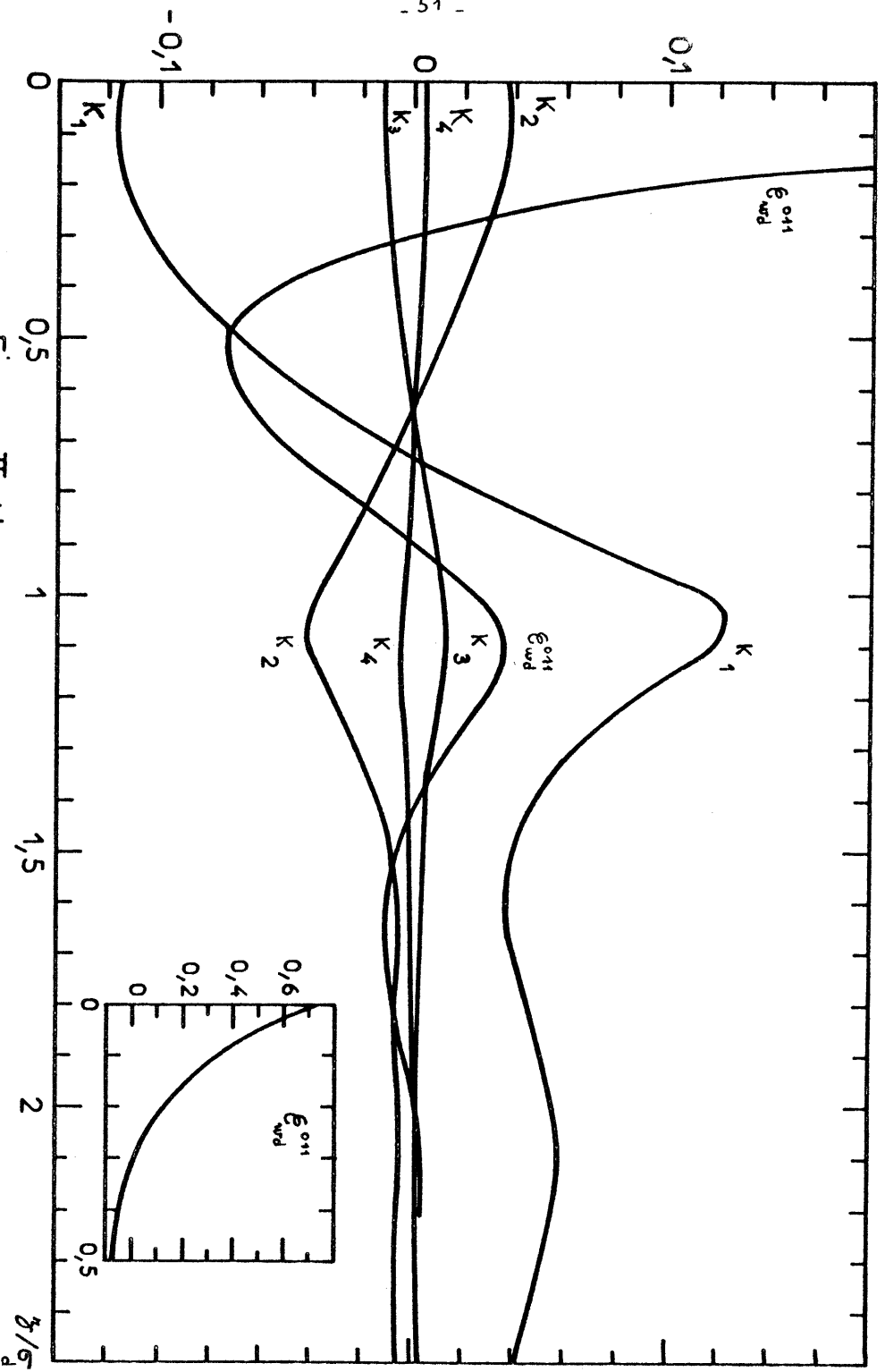


Figure II. 4b: $\lambda_g^0 = 5; A = 1$.

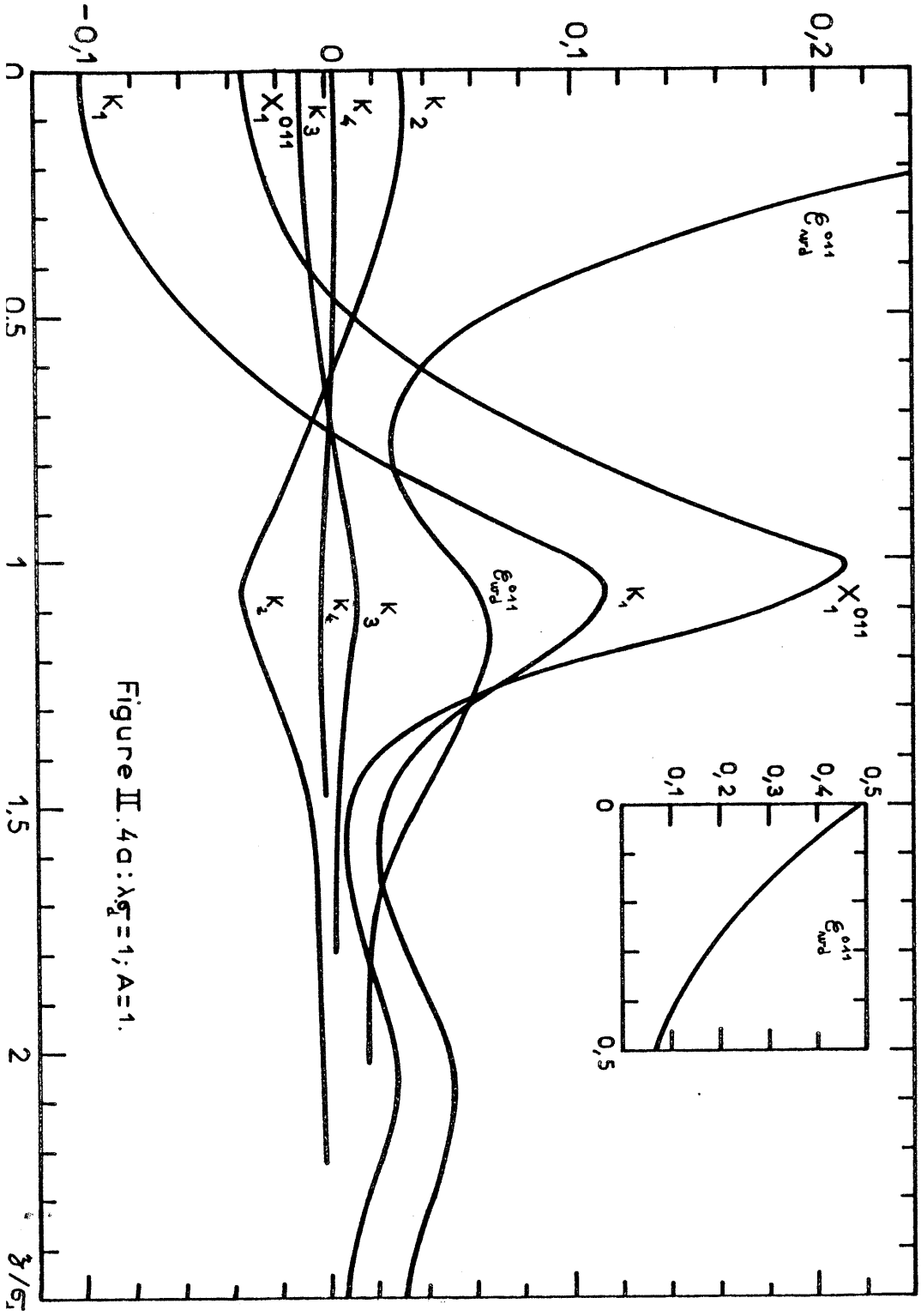
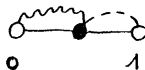


Figure II. 4a: $\lambda_g^0 = 1; A = 1$.

Nous venons de voir (eq. (2.50) à (2.53)) que l'approximation (2.41) pour le profil traite la phase homogène par MSA. Mais nous savons que MSA (voir chapitre I) ne donne pas de bons résultats pour la fonction de corrélation totale h_{dd} de la phase homogène, alors qu'un bon accord avec les résultats de simulations est obtenu avec l'approximation LIN. Il nous paraît donc nécessaire de prendre en compte dans (2.37) des diagrammes supplémentaires de Σ'_{wd} afin de mieux traiter la phase homogène. D'autre part compte tenu des résultats obtenus pour les termes $K_n(z)$ il est raisonnable de se limiter à l'ordre 2 en \mathcal{E}_{dd} .

Nous ne considérons que les diagrammes ayant un point nodal c'est à dire ceux qui se mettent sous la forme d'un produit de convolution (cela revient à négliger les diagrammes de type "bridges") Dans ces diagrammes on peut séparer une partie caractéristique de la surface, connectée au point blanc w, et une partie caractéristique du volume, connectée au point blanc d. Le fait de se limiter à l'approximation LIN pour la fonction de corrélation de la phase homogène revient à ne considérer que les diagrammes dans lesquels la partie caractéristique du volume est linéaire en \mathcal{E}_{dd} .

Considérons donc les diagrammes de Σ'_{wd} linéaires en \mathcal{E}_{wd} , ayant une structure de chaîne, qui ne sont pas déjà contenus dans S_{wd} , et sont soumis aux restrictions précédentes. A l'ordre \mathcal{E}_{dd} , il ne reste que le diagramme $X_1(z, \theta)$ défini par

$$(2.57) \quad X_1(0, 1) = \text{Diagramme}$$


$X_1(z, \theta)$ se met sous la forme

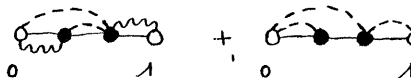
$$(2.58) \quad X_1(z, \theta) = X_1^{011}(z) \cos \theta$$

avec

$$(2.59) \quad X_1^{011}(z) = \frac{2\pi\beta}{3} \int_0^\infty dx g_{wd}^0(x) \mathcal{E}_{wd}^{011}(x) \int ds s \frac{e^{z+x}}{|z-x|} h_{dd}^c(s) \cdot [h_{dd}^\Delta(s) - h_{dd}^D(s) + 3h_{dd}^D(s)]$$

On trouve (voir la figure II.3a), comme on peut s'y attendre, que $X_1^{011}(z)$ est comparable à $K_1(z)$.

A l'ordre 2 en \mathcal{E}_{dd} , il reste deux diagrammes dont la somme est notée $X_2(z, \theta)$

$$(2.60) \quad X_2(0, 1) = \text{Diagramme 1} + \text{Diagramme 2}$$


on a aussi

$$(2.61) \quad X_2(z, \theta) = X_2^{011}(z) \cos \theta$$

avec

$$(2.62) \quad X_2^{011}(z) = \frac{2\pi\beta}{3} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dx X_1^{011}(x) h_{wd}^0(x) \int ds s \frac{e^{z+x}}{|z-x|} g_{dd}^c(s) \left[h_{dd}^\Delta(s) - h_{dd}^D(s) + 3h_{dd}^D(s) \frac{(z-x)^2}{s^2} \right] + \int_{-\infty}^{+\infty} dx K_1(x) h_{wd}^0(x) \int ds h_{dd}^0(s) \left[h_{dd}^\Delta(s) - h_{dd}^D(s) + 3h_{dd}^D(s) \frac{(z-x)^2}{s^2} \right] \right\}$$

On trouve alors que $X_2^{011}(z)$ n'apporte qu'une faible contribution à $\Sigma'_{wd}(z)$ (de l'ordre de 10^{-3}).

Notre approximation finale pour Σ'_{wd} , que nous noterons Σ_{wd}^* s'écrit donc

$$(2.63) \quad \sum_{wd}^* (z, \theta) = (S_{wd}^{o11}(z) + X_1^{o11}(z) + X_2^{o11}(z)) \cos \theta$$

$$= \sum_{wd}^{*o11}(z) \cos \theta$$

Nous pouvons remarquer par ailleurs que le fait de traiter la fonction de corrélation totale h_{dd} de la phase homogène par QUAD (1.42), ou ses variantes [52], n'apporte aucune correction supplémentaire aux diagrammes en chaîne, car en vertu de la dépendance angulaire de ϵ_{dd} et de ϵ_{wd} on a

$$= 0$$

Sur les figures II.5a et II.5b, on compare les fonctions ϵ_{wd}^{o11} , S_{wd}^{o11} et \sum_{wd}^{*o11} . Contrairement à ϵ_{wd}^{o11} les fonctions S_{wd}^{o11} et surtout \sum_{wd}^{*o11} présentent un pic très prononcé en $z \approx \sigma_j$, c'est à dire que la perturbation due au potentiel d'adsorption s'étend maintenant jusqu'à la deuxième couche moléculaire. Lorsque \sum_{wd}^* est approché par \sum_{wd}^{LIN2} le profil des dipôles, donné par (2.37), que nous notons g_{wd}^{LIN2} s'écrit

$$(2.64) \quad g_{wd}^{LIN2}(z, \theta) = g_{wd}^o(z) (1 + \sum_{wd}^{*o11}(z) \cos \theta)$$

Ce profil a deux points communs avec les approximations MSA (2.27) et LIN (2.28): il est linéaire en ϵ_{wd} et présente la même dépendance angulaire. Par contre, avec ce profil, les dipôles sont orientés sur les deux premières couches moléculaires, et non plus seulement dans la première couche (voir les figures II.6a et II.6b qui représentent le profil LIN2 pour $\lambda \sigma_j = 1$ ou 5).

Néanmoins l'approximation (2.64) souffre encore d'un grave défaut: en effet lorsque le potentiel d'adsorption est nul on retrouve le profil des sphères dures.

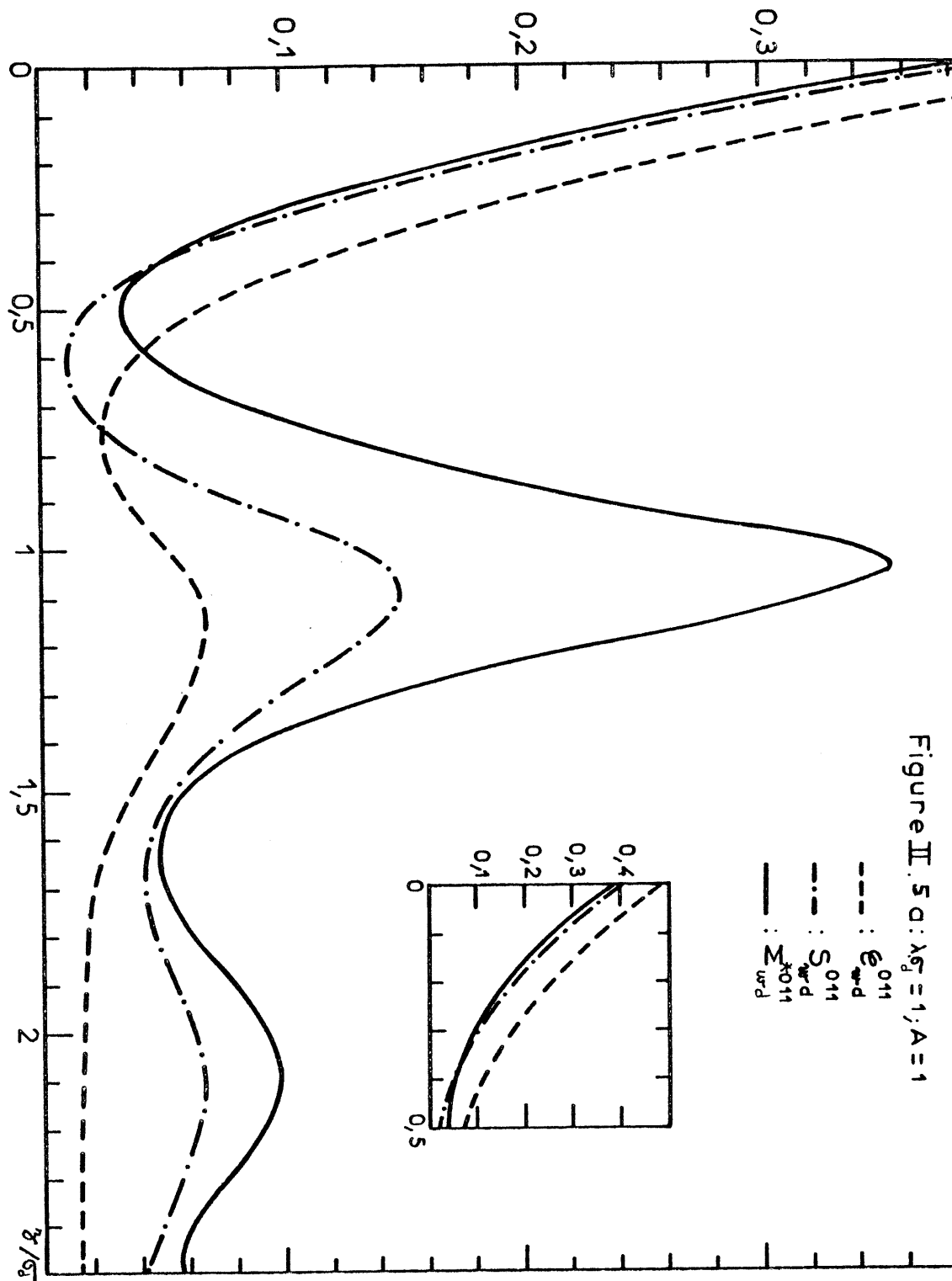


Figure II.5 a: $\lambda \sigma_j = 1; A = 1$

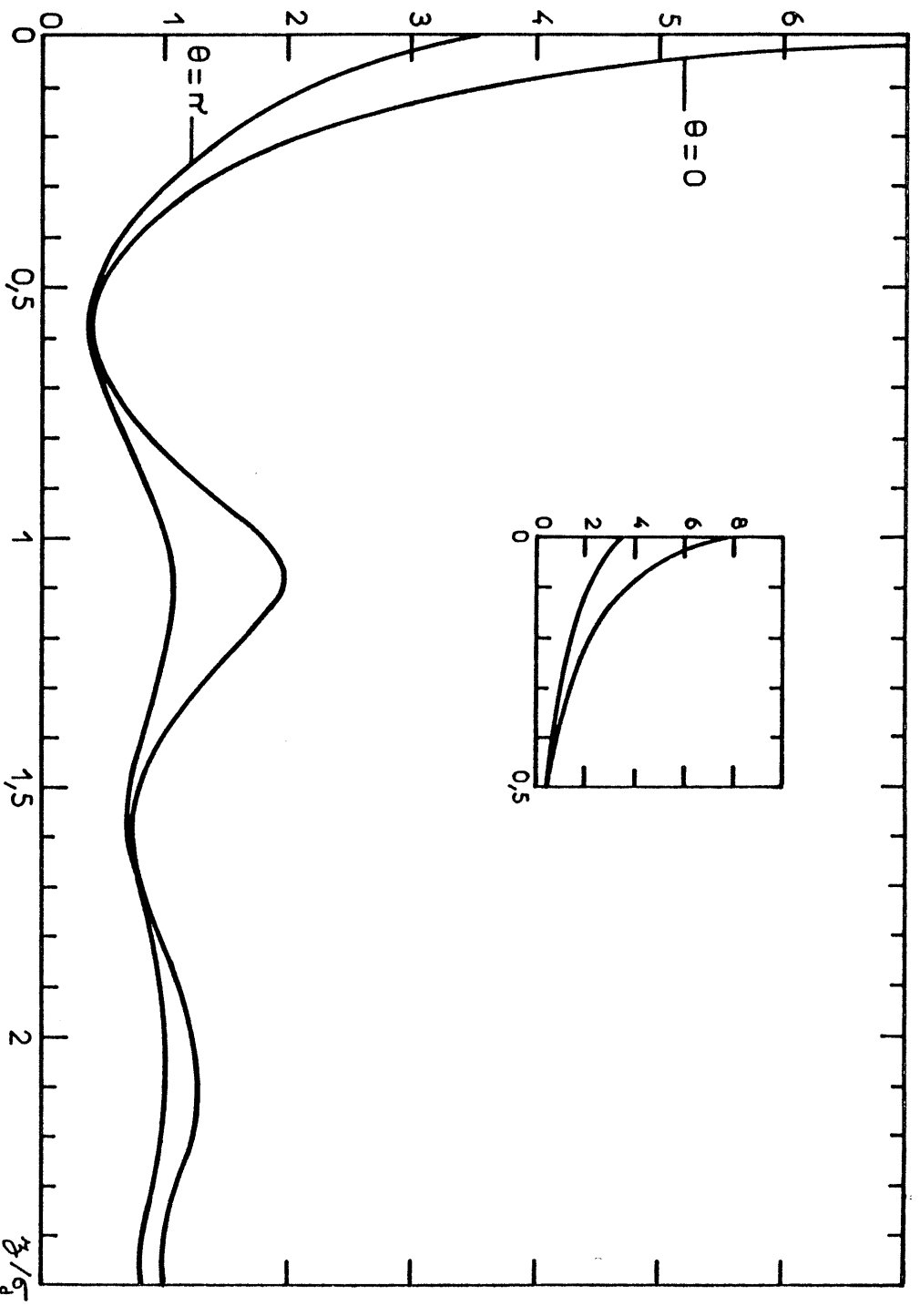


Figure II.6a : Profil normalisé LIN.2.
 $\eta = 0,366$; $\mu^{*2} = 2$; $\lambda\sigma_z^2 = 1$; $A = 1$.

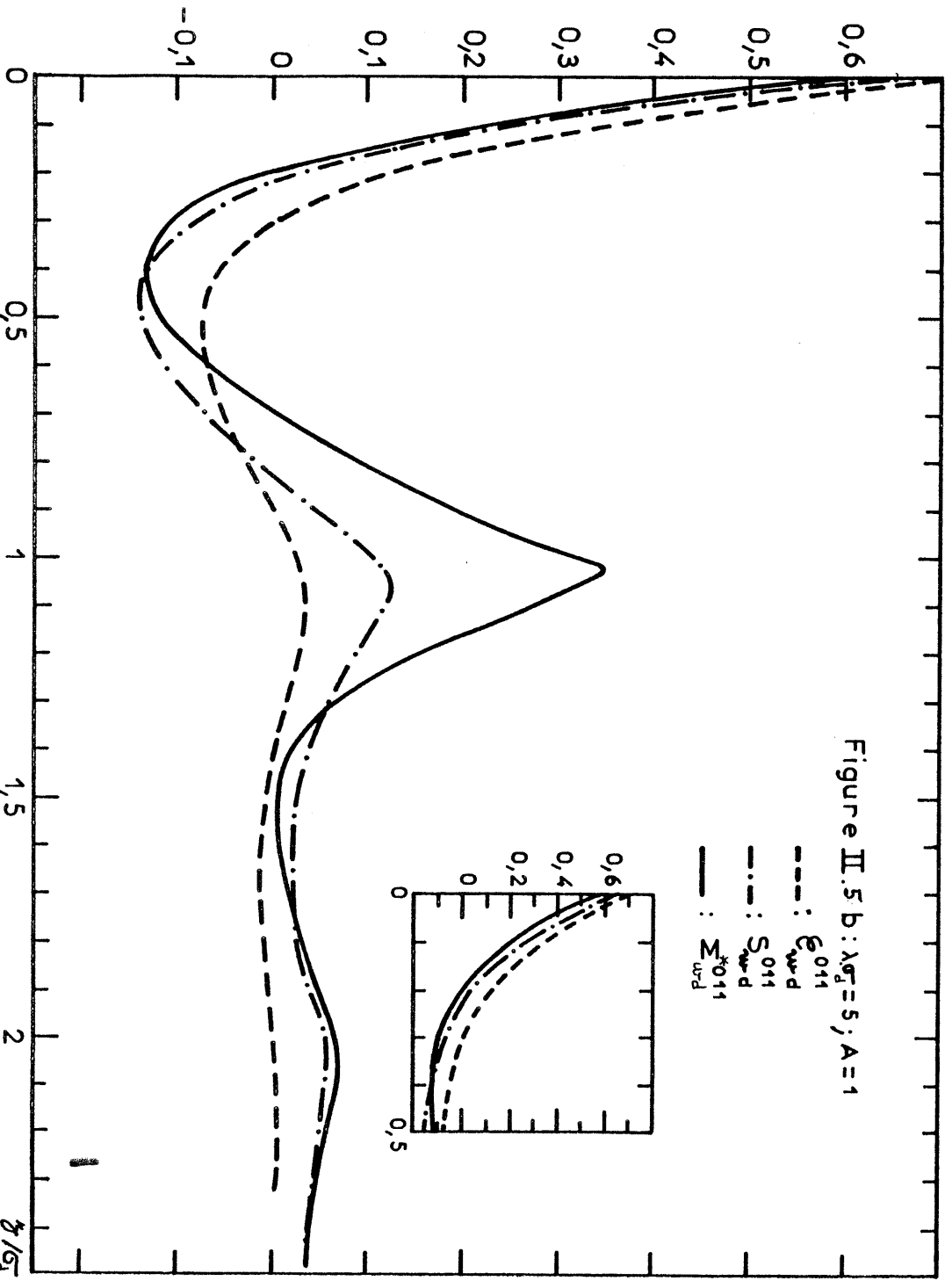


Figure II.5b : $\lambda\sigma_z^2 = 5$; $A = 1$

--- : ϵ_{uv}^{011}
 - - - : S_{uv}^{011}
 - · - : Σ_{uv}^{*011}
 · · · : Σ_{uv}^{*011}

4.c Prise en compte de la structure orientationnelle en l'absence de potentiel d'adsorption

Nous venons d'introduire une approximation pour le profil qui décrit la propagation, à l'intérieur du fluide, de la perturbation due au potentiel d'adsorption U_{wd}^{ad} . Cependant cette approximation ne tient pas compte de la dépendance angulaire du profil en l'absence de potentiel mur-dipôle, dépendance qui est mise en évidence aussi bien par l'approximation (1.49) de Badiali et Boudh-Hir que par la simulation sur ordinateur [45]. C'est cette dépendance angulaire que nous voulons maintenant prendre en compte.

De façon générale, que le potentiel U_{wd}^{ad} soit nul ou non, le profil se met sous la forme (2.37)

$$(2.65) \quad g_{wd}(z, \theta) = g_{wd}^0(z) (1 + \Sigma'(z, \theta))$$

Notons Σ_{wd}^{i0} la valeur de Σ'_{wd} lorsque le mur est nu ($U_{wd}^{ad} = 0$). Σ_{wd}^{i0} est donc la somme de tous les diagrammes de Σ'_{wd} qui ne comprennent pas la liaison E_{wd} , et nous avons vu qu'une bonne approximation pour Σ_{wd}^{i0} est celle donnée par Badiali [43] dans l'équation (1.49)

$$(2.66) \quad g_{wd}^0(z) \Sigma_{wd}^{i0}(z, \theta) = g_i(z) - g_{wd}^0(z) + f(z) \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right)$$

où $g_i(z)$ et $f(z)$ sont données par les équations (1.50) et (1.51). Il est clair que dans l'approximation (2.63) pour Σ'_{wd} , que nous avons notée Σ_{wd}^* , tous les diagrammes de Σ_{wd}^{i0} sont ignorés (chaque diagramme de Σ_{wd}^* contient une liaison E_{wd}). Si D est un diagramme de Σ'_{wd} contenant la liaison E_{wd} alors le produit D Σ_{wd}^{i0} appartient aussi à Σ'_{wd} . Il est donc naturel de considérer maintenant l'approximation

$$(2.67) \quad \Sigma'_{wd}(z, \theta) = (1 + \Sigma_{wd}^{i0}(z, \theta)) (1 + \Sigma_{wd}^*(z, \theta)) - 1$$

où $\Sigma_{wd}^{i0}(z, \theta)$ est donné par (2.66). Ceci définit une nouvelle approximation

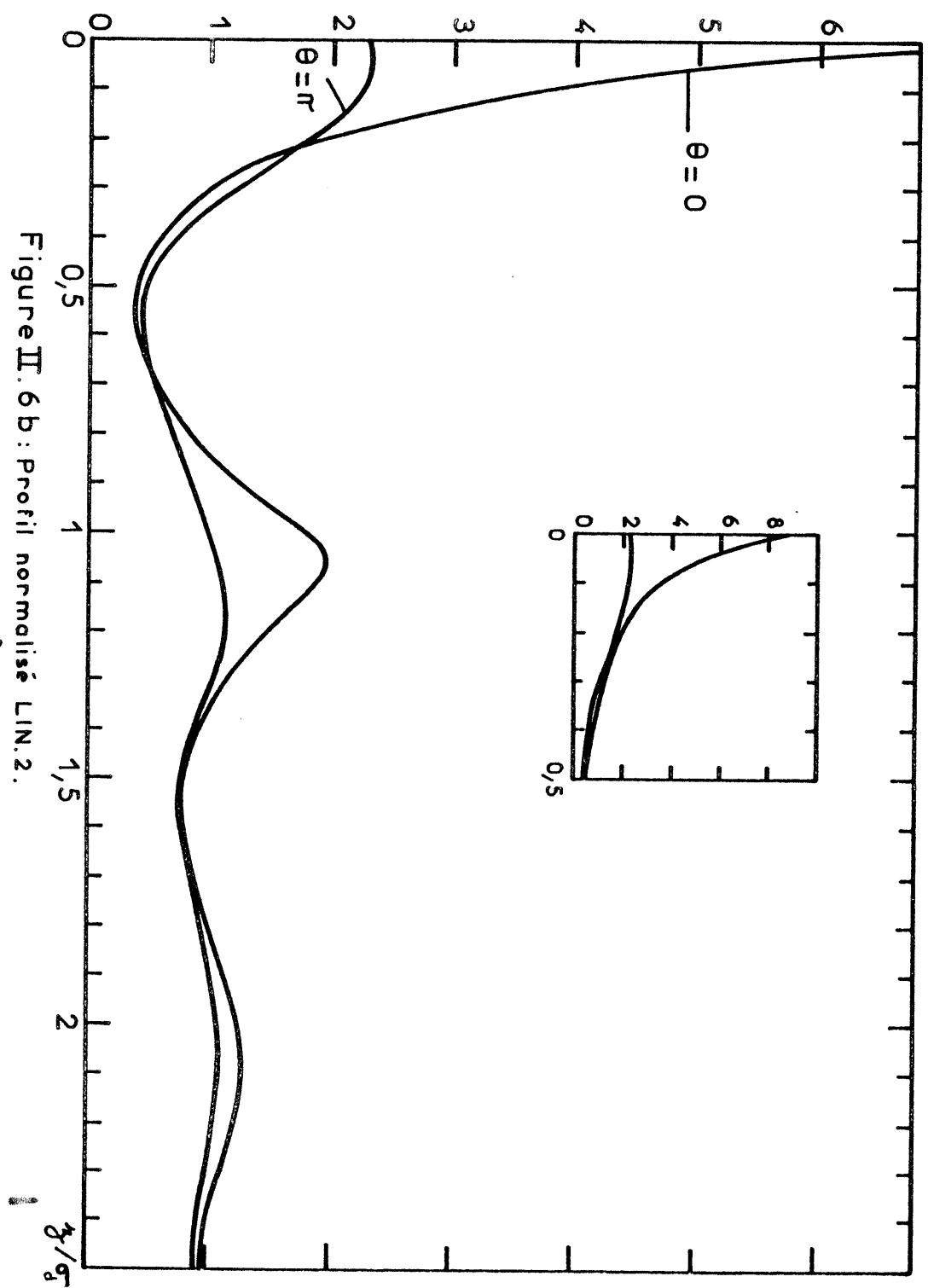
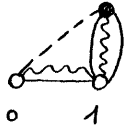


Figure II.6b : Profil normalisé LIN.2.

pour le profil que nous noterons $g_{wd}^{DIP}(z, \theta)$ et qui s'écrit

$$(2.68) \quad g_{wd}^{DIP}(z, \theta) = [g_i(z) + f(z)(\cos^2 \theta - \frac{1}{3})] (1 + \sum_{wd}^{*011} |z| \cos \theta)$$

Un diagramme type de cette approximation est le suivant



Il existe toutefois des diagrammes de \sum_{wd}' , non contenus dans (2.67), et qui correspondent au même type d'approximation aussi bien pour le traitement du potentiel U_{wd}^{ad} que pour le calcul du profil en l'absence de U_{wd}^{ad} . Il s'agit des diagrammes formés à partir des différents termes de \sum_{wd}^* et contenant une liaison \sum_{wd}^{10} connectée à un point noir f_d (ce sont les diagrammes non contenus dans le produit $\sum_{wd}^{10} \sum_{wd}^*$).

En d'autres termes pour prendre ces diagrammes en compte il suffit de remplacer, dans les différents diagrammes de \sum_{wd}^* , les liaisons h_{wd}^o connectées à un point noir f_d par des liaisons $(g_{wd}(U_{wd}^{ad} = 0) - 1)$, où $g_{wd}(U_{wd}^{ad} = 0)$ est le profil mur-dipôle donné par (1.49). Cette opération est schématisée par l'exemple suivant

$$(2.69) \quad D(0,1) = \text{Diagram 1} \longrightarrow D'(0,1) = \text{Diagram 2}$$

où on a représenté le profil (1.49) par la liaison $1 + \text{Diagram 3}$.

Pour estimer l'effet de cette transformation nous devons comparer D , déjà pris en compte dans \sum_{wd}^* , à la différence $D' - D$. On a

$$(2.70) \quad D(0,1) = \frac{f_d}{4\pi} \int \mathcal{E}_{wd}^{011}(z_2) h_{wd}^o(z_2) \cos \theta_2 \mathcal{E}_{dd}(2,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

D'autre part

$$(2.71) \quad D'(0,1) - D(0,1) = I(0,1) = \frac{f_d}{4\pi} \int \mathcal{E}_{wd}^{011}(z_2) \cos \theta_2 \mathcal{E}_{dd}(2,1) \cdot [g_i(z_2) - g_{wd}^o(z_2) + f(z_2)(\cos^2 \theta - \frac{1}{3})] d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

Séparons $I(0,1)$ en deux termes, I_0 et I_1 , où I_0 est donnée par

$$(2.72) \quad I_0(0,1) = \frac{f_d}{4\pi} \int \mathcal{E}_{wd}^{011}(z_2) \cos \theta_2 (g_i(z_2) - g_{wd}^o(z_2)) \mathcal{E}_{dd}(2,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

et

$$(2.73) \quad I_1(0,1) = \frac{f_d}{4\pi} \int \mathcal{E}_{wd}^{011}(z_2) f(z_2) \cos \theta_2 (\cos^2 \theta_2 - \frac{1}{3}) \mathcal{E}_{dd}(2,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

Nous savons que le profil isotrope g_i est proche de celui des sphères dures g_{wd}^o ; pour $\eta = 0,366$ et $\mu^* = 2$, $(g_i(z) - g_{wd}^o(z))$ est pratiquement nul sauf en $z = 0$, où l'on a: $g_i(0) - g_{wd}^o(0) \sim g_{wd}^o(0)/5$. Il est donc raisonnable de négliger I_0 devant D .

Dans l'intégrale I_1 la fonction de $\cos(\theta_2)$ est le produit de polynômes de Legendre: $(2/3)P_1(\cos \theta_2)P_2(\cos \theta_2)$ que l'on transforme en la somme

$$(2.74) \quad P_1(x)P_2(x) = \frac{3}{5}P_3(x) + \frac{2}{5}P_1(x)$$

$P_3(\cos \theta_2)$ ne contribue pas à (2.73) en vertu de la dépendance angulaire de \mathcal{E}_{dd} . On est donc ramené à

$$(2.75) \quad I_1(0,1) = \frac{4}{15} \frac{f_d}{4\pi} \int \mathcal{E}_{wd}^{011}(z_2) f(z_2) \cos \theta_2 \mathcal{E}_{dd}(2,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

Comparer I_1 à D revient donc à comparer $(4/15)|f(z)|$ à $h_{wd}^o(z)$. Or dans la première couche, $z < \sigma_d/2$, on a: $|f(z)| \sim (2/5)h_{wd}^o(z)$ [43] et I_1 est donc également négligeable devant D .

Ainsi (2.67) semble être une approximation raisonnable pour $\sum'_{w_d}(z, \theta)$. Le profil $g_{w_d}^{DIP}$ comprend alors une partie isotrope $g_c(z)$, qui est identique à la partie isotrope pour le mur nu (nous reviendrons sur ce point par la suite), et une partie angulaire qui tient compte de l'orientation moyenne des dipôles en l'absence de potentiel d'adsorption. Ceci introduit un effet supplémentaire, non décrit par l'approximation précédente LIN2 définie par (2.64): le potentiel d'adsorption agit maintenant sur un fluide préorienté (orientation parallèle $\theta = \pm\pi/2$ dans la première couche, normale dans la seconde, etc...) et l'orientation dominante résulte donc de la compétition entre l'orientation spontanée, correspondant au mur nu, et celle résultant de l'action du potentiel d'adsorption (qui privilégie l'orientation normale, $\theta = 0$). En conséquence l'orientation la plus probable dans la première couche n'est plus $\theta = 0$, comme dans les approximations MSA (2.27) ou LIN (2.28), mais correspond à un angle θ_M compris entre 0 et $\pi/2$ qui dépend de l'intensité du potentiel d'adsorption. Le profil $g_{w_d}^{DIP}$ est montré sur les figures II.7a et II.7b, et la distribution des orientations est montrée et comparée à celle obtenue par LIN2, pour quelques valeurs de z , sur les figures II.8a et II.8b.

En résumé, qu'avons-nous fait dans tout ce qui précède ?

Dans un premier temps (paragraphe 4.a) nous avons estimé l'influence du potentiel d'adsorption sur la structure du fluide dans le cadre des approximations MSA et LIN. Celles-ci limitent la perturbation à la première couche superficielle et l'orientation dominante dans cette couche est celle imposée par le potentiel extérieur, c'est à dire normale à la surface ($\theta = 0$). Dans un deuxième temps (paragraphe 4.b), en prenant en compte toute une série de diagrammes négligés dans MSA et LIN, nous avons obtenu une nouvelle approximation qui montre que la perturbation se propage dans la deuxième couche. L'orientation dominante reste toutefois normale à la surface. Enfin dans un troisième temps (paragraphe 4.c) nous avons tenu compte du fait que le fluide de dipôles s'oriente spontanément, même en l'absence d'une interaction anisotrope.

Dans cette dernière approximation, notée DIP, le profil des dipôles $g_{w_d}^{DIP}$ se met sous la forme du produit du profil des sphères dures $g_{w_d}^0$ par deux fonctions, $(1 + \sum_{w_d}^{i0})$ et $(1 + \sum_{w_d}^k)$, la première décrivant les effets spontanés

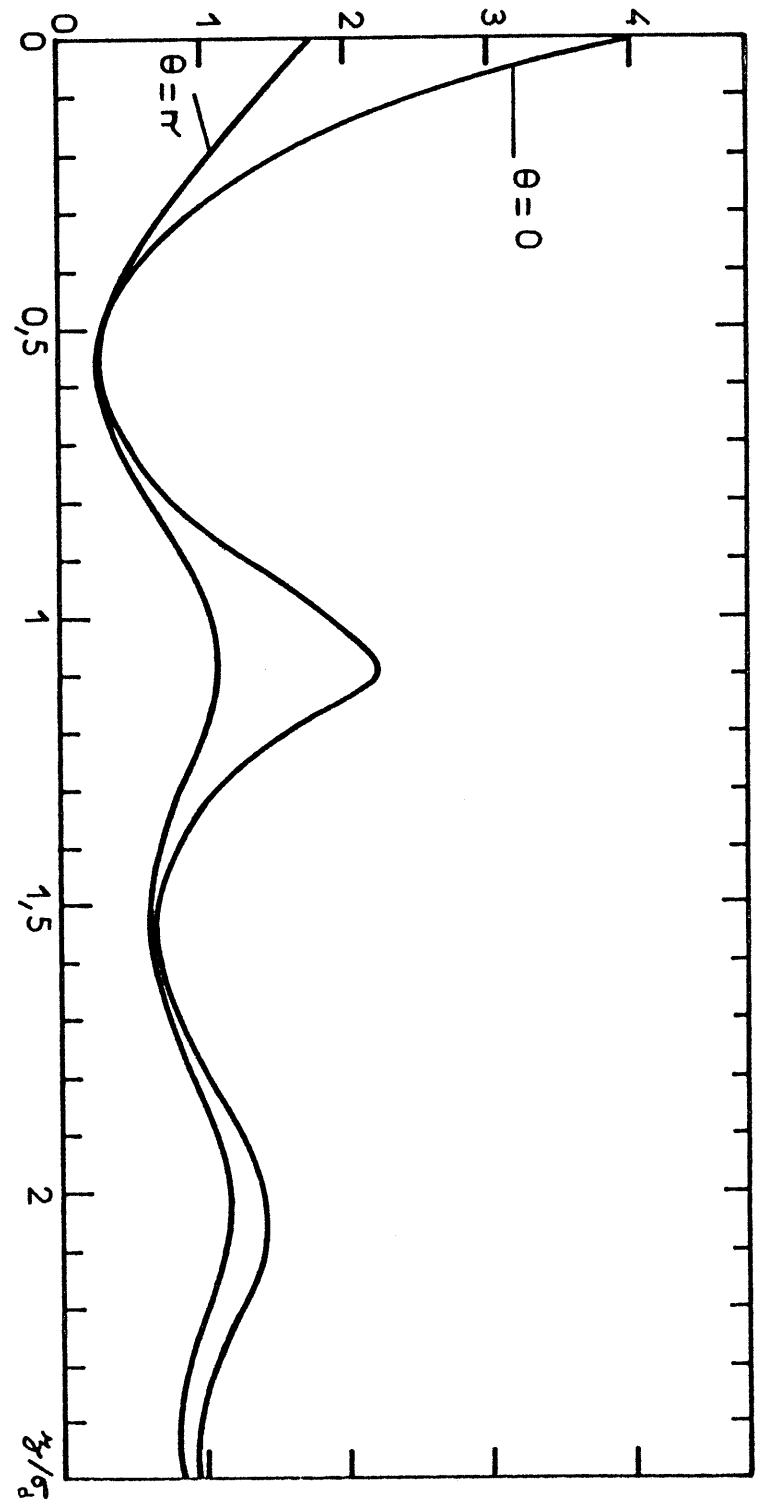


Figure II. 7a : Profil normalisé DIP.
 $\eta = 0,366$; $\mu^* = 2$; $\lambda_g^* = 1$; $A = 1$.

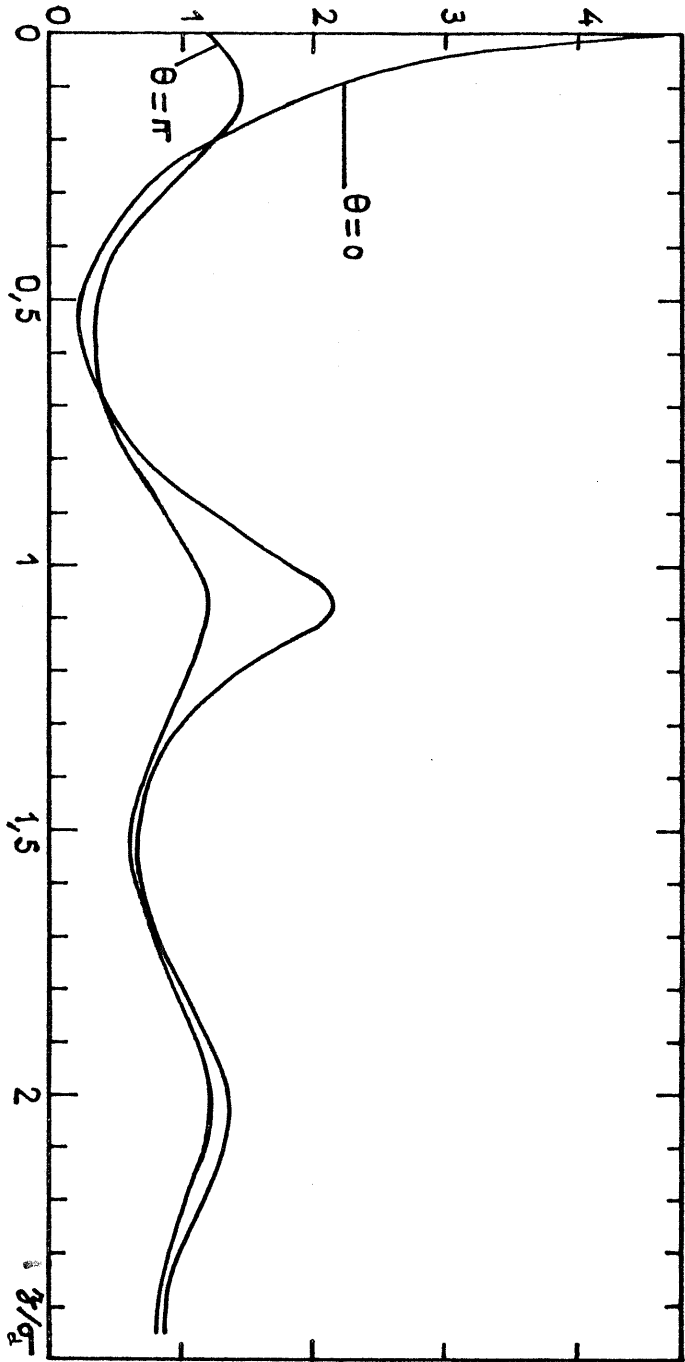


Figure II.7b : Profil normalisé. D.I.P.
 $\lambda\sigma_z = 5; A = 1; \eta = 0,366; \mu^2 = 2$

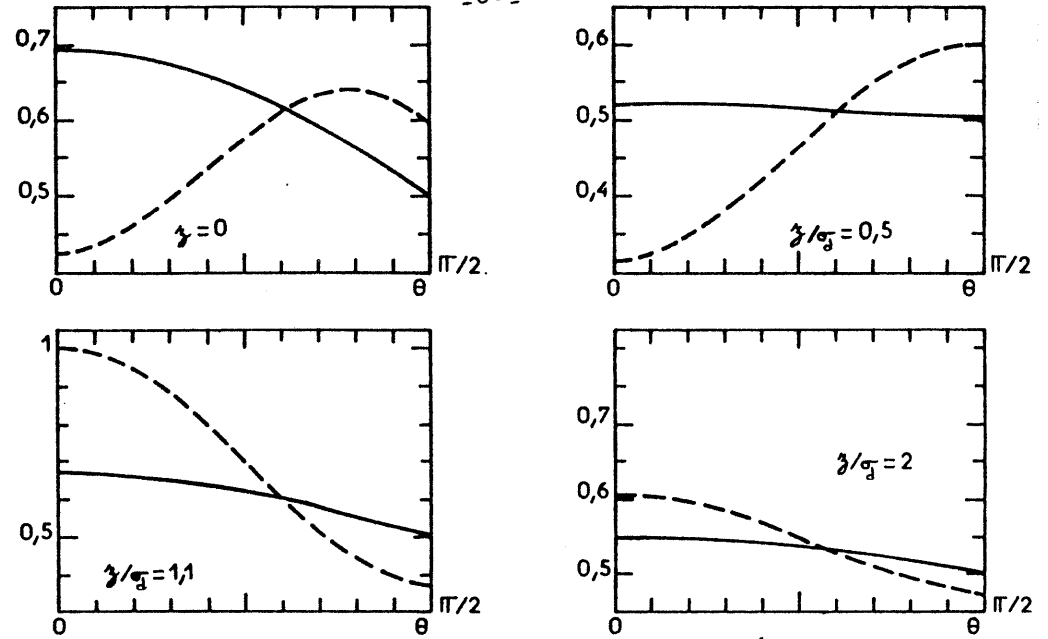


Figure II.8a: Variation du profil avec θ (normalisé par : $\int_{-1}^1 g_{\omega d}(z, \theta) d(\cos \theta) = 1$).
 $\lambda\sigma_z = 1; A = 1; \text{---} : \text{LIN.2}; \text{- - -} : \text{DIP.}$

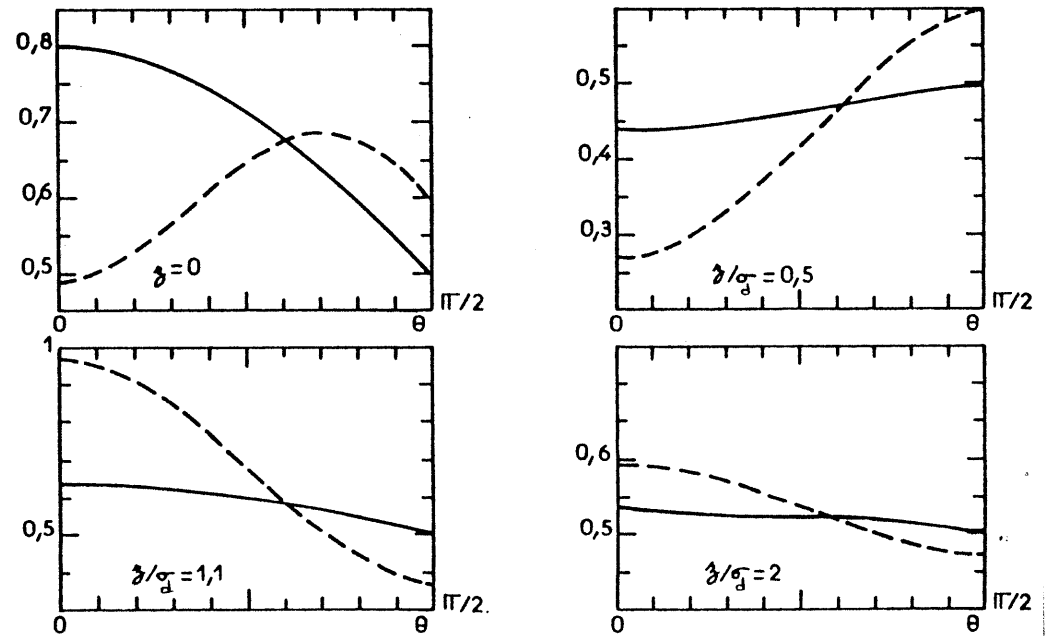


Figure II.8b Variation du profil avec θ .
 $\lambda\sigma_z = 5; A = 1; \text{---} : \text{LIN.2}; \text{- - -} : \text{DIP.}$

en l'absence d'adsorption, l'autre la perturbation du fluide due au potentiel d'adsorption. Celle-ci reste limitée principalement à la deuxième couche, mais l'orientation dominante n'est plus normale à la surface. Cette dernière approximation nous semble réaliste car l'estimation des diagrammes tenant compte simultanément des deux effets (mais non contenus dans le produit $\sum_{w_d}^{*0} \sum_{w_d}^{*}$) montre que ces diagrammes peuvent être négligés.

L'approximation DIP reste cependant comme MSA, LIN et LIN2, une approximation linéaire en ϵ_{w_d} (donc en $U_{w_d}^{ad}$). Il nous paraît donc utile, pour terminer, d'estimer l'ordre de grandeur des termes non linéaires en ϵ_{w_d} .

II.5 Théorème de contact et non linéarité

Pour estimer l'ordre de grandeur des termes non linéaires en ϵ_{w_d} nous allons d'abord considérer le théorème de contact [58] qui relie le profil $g_{w_d}(z, \theta)$ à la pression P de la phase homogène

$$(2.76) \quad P = \int_0^d kT g_i(0) - \frac{\rho_d}{4\pi} \int \frac{\partial U_{w_d}^{ad}}{\partial z} g_{w_d}(z, \theta) dz d\Omega$$

où $g_i(z) = (1/4\pi) \int g_{w_d}(z, \theta) d\Omega$ est, rappelons-le, la partie isotrope du profil.

Nous pouvons écrire

$$(2.77) \quad g_{w_d}(z, \theta) = g_{w_d}^{u_{w_d}^{ad}=0}(z, \theta) + \Delta g_{w_d}(z, \theta)$$

$$g_i(z) = g_i^{u_{w_d}^{ad}=0}(z) + \Delta g_i(z)$$

où $g_{w_d}^{u_{w_d}^{ad}=0}(z, \theta)$ et $g_i^{u_{w_d}^{ad}=0}(z)$ sont respectivement le profil et sa partie isotrope en l'absence d'adsorption ($U_{w_d}^{ad} = 0$).

Pour des raisons de symétrie évidentes, le profil $g_{w_d}^{u_{w_d}^{ad}=0}$ est une fonction de puissances paires de $\cos \theta$. Compte tenu de la forme choisie pour $U_{w_d}^{ad}(z, \theta)$ et du fait que la pression est indépendante du potentiel d'adsorption, l'équation (2.76) implique la relation

$$(2.78) \quad \Delta g_i(0) = - \frac{\beta}{4\pi} \int \frac{\partial U_{w_d}^{ad}}{\partial z} \Delta g_{w_d}(z, \theta) dz d\Omega$$

L'intégrale est au moins quadratique en A et donc la correction $\Delta g_i(0)$ l'est aussi. De ce point de vue, notre approximation DIP est satisfaisante puisque le profil isotrope est celui que l'on aurait en l'absence d'adsorption d'où $\Delta g_i(0) = 0$.

Estimons maintenant, dans le cadre de cette approximation, l'ordre de grandeur des corrections quadratiques. On a

$$(2.79) \quad - \frac{\beta}{4\pi} \int \frac{\partial U_{w_d}^{ad}}{\partial z} \Delta g_{w_d}^{DIP}(z, \theta) dz d\Omega = - \frac{A\lambda}{3} \int_0^\infty dz e^{-\lambda z} \sum_{w_d}^{*011}(z) \times [g_i(z) + \frac{4}{15} f(z)]$$

où $\sum_{w_d}^{*011}(z)$, donné par (2.63), est linéaire en A et $g_i(z)$ et $f(z)$ sont données par (1.50) et (1.51). Pour une interaction de kT ($A = 1$) nous estimons (2.79) en négligeant $(4/15)f(z)$ devant $g_i(z)$ (voir la discussion à ce sujet au paragraphe 4.c) et en approchant la fonction $e^{-\lambda z} \sum_{w_d}^{*011}(z)$ par une fonction linéaire variant de $\sum_{w_d}^{*011}(0) g_i(0)$ pour $z = 0$ à 0 pour $z = \sigma_j/2$ et nulle au delà (voir la forme de $\sum_{w_d}^{*011}$ sur la figure II.5). On a alors

$$(2.80) \quad \Delta g_i(0) \simeq \frac{\lambda \bar{q}_i}{12} g_i(0) \sum_{w_d}^{*011}(0)$$

Pour $\lambda \bar{q}_i = 1$, $\beta^* = 2$ et $\eta = 0,366$ on a $\sum_{w_d}^{*011}(0) \sim 0,4$ d'où

$$(2.81) \quad \Delta g_i(0) \simeq \frac{g_i(0)}{30}$$

On voit donc que la contribution des termes quadratiques est faible (5%), du moins en ce qui concerne la partie isotrope du profil, tant qu'on se limite à des potentiels d'adsorption de l'ordre de 1kT. Pour 2kT l'erreur serait déjà de l'ordre de 20%.

On peut retrouver plus directement cette estimation de la contribution des termes quadratiques en considérant l'un des premiers diagrammes en E_{wd}^2

$$(2.82) \quad \Delta g_{wd}(z, \theta) = \begin{array}{c} \text{Diagramme d'un ovale avec une onde sinusoïdale à l'intérieur} \\ = \frac{1}{2} g_{wd}^0(z) (E_{wd}^{011}(z))^2 \cos^2 \theta \end{array}$$

qui donne

$$(2.83) \quad \Delta g_l(0) = \frac{1}{6} g_{wd}^0(0) (E_{wd}^{011}(0))^2$$

dont la valeur pour $\lambda_{\sigma} = 1$, $\rho^* = 2$ et $\eta = 0,36$ est environ $g_{wd}^0(0)/24$. Elle est donc tout à fait comparable à l'estimation (2.81) puisque $(g_l(0) - g_{wd}^0(0)) \simeq 1$.

II.6 Chute de potentiel à travers l'interface

Le dernier point qu'il nous reste à discuter est la chute de potentiel à travers l'interface créée par la polarisation du fluide. Cette chute de potentiel $g_s(\text{dip})$ est donnée par (2.30) mais il nous paraît intéressant de considérer aussi le potentiel électrostatique moyen $\Psi(z)$ à la distance z du mur. Considérons

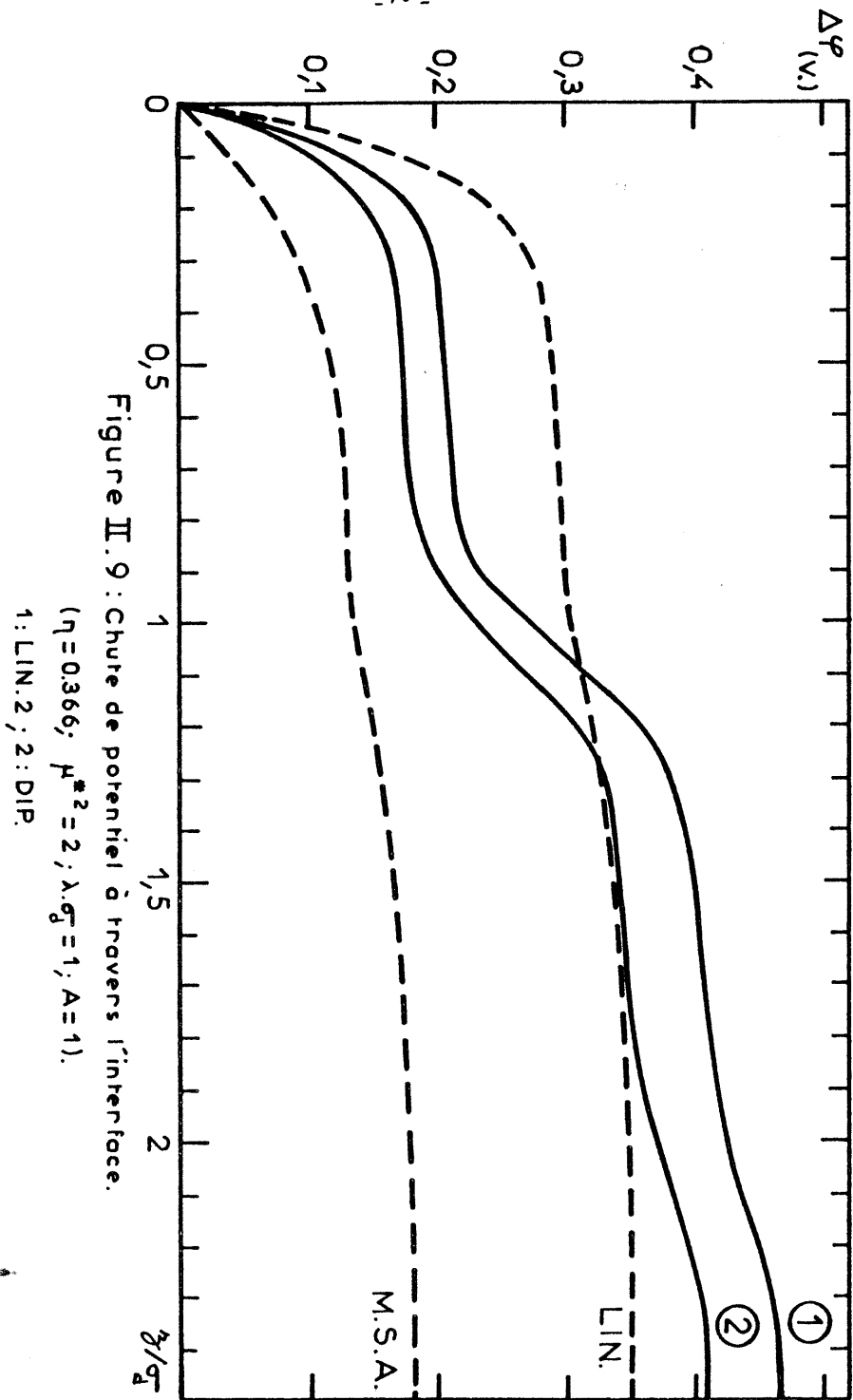
$$(2.84) \quad \Delta \Psi(z) = \Psi(0) - \Psi(z) = -4\pi \int_0^z P(t) dt \\ = -2\pi \rho \rho_d \int_0^z dt \int_0^\pi g_{wd}(t, \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta$$

$\Delta \Psi(z)$ reflète le degré de polarisation du fluide lorsque l'on s'écarte du mur. $(g_s(\text{dip}) = \Delta \Psi(\infty))$ mesure seulement la polarisation de l'ensemble de l'interface).

La figure II.9 montre $\Delta \Psi(z)$ dans les différentes approximations que nous avons considérées: MSA (2.27), LIN (2.28), LIN2 (2.64) et DIP (2.68). On voit clairement que dans les approximations MSA et LIN, seule une première couche est orientée (une marche dans $\Delta \Psi(z)$), alors que dans les approximations LIN2 et DIP les deux premières couches présentent le même degré d'orientation et une troisième couche est légèrement orientée (deux marches d'égale amplitude et une troisième plus faible dans $\Delta \Psi(z)$). On voit aussi que dans l'approximation DIP la polarisation dans la première couche est plus faible que dans LIN2: cela résulte de l'orientation spontanée parallèle au mur qui s'oppose à celle induite par le potentiel d'adsorption. La chute de potentiel totale $g_s(\text{dip})$ est montrée dans le tableau II.2 et l'on voit que malgré les différences importantes qui existent entre les approximations LIN, LIN2 et DIP le résultat pour $g_s(\text{dip})$ est très similaire. Par contre l'approximation MSA conduit à un résultat nettement sous-estimé.

λ_{σ}	MSA	LIN	LIN2	DIP
1	-0,19	-0,36	-0,51	-0,45
5	-0,06	-0,27	-0,37	-0,31

Tableau II.2 $g_s(\text{dip})$ en V.
($A = 1$, $\eta = 0,366$, $\rho^* = 2$)



Comme nous l'avions fait au paragraphe II.4a, nous pourrions comparer la chute de potentiel donnée par LIN2 ou DIP à celle du modèle classique à deux états de Watts-Tobin. Cela nous conduirait à introduire une constante diélectrique locale ϵ_1 dans la première couche. Compte tenu des résultats indiqués dans le tableau II.2, cette constante diélectrique serait très proche de celle calculée par l'approximation LIN, c'est à dire $\epsilon_1 \sim 6$.

II.7 Conclusion

Pour étudier la structure d'un solvant polaire aprotique au voisinage d'une surface plane en présence d'un potentiel d'adsorption de faible intensité, nous avons utilisé un modèle simple qui diffère des modèles classiques sur plusieurs points: l'inhomogénéité du liquide n'est pas limitée a priori à la première couche moléculaire, on traite explicitement les corrélations entre toutes les molécules et on ne limite pas le nombre des états d'orientation.

Il en résulte une image différente de la structure du solvant: les molécules sont orientées sur deux couches moléculaires, la distribution des orientations est une fonction continue de l'angle que fait le moment dipolaire avec la normale à la surface et l'orientation dominante θ_H dans la première couche résulte de la compétition entre l'orientation spontanée en l'absence de potentiel d'adsorption et l'orientation induite par ce potentiel. Dans le cas du potentiel que nous avons considéré on trouve que θ_H est compris entre 0 et $\pi/2$.

Nous avons vu que cette structure assez complexe ne peut être obtenue qu'en introduisant une approximation plus sophistiquée que MSA ou LIN. Cependant, notre approximation reste linéaire en potentiel mur-dipôle, ce qui limite notre étude à une interaction entre la surface et les molécules de l'ordre de kT .

Nous trouvons que cette interaction conduit à une chute de potentiel

dans l'interface de l'ordre de quelques dixièmes de volts pour une molécule qui aurait un diamètre de 4Å et un moment dipolaire de 2,3D ($\mu^{\text{K}^2} = 2$). Une telle valeur semble raisonnable mais nous ne possédons pas de résultats expérimentaux ni, pour l'instant, de résultats de simulations nous permettant de trancher sur ce point. c'est toutefois l'ordre de grandeur généralement admis par les électrochimistes.

On pourrait penser que notre description de l'interface est une remise en cause radicale des modèles classiques (du moins en l'absence de liaisons chimiques). Cela est vrai à l'échelle microscopique si l'on s'intéresse à la structure détaillée du fluide inhomogène. Nous avons vu toutefois qu'il était tout à fait possible d'introduire de manière "ad hoc" une constante diélectrique locale ϵ_1 , caractérisant la première couche, et permettant d'obtenir un résultat similaire pour la chute de potentiel dans le cadre d'un modèle classique. La valeur de ϵ_1 est d'ailleurs proche de celle utilisée par les électrochimistes. Mais il est clair que cette constante diélectrique "effective" représente une réalité physique bien plus complexe que ce qui est généralement admis (rappelons que la polarisabilité moléculaire est négligée dans notre modèle).

III. ÉTUDE DE LA SOLVATATION AU VOISINAGE D'UNE SURFACE SOLIDE

III.1 Introduction

Nous avons déjà rappelé que dans la description classique de l'interface électrochimique, on considère depuis les travaux de Grahame [1] que la première couche en contact direct avec l'électrode joue un rôle essentiel dans le comportement global de l'interface. Dans la plupart des modèles [69] cette couche interne, dite encore couche de Helmholtz, est décrite par la figure III.1.

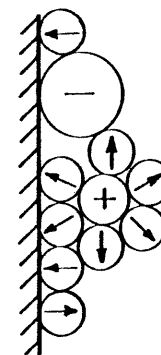


Figure III.1 D'après ref.69

On voit que les anions peuvent s'adsorber sur l'électrode (ions spécifiquement adsorbés), tandis que les cations, généralement plus petits, conservent leur couche de solvation et sont exclus de la première couche adjacente au métal. En l'absence d'adsorption spécifique des ions, cette couche est donc constituée exclusivement de molécules de solvant adsorbées. Cette hypothèse permet d'expliquer dans de nombreux cas les variations de la capacité différentielle de l'interface en fonction de la concentration en ions dans la solution.

Nous voyons donc que la solvatation et plus précisément sa modification au voisinage de la surface, peut influencer de manière très importante sur les propriétés de l'interface. Cela n'est pas étonnant puisque l'on sait que l'interaction ion-dipôle est de très forte intensité et que la couche de solvant qui se forme autour des ions de petite taille, ou des ions polyvalents, au sein de la solution est suffisamment stable pour que l'on puisse parler de rayon effectif ou de nombre de solvatation des ions solvatés. Ces deux quantités peuvent être déduites, au moins approximativement, de mesures expérimentales de viscosité, de diffusion ou de conductivité.

D'un point de vue théorique, la solvatation a été étudiée ces dernières années dans le cadre des modèles dits "civilisés" (mélange de sphères dures avec des interactions coulombiennes, dipolaires [34] et quadrupolaires [70]). Les approximations MSA [71-73], LHNC et QHNC [74] ont été résolues, et reproduisent qualitativement le phénomène. Toutefois dans MSA et LHNC la partie isotrope de la fonction de corrélation ion-dipôle est identique à celle des sphères dures, et donc indépendante aussi bien de la charge de l'ion que de la valeur du moment dipolaire. L'approximation QHNC remédie à ce défaut.

Au voisinage d'une paroi impénétrable seul le MSA a été résolu pour le mélange de sphères dures chargées (ions) et dipolaires (solvant) [75,76]. Cependant, comme dans le cas du fluide dipolaire pur, en l'absence de champ électrique ou de potentiel d'adsorption le profil de concentration des particules est identique à celui des sphères dures, en vertu de la dépendance angulaire des interactions et de la linéarité du MSA. Le MSA n'est donc pas capable de décrire la modification de la couche de solvatation près de la surface et l'éventuelle exclusion des ions de la première couche par les molécules de solvant.

Pour décrire ce phénomène il nous faut donc, comme dans le chapitre précédent, introduire une approximation plus élaborée que le MSA pour le calcul du profil ionique. Dans ce qui suit nous nous limiterons au cas où la densité ionique est infiniment faible: cela revient à calculer le potentiel de la force moyenne mur-ion en présence du fluide dipolaire. Nous nous intéresserons en particulier à l'effet de la taille des ions, puisque ce paramètre joue un rôle

important dans la solvatation, l'interaction ion-dipôle variant comme $1/r$. Nous verrons d'autre part que l'approximation que nous proposons n'est valable que pour un couplage ion-dipôle faible, ne permettant pas de décrire une situation réaliste (très haute température ou ions de valence inférieure à 1). Nous pensons néanmoins que les caractéristiques du profil ionique que nous obtenons doivent subsister lorsqu'on se rapproche de situations physiques usuelles.

III.2 Quelques résultats théoriques sur la solvatation en phase homogène

La structure du fluide dipolaire autour d'un ion est décrite dans la phase homogène par les fonctions de corrélation ion-dipôle, $h_{id}(1,2)$, et ion-ion, $h_{ii}(1,2)$. Celles-ci ont été calculées analytiquement dans l'approximation MSA [71-73] et numériquement dans les approximations LHNC et QHNC [74]. Des résultats de simulations ont également été obtenus pour le potentiel de la force moyenne entre les ions à dilution infinie [77].

Nous rappelons dans ce qui suit la solution MSA pour g_{ij} dans le cas où les ions et les molécules sont de tailles différentes, puisque cette solution nous fournit le potentiel renormalisé \tilde{E}_{id} dont nous aurons besoin pour le développement diagrammatique du profil. Nous discutons ensuite brièvement quelques aspects qualitatifs sur la solvatation à la lumière des résultats obtenus par QHNC [74].

2.a Modélisation de la solution et approximation MSA

La solution est modélisée par le mélange de sphères dures dipolaires de diamètre σ_j et densité ρ_j , et de sphères dures chargées de diamètre σ_i , et densité ρ_i . Nous nous plaçons dans le cas où la densité ionique est infiniment faible ($\rho_i \rightarrow 0$), c'est à dire que nous considérons le système constitué par un

seul ion immergé dans le fluide de dipôles. En conséquence la fonction de distribution dipôle-dipôle g_{dd} est celle du fluide dipolaire pur et l'on ne s'intéresse qu'à la fonction de distribution ion-dipôle g_{id} .

L'interaction entre un ion de charge Ze et un dipôle s'écrit

$$(3.1) \quad u_{id}(1,2) = u_{id}^{\circ}(r_{12}) - \frac{Ze\mu}{r_{12}^2} (\hat{p}_2 \cdot \hat{r}_{12})$$

où $u_{id}^{\circ}(r_{12})$ est la partie sphère dure c'est à dire

$$(3.2) \quad u_{id}^{\circ}(r_{12}) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r_{12} < \sigma_{id} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \\ 0 & \text{pour } r_{12} > \sigma_{id} \end{cases}$$

Dans l'approximation MSA la fonction de distribution s'écrit [73]

$$(3.3) \quad g_{id}^{MSA}(1,2) = g_{id}^{\circ}(r_{12}) + \mathcal{E}_{id}(1,2)$$

où g_{id}° est la fonction de distribution des sphères dures et \mathcal{E}_{id} est le potentiel renormalisé ion-dipôle qui s'écrit

$$(3.4) \quad \mathcal{E}_{id}(1,2) = \mathcal{E}_{id}^{oi1}(r_{12}) (\hat{p}_2 \cdot \hat{r}_{12})$$

La partie radiale du potentiel renormalisé, \mathcal{E}_{id}^{oi1} , vérifie l'équation

$$(3.5) \quad \mathcal{E}_{id}^{oi1}(r) = \frac{\gamma \sigma_d^2}{r^2} (1 + F(r) - rF'(r))$$

γ est le paramètre de couplage ion-dipôle défini par

$$(3.6) \quad \gamma = \frac{q^* \mu^*}{q(2\zeta)}, \quad q^{*2} = \frac{\beta (ze)^2}{\sigma_d}$$

et $q(2\zeta)$ est défini par (1.25).

La fonction $F(r)$ est donnée par

$$(3.7) \quad F(r) = \frac{r}{\sigma_{id} - \sigma_d + \left(\frac{1+\zeta}{1+4\zeta}\right)\sigma_d}$$

pour $r < \sigma_{id}$ et vérifie l'équation

$$(3.8) \quad F(r) = \int_0^1 dt F(r - t\sigma_d) Q(t)$$

pour $r > \sigma_{id}$, où $Q(t)$ est la fonction de Baxter du fluide de sphères dures pur de densité $2K\rho_d$ ($K = \zeta/h$). $Q(t)$ est définie par (2.18). On peut alors calculer explicitement $F(r)$ à partir de (3.7) en utilisant la formule des trapèzes [67] dans (3.8)

$$(3.9) \quad F(r) = \left(\frac{P}{1 - \frac{P}{2} Q(0)} \right) \sum_{n=1}^{N-1} (F(r - n p \sigma_d) Q(np))$$

où p est le pas d'intégration choisi ($p = 1/N$)

On peut montrer que $\mathcal{E}_{id}^{oi1}(r)$ vérifie la relation

$$(3.10) \quad \int_{\sigma_{id}}^{\infty} \mathcal{E}_{id}^{oi1}(r) \frac{dr}{\sigma_d} = \frac{\gamma \sigma_d}{\sigma_{id} - \sigma_d + \left(\frac{1+\zeta}{1+4\zeta}\right)\sigma_d}$$

Par ailleurs la valeur au contact de \mathcal{E}_{id}^{oi1} (en $r = \sigma_{id}^+$) s'obtient facilement à partir de (3.5)

$$(3.11) \quad \mathcal{E}_{id}(\sigma_{id}^+) = \gamma \frac{\sigma_d}{\sigma_{id}} \left[\frac{\sqrt{q(2\zeta)}}{\frac{\sigma_{id}}{\sigma_d} - 1 + \frac{(1+\zeta)}{(1+4\zeta)}} \right]$$

où l'on a utilisé la relation

$$(3.12) \quad 1 - \int_0^1 dt Q(t) = \sqrt{q(2\zeta)}$$

Avec un pas d'intégration $p = 0,025$ les deux relations (3.10) et (3.11) sont vérifiées à mieux de 1%.

Il est intéressant de noter que la limite asymptotique de h_{id}^{MSA} donnée par (3.3) [73]

$$(3.13) \quad h_{id}^{MSA}(1,2) \underset{r_{12} \rightarrow \infty}{\sim} \frac{q^* \mu_{eff}^* (\sigma_d)^2}{\epsilon^{MSA} r_{12}} (\hat{\mu}_2 \cdot \hat{r}_{12})$$

est en accord avec la limite exacte [78]

$$(3.14) \quad h_{id}(1,2) \underset{r_{12} \rightarrow \infty}{\sim} \frac{q^* \mu^* (\epsilon - 1)}{\epsilon (3\gamma)} \left(\frac{\sigma_d}{r_{12}} \right)^2 (\hat{\mu}_2 \cdot \hat{r}_{12})$$

si l'on prend $\epsilon = \epsilon^{MSA}$

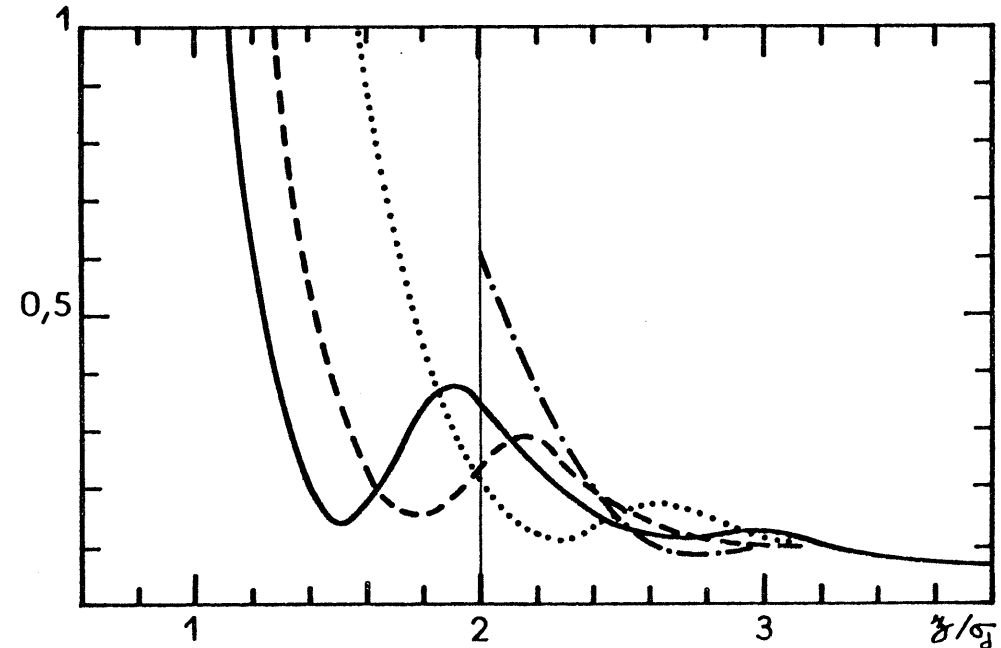
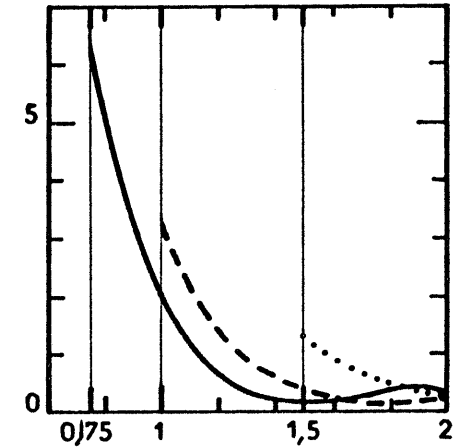
Dans (3.13) μ_{eff} défini par (1.30) ($\mu_{eff} = \mu/q(-i)$) décrit la couche de polarisation qui se forme autour d'un dipôle (voir le paragraphe I.3). Cette limite asymptotique peut donc s'interpréter de la même manière que pour h dans le cas du fluide dipolaire pur (voir eq. (1.29)), à savoir comme l'interaction effective entre un ion et un dipôle en présence de l'ensemble du fluide.

Remarquons par ailleurs que dans le MSA le nombre moyen de dipôles dans la première couche moléculaire entourant l'ion (nombre de solvation) est identique à celui qu'on aurait pour un fluide de sphères dures, puisque la partie isotrope de g_{id}^{MSA} est la fonction de distribution radiale des sphères dures: il s'agit là d'un défaut du MSA qui ne peut donc décrire (du moins qualitativement) que l'effet d'orientation des dipôles autour de l'ion. Cette orientation, comme on peut le voir sur la figure III.2 qui représente ϵ_{id}^{011} pour différents diamètres σ_i , s'étend sur environ trois couches moléculaires et est d'autant plus importante que σ_i est plus petit.

Enfin nous devons noter que dans le MSA la fonction de distribution g_{id} présente le grave défaut d'être négative au contact ($r_{12} = \sigma_d$) lorsque $\sigma_i/\sigma_d = 1/2$ ou 1 et $\hat{\mu}_2 = -\hat{r}_{12}$ même pour une valeur assez faible du paramètre de couplage γ , comme on peut le voir dans le tableau III.1

Figure III.2 : ϵ_{id}^{011}

- : $\sigma_i = \sigma_d / 2$
- - - : $\sigma_i = \sigma_d$
- : $\sigma_i = 2\sigma_d$
- . - : $\sigma_i = 3\sigma_d$



(Les traits verticaux indiquent les différentes valeurs de σ_{id})

σ_i / σ_d	$g_{id}^{MSA}(\sigma_{id})$
1/2	-6,13
1	-1,89
2	0,86
3	1,80

Tableau III.1 : Valeur de $g_{id}^{MSA}(1,2)$
 en $r_{12} = \sigma_{id}$ et $(\hat{\mu}_2, \hat{r}_{12}) = -1$
 $\mu^{*2} = 2$, $\eta = 0,366$ et $\delta = 1,17$

La valeur $\delta = 1,17$ correspond à $2\eta\delta^2 = 1$. Nous reviendrons par la suite sur le choix de cette valeur.

2.b Approximation QHNC

Levesque, Weis et Patey [74] ont résolu numériquement l'approximation QHNC pour deux valeurs différentes du rapport σ_i/σ_j , 1 et 1,47, et pour des densités ioniques correspondant à une concentration variant de 0,05 M/l à 1 M/l.

La fonction de distribution de paire pour des ions de signes opposés $g_{+-}(r)$ présente un premier pic au contact et un second pic très prononcé en $r = \sigma_i + \sigma_j$ ce qui correspond au cas où les deux ions sont séparés par une molécule de solvant. De plus la valeur du second pic augmente avec la charge de l'ion tandis que la valeur au contact diminue, ce qui signifie qu'il est plus probable de trouver des ions de signes opposés séparés par une molécule de solvant que directement au contact, confirmant ainsi l'existence d'ions solvatés.

Dans l'approximation QHNC la partie isotrope de la fonction de distribution ion-dipôle, $g_{id}^{\infty}(r)$, diffère nettement de la fonction de distribution des sphères dures, contrairement au MSA. En particulier la valeur au contact est beaucoup plus grande ($g_{id}^{\infty}(\sigma_{id}) \sim 2g_{id}^0(\sigma_{id})$), ce qui signifie qu'en moyenne un nombre important de dipôles se trouve au contact des ions.

Remarquons enfin qu'il n'est pas facile d'introduire une approximation simple pour améliorer g_{id}^{MSA} en utilisant le développement en "clusters" optimisés. Dans le cas des dipôles nous avons vu que l'approximation LIN constitue une amélioration notable pour la partie angulaire de la fonction de distribution g_{dd} de la phase homogène. Pour g_{id} l'approximation équivalente serait

$$(3.15) \quad g_{id}^{LIN}(1,2) = g_{id}^0(r_{12}) (1 + \epsilon_{id}(1,2))$$

et le défaut principal de g_{id}^{MSA} , à savoir des valeurs au contact négatives pour $\hat{\mu}_2 = -\hat{r}_{12}$, est alors amplifié. Ce défaut peut être éliminé en introduisant l'approximation EXP

$$(3.16) \quad g_{id}^{EXP}(1,2) = g_{id}^0(r_{12}) \exp(\epsilon_{id}(1,2))$$

mais alors la valeur au contact pour l'orientation $\hat{\mu}_2 = \hat{r}_{12}$ est beaucoup trop grande ($g_{id}^{EXP}(\sigma_{id}, \hat{\mu}_2 = \hat{r}_{12}) \sim 8 \cdot 10^3$ pour $\sigma_i = \sigma_j = 5\text{\AA}$, $\mu^{*2} = 2$ et $Z = 1$) compte tenu des valeurs existant dans la littérature ($g_{id}(\sigma_{id}) < 30$) [74,79].

Tout ceci nous montre que l'interaction ion-dipôle, de forte intensité, joue un rôle considérable dans la phase homogène et il n'est donc pas étonnant qu'une approximation linéaire en potentiel (comme le MSA) ne conduise pas à des résultats satisfaisants d'un point de vue quantitatif.

Il est clair que la solvation doit être également un facteur important pour la détermination du profil ionique au voisinage d'une paroi et que nous devons considérer une approximation plus élaborée que le MSA.

III.3 Détermination du profil ionique à dilution infinie au voisinage d'une paroi: système de référence et première correction au MSA

Pour décrire le mélange de sphères dures chargées et dipolaires nous procédons comme précédemment en partant d'un mélange de trois types de particules caractérisées par les diamètres σ_w, σ_i et σ_d et les densités ρ_w, ρ_i et ρ_d et nous nous intéressons à la limite

$$(3.17) \begin{cases} \rho_w \rightarrow 0 & \sigma_w \rightarrow \infty \\ \rho_i \rightarrow 0 & \sigma_i \text{ fini} \end{cases}$$

Le système de référence à partir duquel on construit un développement en "clusters" optimisés est donc un mélange de sphères dures de tailles différentes que nous considérons dans l'approximation de Percus-Yevick.

3.a Système de référence: mélange de sphères dures de tailles différentes au voisinage d'un mur [80]

Dans l'approximation de Percus-Yevick et en utilisant la méthode de Baxter [66] la fonction de corrélation totale $h_{\alpha\beta}^{\circ}(\tau)$ ($\alpha, \beta = w, i, d$) vérifie l'équation

$$(3.18) \quad r h_{\alpha\beta}^{\circ}(r) = -q'_{\alpha\beta}(r) + 2\pi \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int_{\lambda_{\alpha\gamma}}^{\sigma_{\alpha\gamma}} dt q_{\alpha\gamma}(t) (r-t) h_{\alpha\beta}^{\circ}(r-t)$$

pour $r > \lambda_{\alpha\beta}$

où $\lambda_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} - \sigma_{\beta})/2$ et $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})/2$

Les fonctions $q_{\alpha\beta}(r)$ sont les fonctions de Baxter qui sont données par

$$(3.19) \begin{cases} q_{\alpha\beta}(r) = \frac{a_{\alpha}}{2} (r - \sigma_{\alpha\beta})^2 + b_{\alpha} (r - \sigma_{\alpha\beta}) & \text{pour } r < \sigma_{\alpha\beta} \\ q_{\alpha\beta}(r) = 0 & \text{pour } r > \sigma_{\alpha\beta} \end{cases}$$

Dans la limite $\rho_w, \rho_i \rightarrow 0$, les coefficients a_{α} et b_{α} valent

$$(3.20) \begin{cases} a_{\alpha} = (1 - \eta + 3\eta \frac{\sigma_{\alpha}}{\sigma_d}) \frac{1}{(1-\eta)^2} \\ b_{\alpha} = -\frac{3\eta}{2(1-\eta)^2} \frac{\sigma_{\alpha}^2}{\sigma_d} \end{cases} \quad \eta = \pi \rho_d \sigma_d^3 / 6$$

Comme $\rho_i \rightarrow 0$, les fonctions de corrélation totale h_{dd}° et h_{wd}° sont identiques à celles du fluide de sphères dures pur caractérisé par ρ_d et σ_d .

Dans la limite (3.17) l'équation (3.18) nous fournit deux nouvelles équations, l'une en surface et l'autre en volume. En surface, le mur étant placé en $z = -\sigma_d/2$

$$(3.21) \quad h_{wi}^{\circ}(z) = \begin{cases} \frac{12\eta}{(1-\eta)^2} \int_0^1 dt \left(\frac{\sigma_{id} + t}{\sigma_d} - t \right) [3\eta(t-1)^2 + (2\eta+1)(t-1)] \times h_{di}^{\circ}(|\sigma_{id} + z - t\sigma_d|) & \text{pour } z > \lambda_{id} \\ -1 & \text{pour } z < \lambda_{id} \end{cases}$$

et en volume

$$(3.22) \quad h_{di}^{\circ}(r) = \begin{cases} \frac{6\eta}{r(1-\eta)^2} \int_0^1 dt [(1+2\eta)(t^2-1) - 3\eta(t-1)] h_{di}^{\circ}(r-t\sigma_d) & \text{pour } r > \sigma_{id} \\ -1 & \text{pour } r < \sigma_{id} \end{cases}$$

que l'on peut résoudre simplement en discrétisant l'intégrale par la méthode des trapèzes [67]. L'effet de la nature discrète du solvant sur la distribution des ions est considérable: comme $\rho_i \rightarrow 0$ les variations de la densité des particules i sont entièrement déterminées par les corrélations avec le solvant [80]

A partir de (3.21) on obtient facilement la valeur au contact du profil ionique

$$(3.23) \quad g_{wi}^{\circ}(0) = 1 + \frac{\eta(4-\eta)}{(1-\eta)^2} + \frac{6\eta}{(1-\eta)^2} \left(\frac{\sigma_{id}}{\sigma_d} - 1 \right)$$

d'où l'on tire le rapport

$$(3.24) \quad \frac{g_{wi}^{\circ}(0)}{g_{wd}^{\circ}(0)} = 1 + \frac{6\eta}{1+2\eta} \left(\frac{\sigma_{id}}{\sigma_d} - 1 \right)$$

Le rapport des concentrations des particules i et d au contact du mur n'est donc égal à celui en volume que lorsque $\sigma_i = \sigma_d$ (les deux types de particules sont alors identiques). Ce rapport croît avec σ_i : la pression tend à amener au contact du mur les particules les plus grosses.

3.b Développement diagrammatique du profil ionique [81]

Comme dans le cas des dipôles face au mur nu le potentiel renormalisé \mathcal{E}_{wi} est nul, en raison de la dépendance angulaire des potentiels renormalisés \mathcal{E}_{dd} et \mathcal{E}_{id} et du fait qu'il n'y a pas de liaison ϕ_{wi} . En conséquence dans l'approximation MSA le profil ionique est celui des sphères dures: l'interaction ion-dipôle (qui, nous l'avons vu, est de forte intensité) ne joue alors aucun rôle en surface. Pour en tenir compte nous devons aller au delà du MSA et pour cela nous utilisons un développement en "clusters" optimisés.

Comme dans le cas du fluide dipolaire pur, eq.(2.37) nous écrivons le profil ionique sous la forme

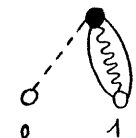
$$(3.25) \quad g_{wi}(z) = g_{wi}^{\circ}(z) (1 + \sum'_{wi}(z))$$

où \sum'_{wi} est la somme de tous les diagrammes de \sum_{wi} (voir annexe 1) qui ne contiennent pas la liaison h_{wi}° entre les deux points blancs w et i. Comme nous nous limitons au cas où $\beta_i \rightarrow 0$, \sum'_{wi} ne contient aucun diagramme ayant un point noir f_i .

Nous avons vu que pour le fluide dipolaire le développement diagrammatique du profil limité à l'ordre 2 en \mathcal{E}_{dd} [43] donne des résultats en bon accord avec ceux obtenus par simulation [45]. Cela était dans une certaine mesure prévisible compte tenu du fait que dans la phase homogène un développement limité en \mathcal{E}_{dd}^2 décrit bien la fonction de distribution g_{dd} [52].

Mais nous avons vu au paragraphe 2.b qu'il est difficile d'améliorer l'approximation MSA pour g_{id} par un développement en \mathcal{E}_{id} . En conséquence on peut s'attendre à ce qu'un développement limité à l'ordre 2 en \mathcal{E}_{id} ne soit pas satisfaisant. Nous allons voir qu'il est en effet nécessaire de considérer des diagrammes d'ordre plus élevé en \mathcal{E}_{id} .

Notons tout d'abord que la dépendance angulaire de \mathcal{E}_{id} (3.4) et de \mathcal{E}_{dd} (1.40) fait que tout diagramme comprenant un point noir connecté à un nombre impair de liaisons \mathcal{E} (\mathcal{E}_{id} ou \mathcal{E}_{dd}) est nul. Ainsi le premier diagramme non nul de \sum'_{wi} que nous noterons D_o est donné par

$$(3.26) \quad D_o(0,1) = \text{Diagramme}$$


et a pour valeur

$$(3.27) \quad D_o(0,1) = \frac{\beta_d}{8\pi} \int h_{wd}^{\circ}(r_{o2}) g_{di}^{\circ}(r_{i2}) \mathcal{E}_{di}^2(2,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

Dans la limite du plan et par une procédure analogue à celle utilisée

pour calculer \mathcal{E}_{wd} (voir eq.(2.11)), on obtient

$$(3.28) \quad D_0(z) = 2\eta\delta^2\sigma_d \int_0^\infty dr \frac{S(r)}{r^3} g_{id}^0(r) \int_{z-r+\lambda_{id}}^{z+r+\lambda_{id}} h_{wd}^0(t) dt$$

où la fonction $S(r)$ caractérise la déviation de \mathcal{E}_{id}^{041} de son comportement asymptotique (3.13)

$$(3.29) \quad S(r) = \frac{1}{\gamma(\sigma_d)^2} \mathcal{E}_{id}^{041}(r)$$

Le mur physique est situé en $z = -\sigma_d/2$ ($r_{04} = \sigma_{wd} + z$), λ_{id} et σ_{id} sont définis par (3.18)

En utilisant le fait que g_{id}^0 est nulle pour $r < \sigma_{id}$, $D_0(z)$ s'écrit encore

$$(3.30) \quad D_0(z) = 2\eta\delta^2\sigma_d \int_{\sigma_{id}}^\infty dr \frac{S(r)}{r^3} g_{id}^0(r) \left[z + \sigma_{id} - r + \int_0^{z+\lambda_{id}+r} h_{wd}^0(t) dt \right], \text{ pour } z < \sigma_d$$

$$D_0(z) = 2\eta\delta^2\sigma_d \left\{ \int_{\lambda_{id}}^{z+\lambda_{id}} dr \frac{S(r)}{r^3} g_{id}^0(r) \int_{z+\lambda_{id}-r}^{z+\lambda_{id}+r} h_{wd}^0(t) dt \right.$$

$$\left. + \int_{z+\lambda_{id}}^\infty dr \frac{S(r)}{r^3} g_{id}^0(r) \left[z + \lambda_{id} - r + \int_0^{z+\lambda_{id}+r} h_{wd}^0(t) dt \right] \right\}, \text{ pour } z > \sigma_d$$

Compte tenu de (3.25) le produit $g_{wd}^0(z)D_0(z)$ est la première correction par rapport au MSA. Sur la figure III.3 nous avons représenté $D_0(z)$ pour différentes valeurs du rapport σ_i/σ_d (1/2, 1, 2 et 3) et pour un couplage ion-dipôle tel que $2\eta\delta^2 = 1$ avec $\eta = 0,366$ et $\rho^{*2} = 2$ (nous discuterons plus loin le choix de cette valeur de δ). On voit sur cette figure que $D_0(z)$ est un terme important et qu'en particulier sa valeur dans la première couche

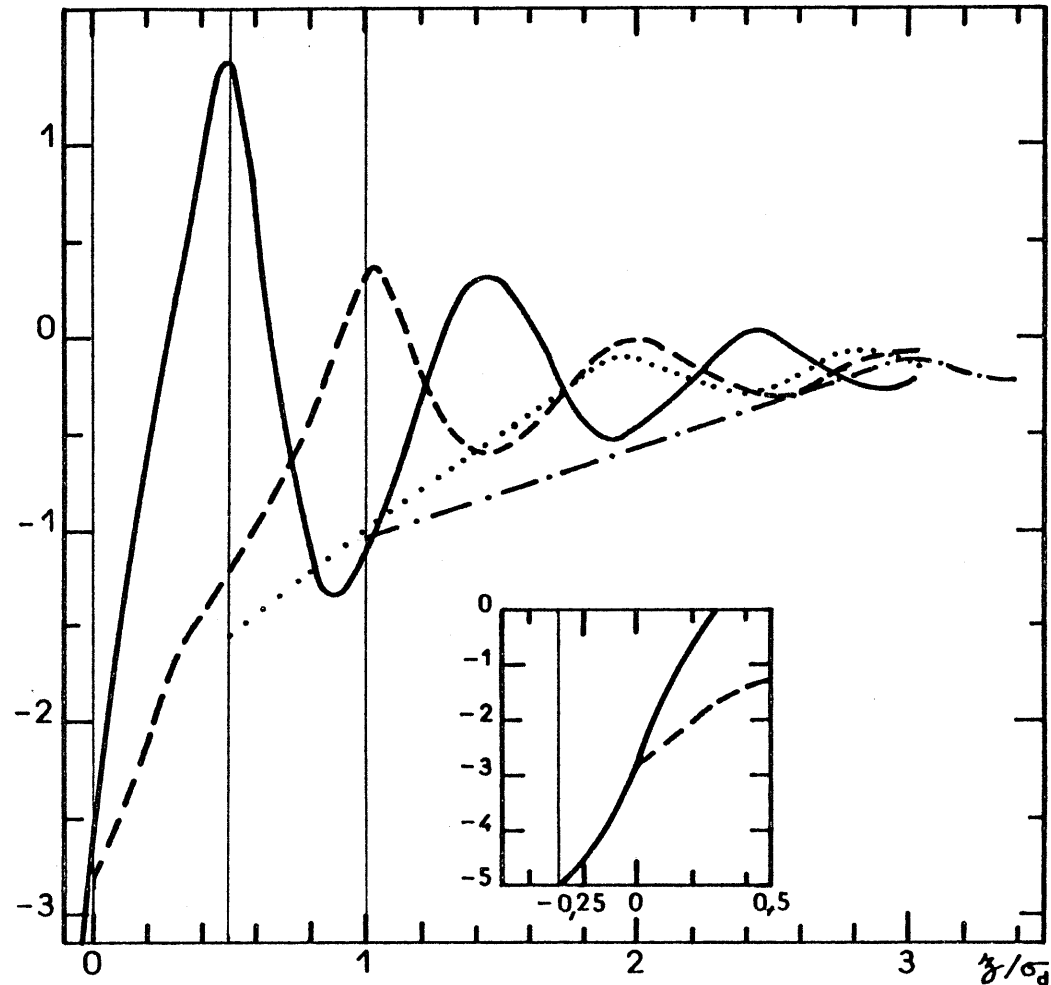


Figure III.3 : $D_0(z)/(2\eta\delta^2)$ — : $\sigma_i = \sigma_d/2$

--- : $\sigma_i = \sigma_d$

..... : $\sigma_i = 2\sigma_d$

-.-.- : $\sigma_i = 3\sigma_d$

(Les traits verticaux indiquent la distance minimum d'approche des ions au mur, λ_{id})

$(\lambda_{id} < z < \sigma_d / 2 + \lambda_{id})$ est très négative.

La première conclusion que l'on tire de ce résultat, à laquelle on pouvait s'attendre à priori, est que la prise en compte de l'interaction ion-dipôle modifie profondément le profil ionique. En conséquence toute approximation raisonnable doit inclure correctement l'effet de cette interaction (contrairement au MSA)

Nous voyons d'autre part que pour la densité correspondant à $\eta = 0,366$, le diagramme $D_o(z)$ est inférieur à -1 au voisinage du mur, si bien que le profil devient négatif ce qui est physiquement inacceptable. Aux densités usuelles pour les liquides on ne peut donc pas limiter le développement de \sum_{wi}' au seul diagramme $D_o(z)$ et il nous faut prendre en compte des diagrammes supplémentaires.

Toutefois, avant de considérer ces améliorations, il peut être intéressant de s'attarder un peu plus sur la signification physique de cette première approximation, en la traduisant en terme de fonction de corrélation directe mur-ion c_{wi} .

3.c Fonction de corrélation directe mur-ion

La fonction de corrélation directe mur-ion vérifie l'équation d'O.Z.

$$(3.31) \quad h_{wi}(z_1) = c_{wi}(z_1) + \frac{\rho_d}{4\pi} \int h_{wd}(z_2, \theta_2) c_{di}(z, 1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

où $h_{wi} = g_{wi} - 1$ et $c_{di}(1, 2)$ est la fonction de corrélation directe dipôle-ion.

Remplaçons tout d'abord dans (3.31) la fonction de corrélation totale h_{wd} par celle des sphères dures h_{wd}^o . Cela revient à traiter le solvant dans l'approximation MSA. On peut alors isoler dans (3.31) une partie purement sphère dure et écrire

$$(3.32) \quad \delta h_{wi}(z_1) = \delta c_{wi}(z_1) + \frac{\rho_d}{4\pi} \int h_{wd}^o(z_2) \delta c_{di}(z, 1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

où δh_{wi} , δc_{di} et δc_{wi} représentent les écarts par rapport aux fonctions de corrélation des sphères dures

Si l'on considère maintenant les développements diagrammatiques des fonctions c_{wi} et c_{di} [51], il est facile de voir que d'une part le premier diagramme non nul du développement de δc_{wi} vaut

$$(3.33) \quad \delta c_{wi}^{(1)}(z_1) = \frac{\rho_d}{8\pi} h_{wi}^o(z_1) \int h_{wd}^o(z_2) \mathcal{E}_{di}^2(z, 1) g_{di}^o(r_{12}) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

et que d'autre part le premier diagramme de δc_{di} donnant une contribution non nulle à (3.32) vaut

$$(3.34) \quad \delta c_{di}^{(1)}(z, 1) = \frac{1}{2} g_{di}^o(r_{12}) \mathcal{E}_{di}^2(z, 1)$$

En ne conservant que ces deux diagrammes on retrouve alors immédiatement l'approximation $g_{wi} = g_{wi}^o(z)(1 + D_o(z))$ que nous avons considéré comme étant la première correction au MSA pour le profil des ions.

Cette approximation est donc équivalente à (3.33) pour la fonction de corrélation directe mur-ion. Par contre il nous faut noter que des approximations différentes de (3.34) pour la fonction de corrélation directe c_{di} de la phase homogène conduiraient au même résultat, en vertu de l'intégration sur Ω_2 dans (3.32) qui fait qu'un grand nombre de diagrammes donnent une contribution nulle. C'est le cas par exemple de l'approximation MSA pour c_{di} ($\delta c_{di} = -(Ze/r_{12}^2) \hat{r}_{12} \cdot \hat{p}_2$ à l'extérieur des coeurs). L'équation (3.32) donnerait alors simplement

$$(3.35) \quad \delta h_{wi}(z) = \delta c_{wi}(z)$$

Plus généralement tout diagramme du développement de c_{di} ayant un

nombre impair de liaisons \mathcal{E}_{id} donne une contribution nulle à (3.32).

Remarquons enfin que si l'on ne fait pas l'approximation $h_{wd} = h_{wd}^{\circ}$ dans (3.31) tout en conservant les approximations (3.33) et (3.34) on doit considérer les deux termes supplémentaires

$$(3.36) \quad \frac{f_d}{4\pi} \int \delta h_{wd}(z_2, \theta_2) c_{di}^{\circ}(r_{12}) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

et

$$(3.37) \quad \frac{f_d}{4\pi} \int \delta h_{wd}(z_2, \theta_2) \delta c_{di}^{(1)}(z, 1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

où c_{di}° est la fonction de corrélation directe des sphères dures. Comme elle ne dépend que de r_{12} on peut intégrer sur Ω_2 dans (3.36) et seule intervient la partie isotrope du profil des dipôles (voir eq.(1.50)). Celle-ci ne diffère notablement du profil des sphères dures qu'au voisinage immédiat du mur [43] et l'on peut donc considérer que la correction (3.36) au profil ionique est négligeable.

La correction (3.37) a une autre signification que nous allons voir maintenant en prenant en compte d'autres diagrammes que D_0 dans le développement du profil en "clusters" optimisés.

III.4 Prise en compte des diagrammes d'ordre supérieur

Pour construire des approximations plus élaborées que celle que nous venons de considérer, nous pouvons prendre comme point de départ la structure de $D_0(0,1)$ représentée en (3.26). Ce diagramme contient un point nodal (point noir f_d) qui isole une partie caractéristique de la surface connectée au point blanc w , qui est simplement h_{wd} , et une partie caractéristique du volume connectée au point blanc i .

Considérons d'abord les diagrammes dont la partie caractéristique du volume est identique à celle de D_0 , mais dont la partie caractéristique de la surface contient en plus des liaisons \mathcal{E}_{dd} . Par exemple le diagramme suivant



Il est clair que la prise en compte de tous les diagrammes de ce type revient à remplacer dans D_0 la liaison h_{wd}° par la fonction de corrélation totale h_{wd} mur-dipôle du fluide dipolaire pur. Nous obtenons alors le diagramme \overline{D}_0 qui a pour valeur

$$(3.39) \quad \overline{D}_0(0,1) = \frac{f_d}{8\pi} \int h_{wd}(0,2) g_{di}^{\circ}(r_{12}) \mathcal{E}_{di}^2(z,1) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

Si on utilise pour h_{wd} l'approximation de Badiali [43] \overline{D}_0 , dans la limite du plan, se sépare en deux contributions

$$(3.40) \quad \overline{D}_0(z) = \overline{D}_0^{(1)}(z) + \overline{D}_0^{(2)}(z)$$

Avec

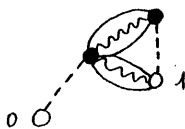
$$(3.41) \quad \overline{D}_0^{(1)}(z) = 2\gamma\delta^2 \frac{f_d}{3} \int_0^{\infty} dr \frac{S^2(r)}{r^3} g_{id}^{\circ}(r) \int_{z+\lambda_{id}-r}^{z+\lambda_{id}+r} [g_i(t) + \frac{1}{3}f(t)] dt$$

$$(3.42) \quad \bar{D}_0^{(2)}(z) = \frac{2\eta\delta^2\sigma_d}{5} \left\{ \int_0^\infty dr \frac{S^2(r)}{r^3} g_{ld}^0(r) \int_{z+\lambda_{ld}-r}^{z+\lambda_{ld}+r} f(t) dt \right. \\ \left. + 2 \int_0^\infty dr \frac{S^2(r)}{r^3} g_{ld}^0(r) \int_{z+\lambda_{ld}-r}^{z+\lambda_{ld}+r} f(t) [z+\lambda_{ld}-t]^2 dt \right\}$$

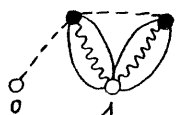
où $g_i(z)$ et $f(z)$ sont les deux composantes du profil du fluide dipolaire face au mur, définies respectivement par (1.50) et (1.51). Sur la figure III.4 nous comparons D_0 et \bar{D}_0 dans le cas où $\sigma_i = \sigma_d$, $\mu^{*2} = 2$ et $2\eta\delta^2 = 1$. Nous voyons que les valeurs de $D_0(z)$ et de $\bar{D}_0(z)$ sont assez proches l'une de l'autre sauf pour $1,5\sigma_d \leq z \leq 2\sigma_d$, si bien que dans la suite nous négligerons la différence entre \bar{D}_0 et D_0 . On peut penser toutefois que la prise en compte de D constitue une meilleure approximation. Si l'on retourne à (3.37), il est aisé de voir maintenant que la prise en compte de ce terme dans l'équation d'O.Z. (3.31), conjointement avec (3.33) et (3.34) équivaut à l'approximation


$$g_{wi}(z) = g_{wi}^0(z) (1 + \bar{D}_0(z))$$

Considérons maintenant les diagrammes construits à partir de D_0 , où l'on conserve la partie "surface", mais dont la partie "volume" contient des liaisons \mathcal{E}_{dd} ou \mathcal{E}_{ld} supplémentaires. Les premiers diagrammes de ce type que l'on peut considérer s'écrivent

$$(3.43) \quad D_1(0,1) =$$


et

$$(3.44) \quad D_2(0,1) =$$


$$D_3(0,1) =$$


La comparaison des moyennes angulaires de \mathcal{E}_{ld}^2 et de \mathcal{E}_{dd}^2 sur la figure

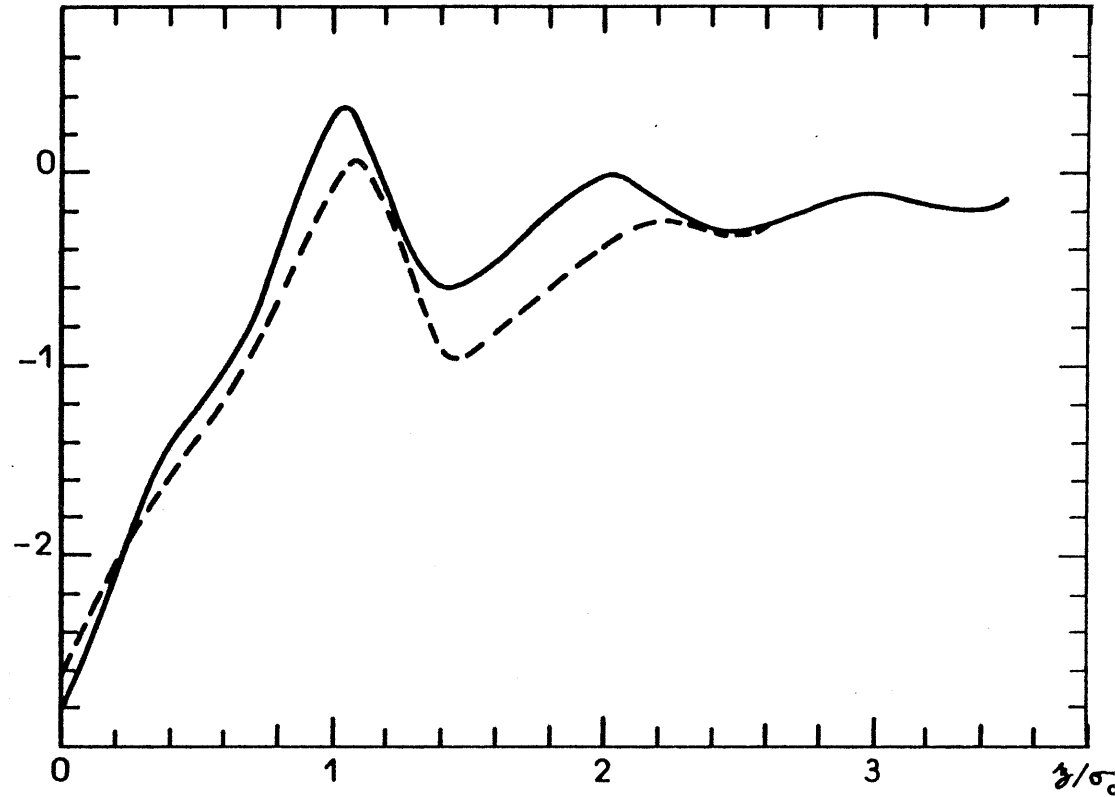


Figure III.4

— : $D_0(z)/(2\eta\delta^2)$
 - - - : $\bar{D}_0(z)/(2\eta\delta^2)$
 $\mu^{*2} = 2; \eta_d = 0,366; \sigma_i = \sigma_d$

III.5 nous montre clairement que pour un même nombre de points noirs f_d les diagrammes ayant une double liaison \mathcal{E}_{id} sont beaucoup plus importants que ceux ayant une double liaison \mathcal{E}_{dd} (par exemple $D_2 \gg D_1$). En conséquence, nous pouvons négliger ces derniers.

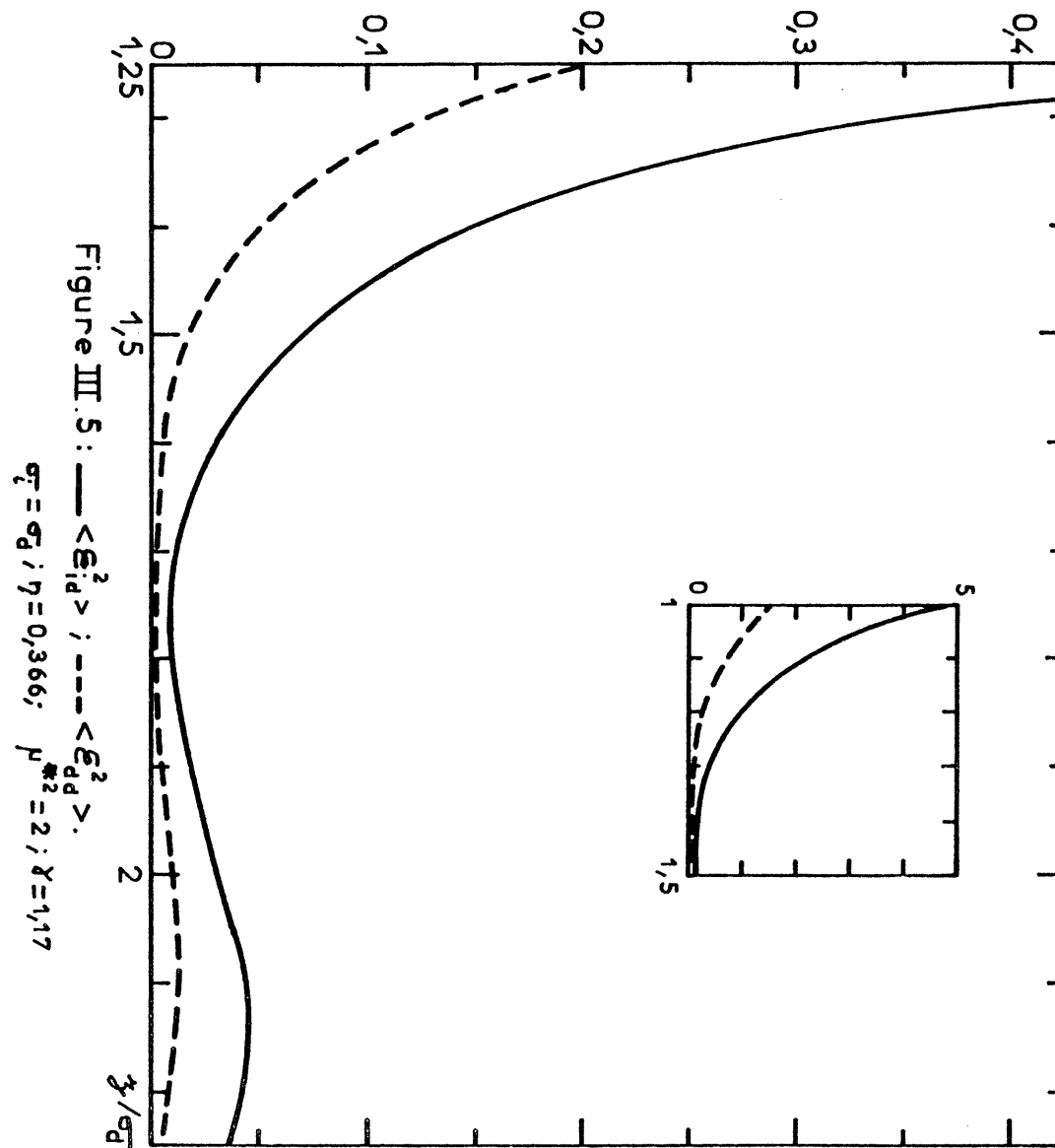
Pour mesurer l'importance des diagrammes qui nous restent (D_2, D_3) et les comparer à D_0 (ou à \bar{D}_0), nous utilisons l'hypothèse simplificatrice suivante: la principale contribution à la valeur numérique d'un diagramme (et donc à la valeur du profil) provient d'une part du volume exclu entre les particules, et d'autre part de la partie à longue portée du potentiel renormalisé \mathcal{E}_{id} . Nous faisons donc les approximations suivantes:

$$(3.45) \quad \begin{aligned} h_{wd}^0(z) &= 0 && \text{pour } z > 0 \\ g_{id}^0(r) &= 1 && \text{pour } r > \sigma_{id} \\ S(r) &= 1 \end{aligned}$$

Le résultat de ce calcul pour différentes valeurs de z et $\sigma_i = \sigma_d$ est reporté dans le tableau III.2

$z = 0$	$0 < z < 1$	$z > 1$
$D_0 \quad -2\gamma\delta^2$	$2\gamma\delta^2\left(\frac{z}{2} - 1\right)$	$-\frac{\gamma\delta^2}{z}$
$D_2 \quad \frac{(\gamma\delta^2)^2}{4}$	non calculé	$\frac{(2\gamma\delta^2)^2}{45z^5} \quad (z \rightarrow \infty)$
$D_3 \quad -\frac{\gamma\delta^4}{600}$	$\frac{\gamma\delta^4}{120} \left(\frac{z}{6} - \frac{1}{5}\right)$	$-\frac{\gamma\delta^4}{3600} \frac{1}{z^5}$

Tableau III.2: comparaison des diagrammes D_0, D_2, D_3 dans l'approximation (3.45), pour $\sigma_i = \sigma_d$



Il est clair à l'examen de ce tableau que dans le cas où $2\eta\delta^2 = 1$ (valeur que nous avons toujours considérée dans ce travail) et dans l'approximation (3.45) les diagrammes D_2 et D_3 peuvent être négligés devant D_0 (en $z = 0$ on a $|D_0| = 1$, $D_2 = .1/16$ et $|D_3| = .10^{-3}$). On peut penser qu'il en est de même lorsqu'on ne se place pas dans cette approximation. Par contre, l'importance de D_2 et D_3 relativement à D_0 croît avec le paramètre de couplage δ : en $z = 0$, D_2 devient une fraction non négligeable de D_0 dès que $2\eta\delta^2 > 4$, ce qui serait en fait, comme nous le verrons au paragraphe III.6, une valeur physiquement plus raisonnable. En choisissant dans tout ce travail une valeur correspondant à un couplage ion-dipôle faible ($2\eta\delta^2 = 1$ pour $\eta = 0,366$), nous pouvons négliger ces diagrammes supplémentaires dont le calcul exact est difficile.

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que des diagrammes qui ont la même structure que D_0 (un seul point nodal). Il nous faut considérer maintenant des diagrammes d'un autre type appartenant à \sum_{wi}^1 et également d'ordre supérieur à 2 en ϵ_{id} . Les plus simples sont ceux que l'on construit en mettant plusieurs D_0 en parallèle

$$(3.46) \quad D_4(0,1) = \text{diagramme à 4 nœuds} \quad D_5(0,1) = \text{diagramme à 5 nœuds}$$

C'est un résultat bien connu dans la théorie des diagrammes [51] qu'une somme de ce type, (rajoutée à $1+D_0$) conduit à l'approximation "exp"

$$(3.47) \quad g_{wi}(z) = g_{wi}^0(z) \exp(D_0(z))$$

Compte tenu de tout ce qui précède et en particulier des estimations données dans le tableau III.2, il nous semble que ce résultat est une approximation raisonnable, pour le profil ionique à dilution infinie et pour un paramètre de couplage ion-dipôle faible ($2\eta\delta^2 = 1$). Un avantage évident de (3.47) est que le profil est toujours positif, même au voisinage immédiat du mur.

Avant d'examiner les résultats numériques issus de (3.47), nous allons

discuter un peu plus sa signification physique en considérant la forme asymptotique du profil loin du mur ($z \rightarrow \infty$).

III.5 Forme asymptotique du profil: potentiel de la force moyenne et potentiel image

Lorsque la densité f_i tend vers 0, le profil ionique g_{wi} peut être interprété en terme de potentiel de la force moyenne mur-ion, c'est à dire le potentiel auquel est soumis un ion immergé dans le solvant pur. Ce potentiel $W(z)$ est lié au profil par:

$$(3.48) \quad g_{wi}(z) = \exp(-\beta W(z))$$

Appelons $w^0(z)$ le potentiel de la force moyenne agissant sur une sphère dure de diamètre σ_i immergée dans un fluide de sphères dures de diamètre σ_d et de densité f_d

$$(3.49) \quad g_{wi}^0(z) = \exp(-\beta w^0(z))$$

Lorsque le profil g_{wi} est donné par l'approximation (3.47), on a alors la relation simple

$$(3.50) \quad W(z) = w^0(z) - kT D_0(z)$$

$D_0(z)$ est donc l'écart par rapport au potentiel de la force moyenne que l'on aurait en ne tenant compte que de la répulsion entre coeurs durs.

La forme asymptotique de $D_0(z)$ peut être obtenue à partir de l'expression (3.30), pour $z > \sigma_d$. Dans la première intégrale de (3.30) seules les valeurs de $r > z + \lambda_{id} - \ell$, où ℓ est la portée de h_{wd}^0 ($\ell \sim 5\sigma_d$) contribuent au résultat. On a donc en posant $x = z + \lambda_{id} - r$

$$(3.51) \quad I_1(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} 2 \gamma \delta^2 \sigma_d \int_0^{\ell} \frac{dx}{(z + \lambda_{id} - x)^3} \int_0^{\ell} h_{wd}^{\circ}(t) dt \simeq \frac{2 \gamma \delta^2 \ell}{z^3} \int_0^{\ell} dx \int_0^{\infty} h_{wd}^{\circ}(t) dt$$

La seconde intégrale comporte deux termes, I_2 et I_3

$$I_2(z) = 2 \gamma \delta^2 \sigma_d \int_{z + \lambda_{id}}^{\infty} dr \frac{S^2(r)}{r^3} g_{id}^{\circ}(r) \int_0^{z + \lambda_{id} + r} h_{wd}^{\circ}(t) dt$$

d'où

$$(3.52) \quad I_2(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\gamma \delta^2 \sigma_d}{z^2} \int_0^{\infty} h_{wd}^{\circ}(t) dt$$

et

$$I_3(z) = 2 \gamma \delta^2 \sigma_d \int_{z + \lambda_{id}}^{\infty} dr \frac{S^2(r)}{r^3} g_{id}^{\circ}(r) (z + \lambda_{id} - r)$$

d'où

$$(3.53) \quad I_3(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} - \frac{\gamma \delta^2 \sigma_d}{z}$$

La forme asymptotique de $D_0(z)$ est donc finalement donnée par

$$(3.54) \quad \lim_{z \rightarrow \infty} (-kT D_0(z)) = kT \frac{\gamma \delta^2 \sigma_d}{z} = \frac{(ze)^2}{4z} \frac{4\pi \beta p^2 p_d}{6 q^2 (2.7)}$$

Le potentiel de la force moyenne que nous obtenons, donné par (3.50), varie donc comme $1/z$ loin de la surface, de manière identique au potentiel image classique $W_{im}(z)$ auquel est soumis un ion ponctuel dans le cadre du modèle primitif [31]

$$(3.55) \quad W_{im}(z) = kT \frac{(ze)^2}{4z} \frac{(\epsilon - 1)}{\epsilon(\epsilon + 1)}$$

La comparaison entre les coefficients de $1/z$ dans (3.54) et (3.55) est plus délicate car il n'est pas évident de savoir quelle est la valeur de la constante diélectrique correspondant à l'approximation (3.47). Si l'on prend

$\epsilon = \epsilon^{MSA}$ on trouve que

$$(3.56) \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \left(\frac{W(z)}{W_{im}(z)} \right) = \frac{q(2.7) + q(-7)}{2q(2.7)} \neq 1$$

ce qui n'est pas surprenant car le solvant se réarrangeant autour de l'ion, il ne peut être considéré seulement comme un milieu continu de constante diélectrique ϵ . Rappelons que Badiali [43] aboutit à une conclusion similaire dans le cas du fluide dipolaire pur.

Ce n'est que lorsque f_d tend vers 0 que $-kT D_0(z)$ est exactement le potentiel image classique:

$$(3.57) \quad \lim_{\substack{z \rightarrow \infty \\ f_d \rightarrow 0}} \left(\frac{W(z)}{W_{im}(z)} \right) = 1$$

Notre approche permet donc de retrouver le potentiel créé par la force image, sans l'inclure a priori dans le modèle. La conséquence immédiate de la forme asymptotique de $D_0(z)$, donnée par (3.54), est que le profil ionique tend lentement vers sa limite 1, contrairement au profil donné par l'approximation MSA qui coïncide avec celui des sphères dures ($g_{wi}^{MSA} = g_{wi}^{\circ}$)

$D_0(z)$ est comparé à sa limite asymptotique sur la figure III.6 dans le cas où $\sigma_i = \sigma_j$: on voit que $D(z)$ n'atteint sa forme asymptotique que pour $z \gg 3\sigma_j$.

III.6 Résultats numériques et conclusions

Nous avons calculé le profil g_{wi} dans l'approximation (3.47), pour 4 valeurs différentes du rapport σ_i / σ_j : 1/2, 1, 2 et 3. Le profil des sphères dures est déterminé dans l'approximation de P.Y.; on doit noter que pour $\sigma_i / \sigma_j = 3$, celui-ci est légèrement négatif pour $z \sim \lambda_{id} + \sigma_j / 2$. Par ailleurs, dans le calcul de $D(z)$, défini par (3.30), la fonction de corrélation totale

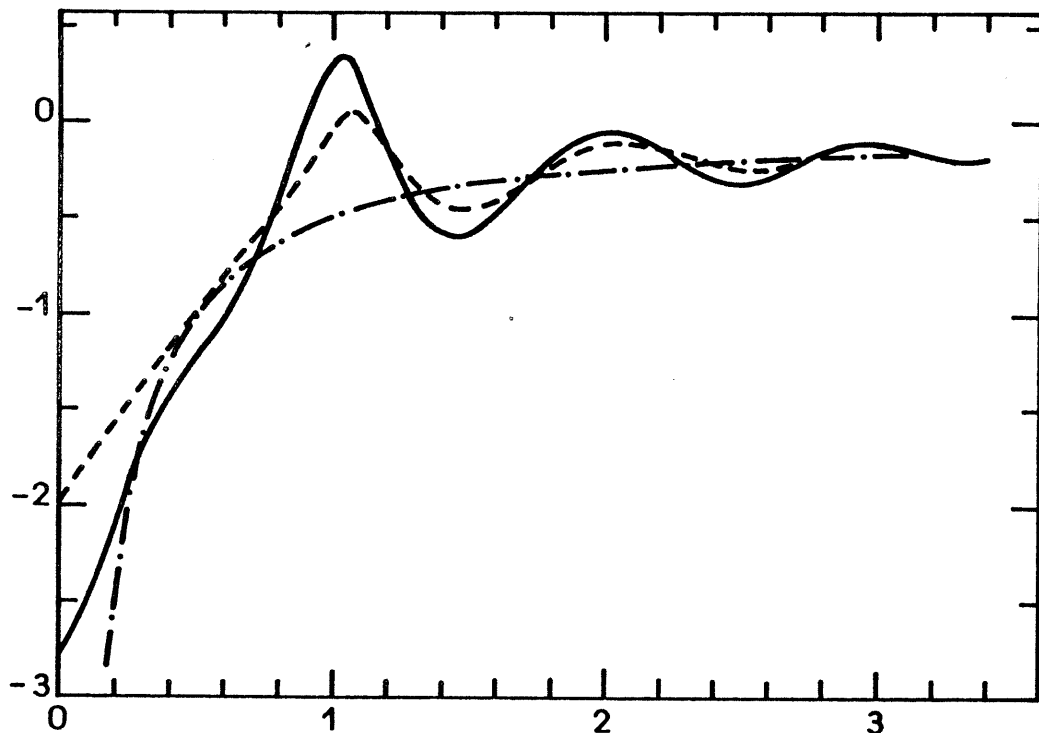


Figure III.6

$D_0(\eta)/(2\eta\delta^2); \sigma_i = \sigma_d.$

— $\mu^{*2} = 2.$

--- $\mu^{*2} = 1.$

-.-.- Comportement asymptotique.

mur-dipôle h_{wd}^0 est déterminée dans l'approximation GMSA.

Les paramètres caractérisant le solvant sont $\eta = 0,366$ et $\mu^{*2} = 2$ (voir le chapitre II). Le couplage ion-dipôle est tel que $2\eta\delta^2 = 1$, soit $\delta = 1,17$, une valeur pour laquelle, comme nous l'avons vu, notre approximation semble raisonnable. Toutefois cette valeur correspond à un ion ayant une charge réduite très petite ($q^{*2} \approx 27$) et ne peut décrire une solution électrolytique qu'à haute température (ou des ions de valence plus petite que 1 !). Des valeurs plus grandes de δ présenteraient un plus grand intérêt physique mais il faudrait alors tenir compte de certains diagrammes que nous avons négligés (voir au paragraphe III.4). Un problème du même ordre se présente dans le traitement de la phase homogène par l'approximation QHNC [74]. Nous pensons néanmoins que les principales caractéristiques du profil sont qualitativement inchangées quand δ augmente.

Le profil $g_{wi}(z)$ est représenté sur les figures III.7.a à III.7.d et comparé au profil des sphères dures pour les 4 valeurs du rapport σ_i / σ_j . Dans tous les cas la valeur au contact du mur $g_{wi}(\lambda_{id})$ (le mur physique est situé en $z = -\sigma_j/2$) est nettement plus faible que celle des sphères dures, tandis que la valeur au niveau du second pic ($z \approx \lambda_{id} + \sigma_j/2$) est au contraire augmentée.

De plus $g_{wi}(z)$ tend lentement vers sa valeur limite 1 en vertu de la longue portée du potentiel de la force moyenne $W(z)$.

La valeur au contact est pratiquement nulle pour $\sigma_i/\sigma_j = 1/2$ et 1, ce qui signifie que les ions sont presque totalement exclus de la première couche adjacente au mur. Pour $\sigma_i/\sigma_j = 2$ ou 3, la valeur au contact n'est plus négligeable. Cette exclusion (totale ou non) peut s'interpréter comme un effet de la solvation: les ions sont liés plus ou moins fortement à la couche de dipôles qui les entourent et ne peuvent se trouver au contact direct de la surface comme des particules libres. Lorsque la taille de l'ion augmente nous avons deux effets: d'une part, comme nous l'avons vu, la pression du fluide tend à amener l'ion vers la surface (cet effet est mesuré par $g_{wi}^0(\lambda_{id})$) et d'autre part la solvation diminue approximativement comme $1/\sigma_{id}^2$. Ces deux effets vont dans le même sens, ce qui explique que la valeur au contact ($g_{wi}(\lambda_{id})$) soit une fonction croissante de σ_i et que les ions ne soient pas totalement exclus de la surface pour $\sigma_i/\sigma_j = 2$ et 3.

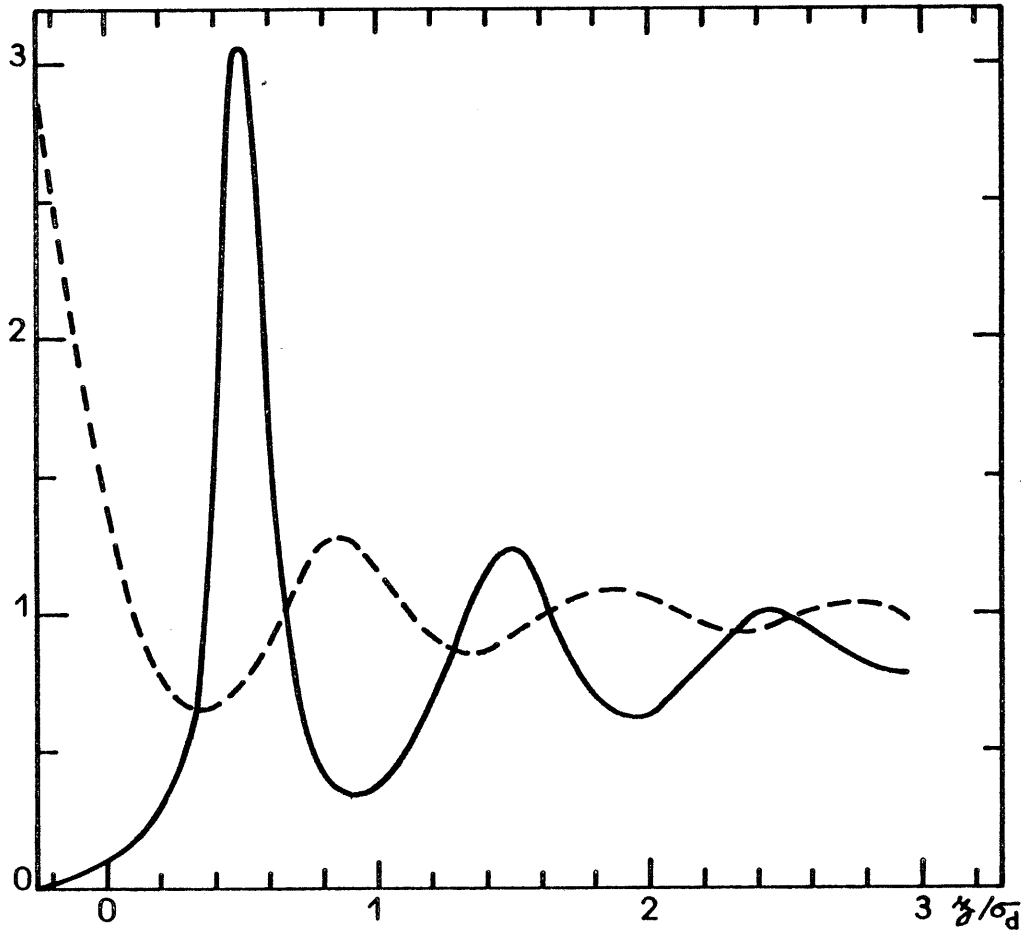


Figure III.7a: Profil normalisé $\sigma_i = \sigma_D / 2$.
 --- Sphères dures.

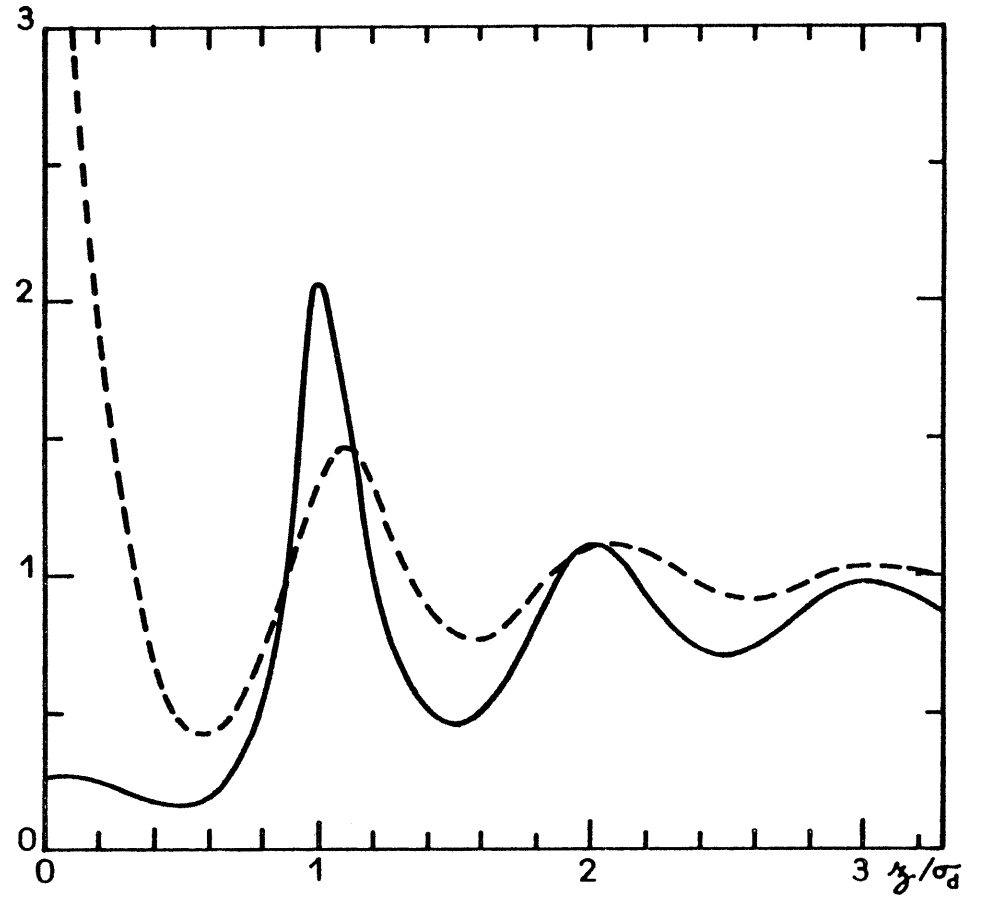


Figure III.7b: Profil normalisé $\sigma_i = \sigma_D$.
 --- Sphères dures.

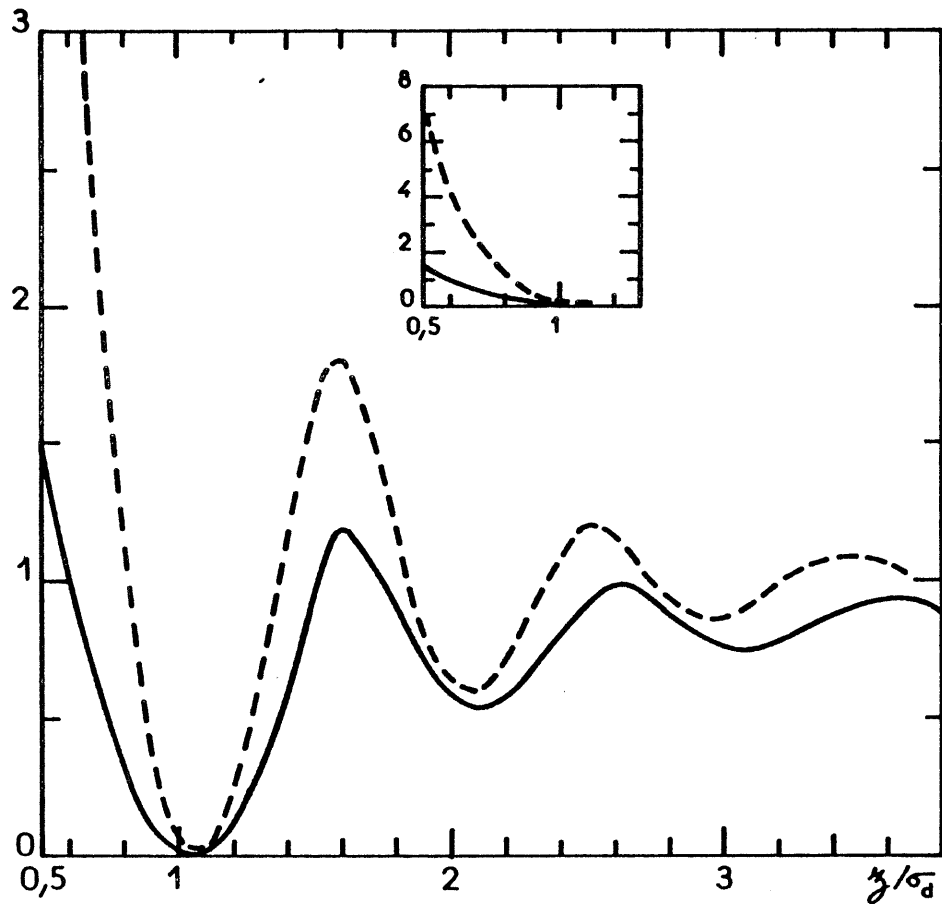


Figure III.7c : Profil normalisé $\sigma_i = 2 \sigma_d$.
 --- Sphères dures.

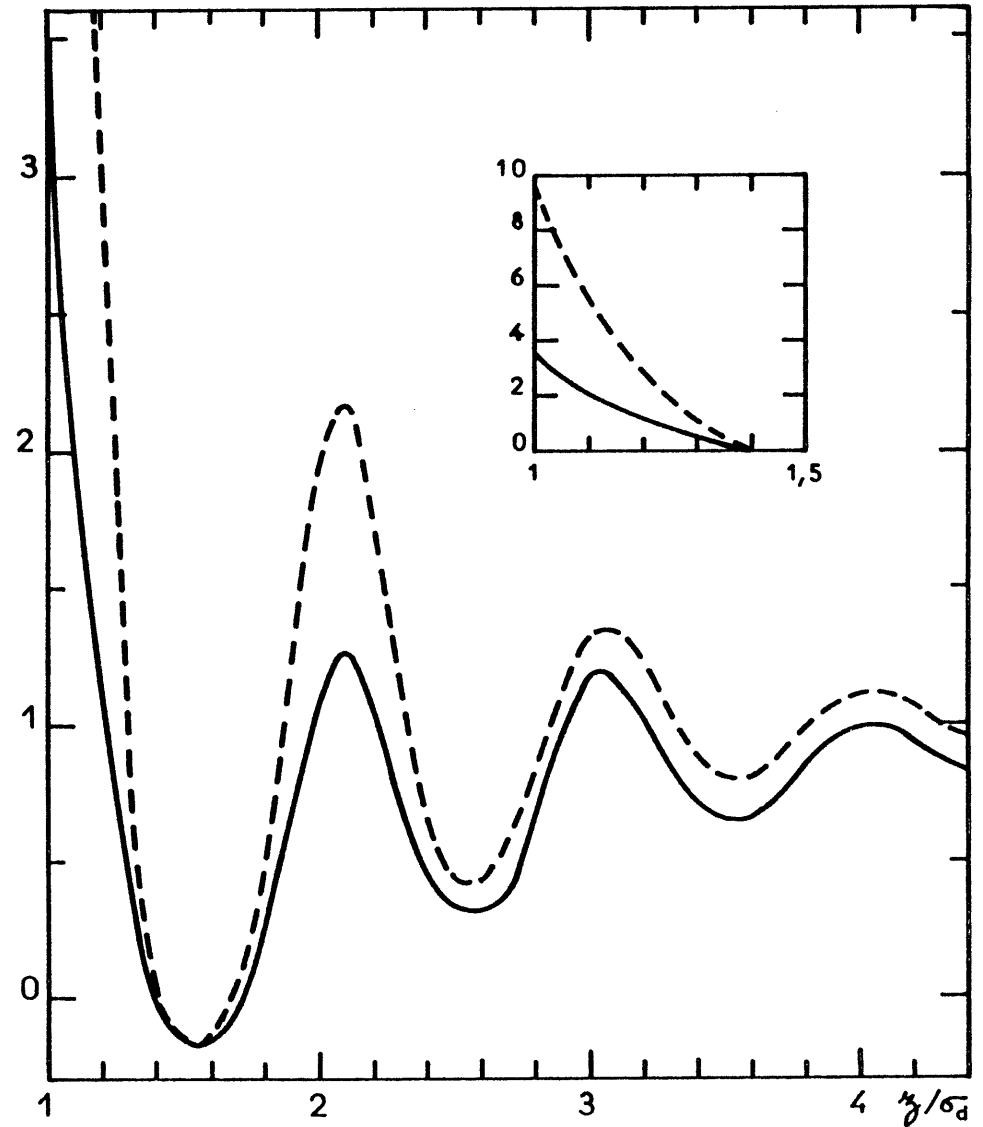


Figure III.7d : Profil normalisé $\sigma_i = 3 \sigma_d$.
 --- Sphères dures.

Remarquons cependant que l'effet de la solvation est d'autant plus intense que δ est grand (ϵ_{id} est linéaire en δ), et on s'attend donc, pour des valeurs de δ plus réalistes, à ce que les ions soient encore totalement exclus de la surface pour $\sigma_i / \sigma_j = 2$. En effet on peut penser raisonnablement que le paramètre qui mesure la solvation est non pas δ mais plutôt $\tilde{\delta} = \delta(\sigma_j / \sigma_i^2)$ (en vertu de la dépendance radiale de l'interaction ion-dipôle).

Nos résultats montrent que les ions sont totalement exclus de la surface dès que $\tilde{\delta} \gg 1$. Le tableau III.3 montre alors que pour une valeur physiquement raisonnable de δ (par exemple $\delta = 2,4$ soit $2\eta\delta^2 = 4,2$ ou $q^{*2} = 106$), un diamètre $\sigma_i = 2\sigma_j$ correspond à $\tilde{\delta} = 1$ et les ions sont donc exclus de la surface dans ce cas.

σ_i / σ_j	$\delta = 1,17$	$\delta = 2,4$
1/2	2,1	4,2
1	1,2	2,4
2	0,5	1,0
3	0,3	0,6

Tableau III.3 Valeur de $\tilde{\delta}$

Par contre un ion de diamètre $3\sigma_j$ a une probabilité non négligeable de se trouver au contact du mur.

Nous pouvons remarquer par ailleurs, que suivant la taille respective de l'ion et de la molécule de solvant, plusieurs configurations de l'ion solvatoé semblent possibles au voisinage de la paroi. Ainsi, pour $\sigma_i = \sigma_j / 2$ le premier pic de g_{wi} sur la figure III.7.a est situé en $z_{M1} \approx \lambda_{id} + \frac{3}{4}\sigma_j$ tandis qu'il se trouve en $z = \lambda_i + \sigma_i$ pour $\sigma_i = \sigma_j$ sur la figure III.7.b. Bien que notre

connaissance du système soit insuffisante pour conclure sur la réalité (et la stabilité) de telle ou telle configuration, ces résultats peuvent correspondre aux deux configurations représentées sur la figure III.8

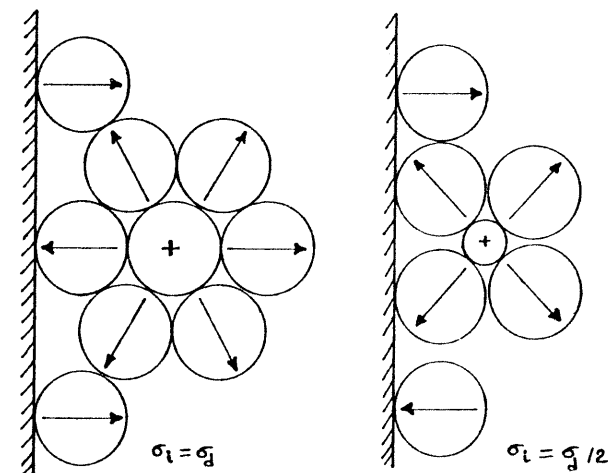


Figure III.8

On pourrait penser qu'une première approximation raisonnable pour décrire la solvation au voisinage de la paroi, consiste à donner à l'ion solvatoé un diamètre effectif σ_i^{eff} tenant compte de la couche de dipôles qui l'entoure. Une telle approche est parfois faite dans la littérature électrochimique (voir par exemple [82]). Cela suppose bien sûr que l'agrégat ion-dipôle ainsi formé soit rigide. Nous pouvons estimer la valeur de ce diamètre effectif à partir de la position du premier pic z_{M1} de $g_{wi}(z)$ qui correspond approximativement à la distance minimum d'approche de l'ion à la paroi. On a alors, puisque le mur physique est situé en $z = -\sigma_j / 2$

$$\sigma_i^{eff} = z_{M1} + \sigma_j / 2$$

Si l'on considère que l'on a ainsi décrit l'essentiel du couplage ion-dipôle le profil des ions est simplement celui de sphères dures de diamètre σ_i^{eff} . Sur la figure III.9, nous comparons ce profil à celui de notre approximation (3.47), dans le cas $\sigma_i / \sigma_j = 1/2$ ($\sigma_i^{eff} = 2\sigma_j$). On voit que le profil "effectif" n'est pas satisfaisant, en particulier au voisinage de la paroi (la valeur au contact vaut 7 au lieu de 3). Cela nous montre que cette approximation est trop grossière et qu'il n'est pas possible de décrire l'effet de la solvation par un simple effet de taille.

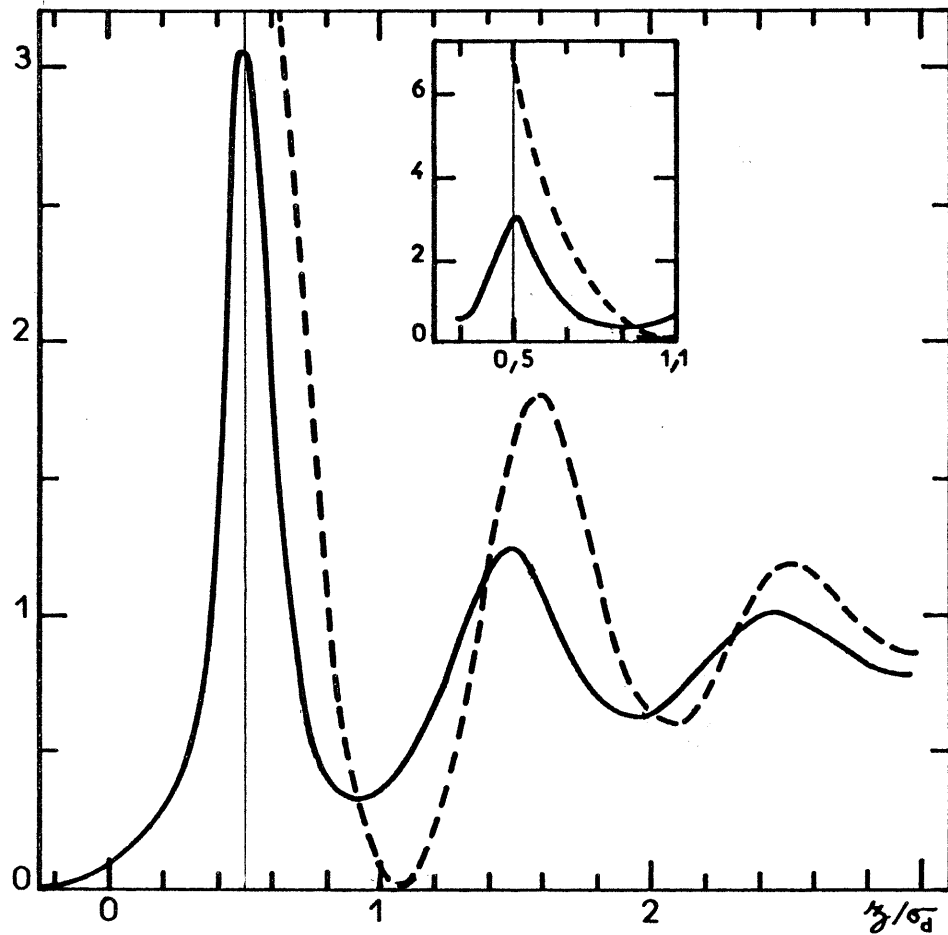


Figure III.9 : Profil normalisé : — ions, $\sigma_i = \sigma_D / 2$.
 --- Sphères dures, $\sigma_i^{eff} = 2\sigma_D$.

En conclusion, il est intéressant de revenir à la figure III.1 qui représente l'interface électrochimique, telle qu'elle est dépeinte dans la plupart des modèles classiques. Il est satisfaisant de constater que notre traitement statistique de la solution à partir d'un modèle très simple, aboutit à une image très proche de la description classique. Tout en restant prudents, compte tenu des nombreux effets que nous avons négligés (forces images de type métallique, liaisons chimiques, influence de la concentration en ion, etc...) nous pouvons donc considérer que nos résultats représentent une première justification théorique de l'hypothèse de Grahame.

ANNEXE 1 : Développement en "clusters" optimisés

Nous rappelons ici les principaux éléments de la méthode des développements en "clusters" optimisés, introduite par Andersen et Chandler [44]

Rappelons tout d'abord qu'un diagramme est une représentation graphique d'une intégrale, constitué de points et de liaisons qui symbolisent respectivement les variables de position (et d'orientation s'il y a lieu) et les fonctions intervenant dans l'intégrale. Les points sont de deux types: les points blancs qui correspondent aux variables de l'intégrale représentée (n points blancs pour une intégrale dépendant des positions de n particules), et les points noirs qui correspondent aux variables muettes d'intégration [51].

Considérons un mélange de particules d'espèces i, j, etc., dont les densités sont ρ_i, ρ_j . La fonction de corrélation totale $h_{ij}(1,2)$ entre les particules i et j situées respectivement en \vec{r}_1 et \vec{r}_2 a pour développement diagrammatique [51]

$$(A.1) \quad h_{ij}(1,2) = \left\{ \begin{array}{l} \text{somme des diagrammes comprenant 2 points blancs,} \\ \text{des points noirs } \rho, \text{ au moins une liaison } f \\ \text{et pas de point d'articulation.} \end{array} \right\}$$

Un point d'articulation est un point tel que sa suppression sépare le diagramme en au moins deux parties, de telle sorte que l'une d'entre elles ne contienne pas de point blanc. f est la fonction de Mayer, définie par

$$(A.2) \quad f_{ij}(1,2) = \exp(-\beta u_{ij}(1,2))$$

On considère un système de référence, noté 0, tel que les fonctions de corrélation totale h_{ij}^0 , sont connues (au moins de manière approchée). On définit donc à partir de u_{ij} la perturbation ϕ_{ij}

$$(A.3) \quad u_{ij}(1,2) = u_{ij}^0(1,2) - kT \phi_{ij}(1,2)$$

La fonction de Mayer s'écrit également comme la somme de la fonction de Mayer f_{ij}^0 du système de référence et d'une perturbation

$$(A.4) \quad f_{ij}(1,2) = f_{ij}^0 + (1 + f_{ij}^0(1,2)) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\phi_{ij}^n(1,2)}{n!} \right)$$

On a donc deux types de liaisons: les liaisons de référence f_{ij}^0 et les liaisons ϕ_{ij} . Dans le développement (A.1) de h_{ij} , les diagrammes ont au plus une liaison f entre deux points; avec la séparation (A.4) de f en deux termes, ces diagrammes contiennent des points connectés entre eux par au plus une liaison f et un nombre quelconque de liaisons ϕ .

La méthode des développements en "clusters" optimisés consiste à éliminer les liaisons f^0 et ϕ au profit des liaisons h^0 et \mathcal{E} [44] où \mathcal{E} est le potentiel renormalisé, défini dans la suite.

Dans un premier temps, on introduit les liaisons h^0 en utilisant la technique de la réduction topologique (ou renormalisation) [51] on obtient pour $\delta h_{ij} = h_{ij} - h_{ij}^0$

$$(A.5) \quad \delta h_{ij}(1,2) = \left\{ \begin{array}{l} \text{somme de tous les diagrammes connexes comprenant} \\ \text{2 points blancs, des points noirs } \rho, \\ \text{au moins une liaison } \phi, \text{ au plus une liaison } h^0 \\ \text{et un nombre quelconque de liaisons } \phi \text{ entre} \\ \text{2 points et pas de paire de points} \\ \text{d'articulation de référence.} \end{array} \right\}$$

Une paire de points d'articulation de référence dans un diagramme est une paire de points telle que sa suppression sépare le diagramme en au moins deux parties dont l'une, au moins, ne contient pas de point blanc et ne contient que des liaisons de référence.

Par une seconde réduction topologique, on élimine les liaisons ϕ [44]. Le développement des fonctions h_{ij} s'écrit alors en fonction des potentiels renormalisés, définis par

(A.6) $\mathcal{E}_{ij}(1,2)$ = somme de tous les diagrammes en chaîne, comprenant 2 points blancs, des points noirs \mathcal{P} , au moins une liaison \mathcal{E} , des liaisons h° et tels que 2 liaisons h° ne sont pas connectées au même point noir.

Les premiers termes du développement de \mathcal{E}_{ij} sont les suivants

$$(A.7) \quad \mathcal{E}_{ij}(1,2) = \begin{array}{l} \text{O} \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O} \\ \underset{1}{\text{O}} \text{---} \underset{2}{\text{O}} \quad \underset{1}{\text{O}} \text{---} \bullet \text{---} \underset{2}{\text{O}} \quad \underset{1}{\text{O}} \text{---} \bullet \text{---} \underset{2}{\text{O}} \\ + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O} \\ \underset{1}{\text{O}} \text{---} \bullet \text{---} \underset{2}{\text{O}} \quad \underset{1}{\text{O}} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \underset{2}{\text{O}} \\ + \text{O} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \text{O} + \text{etc} \dots \\ \underset{1}{\text{O}} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \underset{2}{\text{O}} \end{array}$$

où les liaisons h° et \mathcal{E} sont représentées respectivement par $\text{O} \text{---} \text{O}$ et $\text{O} \text{---} \bullet$.

La fonction Ψ_{ij} étant définie par

$$(A.8) \quad \Psi_{ij}(1,2) = (1 + h_{ij}^\circ(1,2)) (\exp(\mathcal{E}_{ij}(1,2)) - 1 - \mathcal{E}_{ij})$$

on a finalement pour h_{ij}

$$(A.9) \quad h_{ij}(1,2) = h_{ij}^\circ(1,2) + (1 + h_{ij}^\circ(1,2)) (\exp(\mathcal{E}_{ij}(1,2)) - 1) + \Sigma_{ij}(1,2)$$

où $\Sigma_{ij}(1,2)$ est la somme suivante

(A.10) $\Sigma_{ij}(1,2) = \{$ somme de tous les diagrammes connexes comprenant 2 points blancs, au moins 1 point noir \mathcal{P} , des liaisons h° , \mathcal{E} et Ψ , pas de point d'articulation ni de paire de points d'articulation de référence, au moins 1 liaison \mathcal{E} ou Ψ , pas de point noir connecté à 1 liaison \mathcal{E} et 1 liaison h° ou 2 liaisons \mathcal{E} seulement, au plus 1 liaison de chaque type entre 2 points, pas de liaison Ψ entre 2 points déjà connectés. }

De façon générale, le potentiel U_{ij}° du système de référence comprend une partie de type sphère dure qui décrit la non pénétrabilité des particules ($U_{ij}^\circ(1,2) = \infty$ pour $r_{12} < (\sigma_i + \sigma_j)/2$). $\mathcal{E}_{ij}(1,2)$ défini par (A.3) est alors arbitraire, mais fini, dans les coeurs; cette particularité est utilisée pour optimiser le développement de h_{ij} (ou de l'énergie libre F), c'est à dire que l'on définit \mathcal{E}_{ij} dans les coeurs de manière à rendre le développement de h_{ij} (ou de F) rapidement convergent [44]. Dans ce travail, nous avons utilisé le choix habituel c'est à dire que la valeur des fonctions \mathcal{E}_{ij} dans les coeurs est telle que les potentiels renormalisés \mathcal{E}_{ij} vérifient

$$(A.11) \quad \mathcal{E}_{ij}(1,2) = 0 \quad \text{pour} \quad r_{12} < (\sigma_i + \sigma_j)/2$$

ANNEXE 2 : Application du développement en "clusters" optimisés au cas du fluide dipolaire pur face à un mur [42,43]


Nous avons vu que pour des raisons de symétrie, \mathcal{E}_{wd} est nul et h_{wd} s'écrit donc

$$(A.12) \quad h_{wd}(0,1) = h_{wd}^\circ(0,1) + \Sigma_{wd}(0,1)$$

Dans le calcul de Σ_{wd} on se limite à l'ordre 2 en \mathcal{E}_{dd} . Etant donnée la définition (A.10) de Σ_{wd} seuls les diagrammes linéaires en Ψ_{dd} subsistent et Ψ est développé en \mathcal{E}_{dd}

$$(A.13) \quad \Psi_{dd}(1,2) \approx \frac{1}{2} g_{dd}^\circ(r_{12}) (\mathcal{E}_{dd}(1,2))^2$$

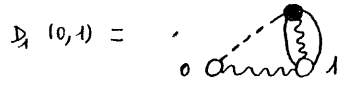
qui est représenté par le diagramme

$$(A.14) \quad \Psi_{dd}(1,2) \approx \text{Diagramme}$$


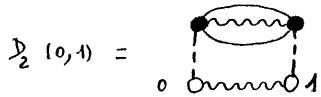
le facteur 1/2 est implicite dans la représentation diagrammatique, du fait de

la symétrie.

Les diagrammes linéaires en Ψ_{dd} sont de deux types: soit la liaison Ψ_{dd} est connectée au point blanc d (1), comme dans le diagramme D_1



soit la liaison Ψ_{dd} est connectée à deux points noirs



Le point blanc w (0) est de toute façon connecté à une liaison h_{wd}^0

Lorsque l'on néglige les "bridges" et que l'on fait l'approximation de superposition, en utilisant (A.9) on obtient l'équation (1.47), c'est à dire

$$(A.15) \quad \Sigma_{wd}(0,1) = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \frac{1}{2} \text{Diagram 3}$$

Seul le premier diagramme de (A.15) dépend de l'angle θ_1 que fait le dipôle avec la normale à la surface. On a

$$D_1(0,1) = \frac{\rho_d}{4\pi} g_{wd}^0(r_{01}) \frac{1}{2} \int h_{wd}^0(r_{02}) \hat{e}_{dd}^z(z,1) g_{dd}^0(r_{12}) d\vec{r}_2 d\Omega_2$$

Il faut d'abord intégrer sur Ω_2 ; pour cela on utilise les relations

$$(A.16) \quad \begin{aligned} \int \Delta^2(z,1) d\Omega_2 &= \frac{4\pi}{3} \\ \int D^2(z,1) d\Omega_2 &= 4\pi (\hat{\rho}_1 \hat{r}_{12})^2 + \frac{4\pi}{3} \\ \int D(z,1) \Delta(z,1) d\Omega_2 &= 4\pi (\hat{\rho}_1 \hat{r}_{12}) - \frac{4\pi}{3} \end{aligned}$$

on a donc

$$(A.17) \quad D_0(\theta,1) = \frac{1}{2} \rho_d g_{wd}^0(r_{01}) \int h_{wd}^0(r_{02}) g_{dd}^0(r_{12}) \left[\frac{1}{3} (h_{dd}^D(r_{12}) - h_{dd}^A(r_{12}))^2 + (\hat{\rho}_1 \hat{r}_{12})^2 [h_{dd}^D(r_{12}) + 2 h_{dd}^A(r_{12}) h_{dd}^D(r_{12})] \right] d\vec{r}_2$$

Lorsque l'on passe à la limite du plan ($\sigma_w \rightarrow \infty$), on obtient

$$(A.18) \quad \begin{aligned} D_1(z,\theta) &= \frac{\pi \rho_d}{6} g_{wd}^0(z) \left\{ 3 \int_0^\infty dr r g_{dd}^0(r) [h_{dd}^D(r) + 2 h_{dd}^A(r) h_{dd}^D(r)] \times \right. \\ &\quad \left. \int_{z-r}^{z+r} dx h_{wd}^0(x) \left(1 - \frac{(x-z)^2}{r^2}\right) + 2 \int_0^\infty dr r g_{dd}^0(r) [h_{dd}^D(r) - h_{dd}^A(r)] \int_{z-r}^{z+r} dx h_{wd}^0(x) \right. \\ &\quad \left. + 3 \cos^2 \theta \int_0^\infty dr r g_{dd}^0(r) [h_{dd}^D(r) + 2 h_{dd}^D(r) h_{dd}^A(r)] \int_{z-r}^{z+r} dx h_{wd}^0(x) \left(\frac{3(x-z)^2}{r^2} - 1\right) \right\} \\ &\equiv D_{10}(z) + D_{11}(z) \cos^2 \theta \end{aligned}$$

ce qui est le résultat (1.48)

Les deux autres diagrammes de (A.15), notés D_2 et D_3 , ne donnent aucune contribution angulaire au profil. A partir de (A.16), on trouve immédiatement

$$(A.19) \quad \begin{aligned} \int \Delta^2(1,2) d\Omega_1 d\Omega_2 &= \frac{(4\pi)^3}{3} \\ \int D^2(1,2) d\Omega_1 d\Omega_2 &= 2 \frac{(4\pi)^3}{3} \\ \int D(1,2) \Delta(1,2) d\Omega_1 d\Omega_2 &= 0 \end{aligned}$$

Il ne reste alors que des intégrales radiales. Les expressions de $D_2(z)$ et de $D_3(z)$ sont finalement

$$(A.20) \quad \begin{cases} D_2(z) = 2\pi \rho_d g_{wd}^0(z) \int_0^\infty dr r h_{dd}^0(r) \int_{z-r}^{z+r} dx [D_{10}(x) + \frac{1}{3} D_{11}(x)] \\ D_3(z) = \pi \rho_d g_{wd}^0(z) \left\{ \int_0^z dr B(r) \int_{z-r}^{z+r} h_{wd}^0(x) dx + \int_z^\infty dr B(r) \left[z-r + \int_0^{z+r} h_{wd}^0(x) dx \right] \right\} \\ B(r) = \frac{\pi \rho_d}{3} h_{dd}^0(r_{12}) \int_0^\infty dr_{13} r_{13} g_{dd}^0(r_{13}) [2 h_{dd}^D(r_{13}) + h_{dd}^A(r_{13})] \times \\ \quad \times \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} dr_{32} r_{32} h_{dd}^0(r_{32}) \end{cases}$$

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE

1. D.C. GRAHAME,
Chem. Rev. 41 , 441 (1947) ;
Ann. Rev. Phys. Chem. 6, 337 (1955)
2. G.GOUY,
J. Phys. 9 , 457 (1910)
3. D.L. CHAPMAN,
Phil. Mag. 25 , 475 (1913)
4. A.N. FRUMKIN,
J. Electrochem. Soc. 107 , 461 (1960)
5. R. PARSONS,
in Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. J.O'M. Bockris,
Butterworths, London, Vol. 1 (1954) ;
in Advances in Electrochemistry and Electrochemical
Engineering, Ed. P. Delahay et C. W. Tobias, Interscience,
New York, Vol.1 (1961)
6. R.J. WATTS-TOBIN
Phil. Mag. 6 , 133 (1961)
7. B. DAMASKIN et A.N. FRUMKIN
Electrochim. Acta. 19 , 173 (1974)
8. R. PARSONS
J. Electroanal. Chem. 59 , 229 (1975)
9. B. DAMASKIN
J. Electroanal. Chem. 75 , 359 (1977)

10. W.R. FAWCETT
J. Phys. Chem. 82 , 1385 (1978)
11. W.R. FAWCETT, S. LEVINE, R. M. de NOBRIGA, et A. C. McDONALD
J. Electroanal. Chem. 111 , 163 (1980)
12. R. PARSONS
Electrochim. Acta 21 , 681 (1976)
13. A. KORNYSHEV et M. VOROTYNTSEV
Can. J. Chem. 59 , 2031 (1981)
14. A. KORNYSHEV, W. SCHMICKLER et M. VOROTYNTSEV
Phys. Rev. B 25 , 5244 (1982)
15. W. SCHMICKLER
J. Electroanal. Chem. 150 , 19 (1983)
16. J.P. BADIALI, M.L. ROSINBERG et J. GOODISMAN
J. Electroanal. Chem. 130 , 31 (1981)
17. J.P. BADIALI, M.L. ROSINBERG
J. Electroanal. Chem. 143 , 73 (1983) ;
J. Electroanal. Chem. 150 , 25 (1983)
18. J.P. BADIALI, M.L. ROSINBERG, F.VERICAT et L.BLUM
J. Electroanal. Chem. 158 , 253 (1983)
19. J.K. SASS
Vacuum 33 , 741 (1983)
20. S. TRASATTI
in Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. B.E. Conway et
J.O'M. Bockris, New York, Vol. 13, 81 (1979)

21. S. LEVINE et C.W. OUTHWAITE
J. Chem. Soc., Faraday Trans.II 74 , 1670 (1978)
22. C.W. OUTHWAITE, L.B. BHUIYAN et S.LEVINE
Chem. Phys. Letters 64 , 150 (1979) ;
J. Chem. Soc. Faraday Trans.II 76 , 1388 (1980) ;
S. LEVINE, C.W. OUTHWAITE et L.B. BUIYAN ;
J. Electroanal. Chem. 123 , 105 (1981) ;
L.B. BUIYAN, C.W. OUTHWAITE et S. LEVINE
Mol. Phys. 42 , 1271 (1981)
23. D. HENDERSON et L. BLUM
J. Chem. Phys. 69 , 5441 (1978)
24. L.BLUM
J. Phys. Chem. 81 , 136 (1977)
25. D. HENDERSON, L. BLUM et W.R. SMITH
J. Phys. Letters 63 , 381 (1979)
26. D. HENDERSON et L. BLUM
J. Electroanal. Chem. 111 , 217 (1980)
27. S.L. CARNIE, D.Y.C. CHAN, D.J. MITCHELL et B.W. NINHAM
J. Chem. Phys. 74 , 1472 (1981)
28. M. LOZADA-CASSOU, R.SAAVEDRA et D.HENDERSON
J. Chem. Phys. 77 , 5150 (1982)
29. G.M. TORRIE et J.P. VALLEAU
Chem. Phys. Letters 65 , 343 (1979)
J. Chem. Phys. 73 , 5807 (1980)
30. O. STERN
Z. Elektrochem. 30 , 508 (1924)
31. S.L. CARNIE et G.M. TORRIE
Advances in Chem. Phys. 56 , 141 (1984)

32. S.L. CARNIE
Mol. Phys. 54 , 509 (1985)
33. G.M. TORRIE, J.P. VALLEAU et C.W. OUTHWAITE
J. Chem. Phys. 81 , 6296 (1984)
34. S.L. CARNIE et D.Y.C. CHAN
Advances in Colloid and Interface Science 16 , 81 (1982)
35. S.L. CARNIE, D.Y.C. CHAN et G.R. WALKER
Mol. Phys. 43 , 1115 (1981)
36. S.L. CARNIE et G.N. PATEY
Mol. Phys. 47 , 1129 (1982)
37. J.C. RASAIHA, D.J. ISBISTER et J. EGGBRECHT
J. Chem. Phys. 75 , 5497 (1981)
38. D.J. ISBISTER et B.C. FREASIER
J. Stat. Phys. 20 , 331 (1979)
39. S.L. CARNIE et D.Y.C. CHAN
J. Chem. Phys. 73 , 2949 (1980)
40. D. HENDERSON et L. BLUM
J. Chem. Phys. 74 , 1902 (1980)
41. D. HENDERSON et W. SCHMICKLER
J. Chem. Phys. 80 , 3381 (1980)
42. J.P. BADIALI et M.E. BOUDH'HIR
Mol. Phys. 53 , 1399 (1984)
43. J.P. BADIALI
Mol. Phys. 55 , 939 (1985)

44. H.C. ANDERSEN et D. CHANDLER
J. Chem. Phys. 57 , 1918 (1972)
45. D. LEVESQUE et J.J. WEIS
J. Stat. Phys. 40 , 29 (1985)
46. D.HENDERSON, F.F. ABRAHAM et J.A. BARKER
Mol. Phys. 31 , 1291 (1976)
47. L. BLUM et A.J. TORRUELLA
J. Chem. Phys. 56 , 303 (1972)
48. L. BLUM
J. Chem. Phys. 57 , 1862 (1972)
49. L. BLUM
J. Chem. Phys. 58 , 3295 (1973)
50. M.S. WERTHEIM
J. Chem. Phys. 55 , 4291 (1971)
51. J.P. HANSEN et I.R. McDONALD
Theory of Simple Liquids,
Academic Press, New York (1976)
52. G. STELL
in Modern Theoretical Chemistry, Vol. 5 ; Statistical Mechanics
Ed. B. Berne, Plenum Press (1976)
53. G. STELL et J.J. WEIS
Phys. Rev. A 16 , 757 (1977)
54. G.N. PATEY
Mol. Phys. 34 , 427 (1977)
55. G.N. PATEY, D. LEVESQUE et J.J. WEIS
Mol. Phys. 38 , 219 (1979)

56. P.H. FRIES et G.N. PATEY
J. Chem. Phys. 82 , 429 (1985)
57. L. VERLET et J.J. WEIS
Mol. Phys. 28 , 665 (1974)
58. S.L. CARNIE et D.Y.C. CHAN
J. Chem. Phys. 74 , 1293 (1981)
59. MULLER et HARRIS
Phys. Rev. Letters 53 , 2493 (1984)
60. J.R. MACDONALD et C.A. BARLOW
J. Chem. Phys. 36 , 3062 (1962)
61. N.D. LANG
Phys. Rev. B 4 , 4234 (1971)
62. D.M. NEWNS
Phys. Rev. B 1 , 3304 (1970)
63. D.E. BECK et V.CELLI
Phys. Rev. B 2 , 2955 (1970)
64. K.B. WHALEY, C. YU, C.S. HOGG, J.C. LIGHT et S.J. SIBENER
J. Chem. Phys. 83 , 4235 (1985)
65. J.P. BADIALI, M.E. BOUDH'HIR et V. RUSSIER
J. Electroanal. Chem. 184 , 41 (1985)
66. R.J. BAXTER
J. Chem. Phys. 52 , 4559 (1970)
67. J.W. PERRAM
Mol. Phys. 30 , 1505 (1975)

68. M.L. ROSINBERG
Thèse, Université de Paris 6 (1983)
69. R.M. REEVES
in Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. B.E. Conway et
J'O.M Bockris, Plenum press, New York, Vol.9, 239 (1974)
70. G.N. PATEY et S.L. CARNIE
J. Chem. Phys. 78 , 5183 (1983)
71. L. BLUM
J. Chem. Phys. 61 , 2129 (1974)
72. S.A. ADELMAN et J.M. DEUTCH
J. Chem. Phys. 60 , 3935 (1974)
73. D.Y.C. CHAN, D.J. MITCHELL et B.W. NINHAM
J. Chem. Phys. 70 , 2949 (1979)
74. D. LEVESQUE, J.J. WEIS et G.N. PATEY
J. Chem. Phys. 72 , 1887 (1980)
75. L. BLUM et D. HENDERSON
J. Chem. Phys. 74 , 1902 (1981)
76. S.L. CARNIE et D.Y.C. CHAN
J. Chem. Phys. 73 , 2949 (1980)
77. G.N. PATEY et J.P. VALLEAU
J. Chem. Phys. 63 , 2334 (1975)
78. J.S. HOYE et G. STELL
J. Chem. Phys. 68 , 4145 (1978)
79. D. LEVESQUE et J.J. WEIS et G.N. PATEY
Phys. Letters 66A , 115 (1978)

80. J.W. PERRAM et E.R. SMITH
Proc. Roy. Soc. London A 353 , 193 (1977)
81. J.P. BADIALI, M.L. ROSINBERG et V. RUSSIER
Mol. Phys. 56 , 105 (1985)
82. W. SCHMICKLER et D. HENDERSON
Phys. Rev. B 30 , 3081 (1984)

DEUXIEME PARTIE :

PROPRIETES DE SURFACE DES METAUX NOBLES

GLOSSAIRE

N : Nombre d'ions

Z : Valence nominale

Ω : Volume du métal

Ω_0 : Volume atomique

z_i : Positions des plans du réseau cristallin

$V_{ion}(\vec{r})$: Potentiel créé par les ions

$V(\vec{r})$: Potentiel self-consistant à 1 électron dans le métal

$V_a(\vec{r})$: Potentiel self-consistant à 1 électron dans l'atome

$\delta V(\vec{r})$: Modification du potentiel self-consistant dans le passage de l'atome au métal

Δ : Opérateur d'hybridation

W : Pseudo-potentiel total

W_{MS} : Partie métal simple du pseudo-potentiel

$w(r)$: Pseudo-potentiel nu sur 1 site ionique

$|\psi_k\rangle$: Etats de conduction

$|\psi_\alpha\rangle$: Etats de coeur dans le métal

$|\psi_c\rangle$: Etats de coeur dans le métal, autres que les états $|\psi_d\rangle$

$|\alpha\rangle$: Etats de coeur dans l'atome

$|c\rangle$: Etats de coeur dans l'atome, autres que les états $|d\rangle$

$|\varphi_k\rangle$: Pseudo-fonctions d'onde pour les états de conduction

$|\vec{k}\rangle$: Ondes planes

ϵ_k : Valeurs propres de l'énergie pour les états de conduction dans le métal

ϵ_α : Valeurs propres de l'énergie pour les états de coeur dans le métal

ϵ_α^a : Valeurs propres de l'énergie pour les états de coeur dans l'atome

ϵ_d : Energie moyenne de la bande d en volume

$\epsilon_d^{(i)}$: Energie moyenne de la bande d centrée sur un ion du plan situé en z_i

ϵ_F : Niveau de Fermi

W_S : Largeur de la bande de conduction

Z_S : Valence effective du métal

W_d : Largeur de la bande d en volume

$W_d^{(i)}$: Largeur de la bande d centrée sur un ion du plan situé en z_i

Z_d : Taux d'occupation de la bande d en volume

$Z_d^{(i)}$: Taux d'occupation de la bande d centrée sur un ion du plan
situé en z_i
 Z_{oh}^* : Valence effective définie sur le trou d'orthogonalisation
 $n(\mathcal{E})$: Densité d'états électroniques
 $n_s(\mathcal{E})$: Densité d'états de la bande de conduction
 $n_d(\mathcal{E})$: Densité d'états de la bande d en volume
 $n_d^{(i)}(\mathcal{E})$: Densité d'états de la bande d centrée sur un ion du plan
situé en z_i
 $n(\vec{r})$: Densité électronique
 n_o : Densité électronique moyenne
 n^* : Terme uniforme de la densité électronique
 $\delta n_{sc}(\vec{r})$: Terme d'écran de la densité électronique
 $n_{oh}(\vec{r})$: Densité du trou d'orthogonalisation autour d'un ion
 $n_c(r)$: Densité des électrons de coeur autour d'un ion
 r_s : Rayon de la sphère contenant en moyenne un électron
 r_o : Rayon de Wigner-Seitz
 r_c : Rayon du modèle d'Ashcroft
 r_d : Rayon des états d
 $E(E_h, E_{ps}, E_{bs}, E_b, E_c)$: Energie par ion du métal (différentes contributions)
 α : Constante de Madelung

$F(q)$: Caractéristique énergie-nombre d'onde
 $\xi_H(q)$: Fonction diélectrique de Hartree
 $\mathcal{E}(q)$: Fonction diélectrique tenant compte des échanges-corrélation
 $\xi_{TF}(q)$: Fonction diélectrique de Thomas-Fermi
 $G(q)$: Fonction d'échange-corrélation
 $\mathcal{E}(E_h, \epsilon_x, \epsilon_c, \epsilon_{\kappa c})$: Energie par électron du métal (différentes contributions)
 μ : Potentiel chimique du métal
 $U(r)$: Potentiel effectif interionique
 η : Fraction d'empilement
 $S(q)$: Facteur de structure
 $S_\rho(q)$: Moyenne statistique de $S(q)$
 d : Distance entre les plans du réseau perpendiculairement à la
surface
 n_Σ : Densité d'ions par unité de surface dans les plans parallèles à
la surface libre
 γ : Constante de l'énergie de clivage
 $\phi(\vec{r})$: Energie potentielle électrostatique
 $\Delta\phi$: Barrière électrostatique totale à travers l'interface
 x_o : Position du plan image effectif

σ (σ_{z_l} , σ_h , σ_{xc} , σ_{es} , σ_{ps} , σ_j , σ_{sd}) : Energie de surface (différentes contributions)

Φ : Travail de sortie

c : Nombre de premiers voisins d'un ion en volume

$c^{(l)}$: Nombre de premiers voisins d'un ion du plan situé en z_l

INTRODUCTION

Depuis une quinzaine d'années un grand nombre de modèles théoriques ont été proposés pour décrire les propriétés de surface des métaux simples. La plupart de ces travaux prennent comme point de départ le modèle du jellium et se différencient principalement dans la façon d'introduire le réseau ionique.

Du fait de la présence de la bande d et de l'hybridation entre les électrons d et les électrons de conduction, on ne peut pas appliquer directement ces modèles aux métaux nobles.

Notre objectif dans cette deuxième partie est d'introduire un modèle simple permettant de calculer certaines propriétés de surface importantes pour l'électrochimie et tenant compte des particularités des métaux nobles.

Dans le premier chapitre, consacré à la phase homogène, nous rappelons d'abord brièvement les points essentiels de la théorie du pseudo potentiel dans sa formulation classique, limitée aux métaux s-p, puis dans son extension au cas des métaux nobles. Puis, nous présentons le modèle simple proposé récemment par Wills et Harrison pour décrire la phase homogène des métaux de transition. C'est ce modèle que nous utiliserons pour décrire les propriétés de surface du Cuivre et de l'Argent.

Dans le deuxième chapitre, nous examinons les liens qui existent entre le modèle de Wills et Harrison et l'approche plus fondamentale de Moriarty, basée sur la théorie du pseudo potentiel généralisée. Nous comparons ensuite les résultats obtenus par ces deux approches sur la structure du Cuivre et de l'Argent en phase homogène.

Enfin dans le troisième chapitre, après avoir rappelé les méthodes utilisées pour traiter le gaz d'électrons inhomogène, nous calculons l'énergie de surface et le travail de sortie des métaux simples et comparons nos résultats à ceux d'autres approches.

Nous traitons ensuite la bande d par la méthode des liaisons fortes et finalement nous utilisons le modèle de Wills et Harrison pour calculer l'énergie de surface, le travail de sortie et la réponse du Cuivre et de l'Argent à une perturbation de charge.

CHAPITRE I : DESCRIPTION DES METAUX SIMPLES ET NOBLES EN PHASE HOMOGENE

I.1. Introduction

Dans l'étude des métaux, on peut séparer ceux-ci en trois types : les métaux simples, les métaux de transition et les métaux nobles.

Les métaux simples sont caractérisés par le fait qu'on peut séparer les électrons de coeur et les électrons de conduction. On traite alors principalement ces derniers.

Dans les métaux de transition, l'atome possède une dernière couche électronique d partiellement remplie qui forme, dans le métal, une bande d située de part et d'autre du niveau de Fermi. Un grand nombre de propriétés de ces métaux sont déterminées par cette bande et les électrons de conduction ne jouent qu'un rôle mineur. Ainsi, comme pour des métaux simples, on ne traite qu'un seul type d'électrons.

Dans les atomes des métaux nobles, la dernière couche d'électrons d est totalement remplie et la bande d formée par ces électrons, dans le métal, se situe entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi. Cette coïncidence en énergie conduit à une hybridation entre ces deux types d'électrons et il est impossible à priori de les séparer.

La Figure I.1. montre, par l'intermédiaire de la densité d'états électroniques, les différences entre ces trois types de métaux.

Les théories spécifiques aux métaux nobles sont donc plus complexes que celles utilisées pour les métaux simples ou les métaux de transition. Il s'agit d'une part du formalisme OPW généralisé introduit par Harrison et développé par Moriarty et d'autre part de la théorie des modèles de potentiel développée par Animalu et Dagens. Dans le laboratoire, une version paramétrisée de la théorie OPW a été introduite par Fusco qui, bien que plus simple que la théorie complète, ne permet pas de s'affranchir de la difficulté essentielle provenant de l'hybridation.

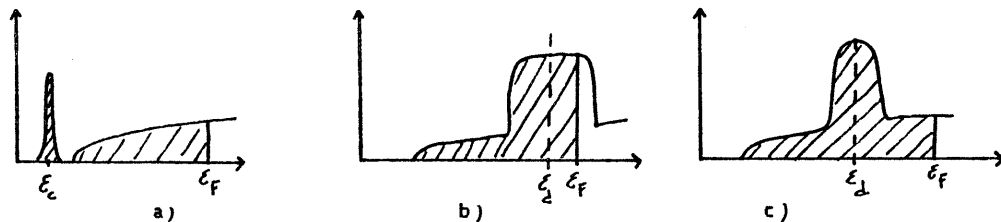


Figure I.1. : Densité d'états électroniques pour les trois types de métaux

- a) Métaux simples
- b) Métaux de transition
- c) Métaux nobles

Dans ce travail, nous utiliserons le modèle simple introduit par Wills et Harrison pour décrire les métaux de transition, basé sur le fait que l'hybridation conduit à changer la valence du métal.

Dans ce chapitre, nous rappelons brièvement la méthode OPW pour les métaux simples, puis nous dégagons les caractéristiques principales des métaux nobles et, finalement, nous présentons le modèle simplifié de Wills et Harrison.

I.2. Métaux simples

2.a. Propriétés électroniques :

La détermination des états électroniques dans le métal nécessite la résolution d'une équation de Schrodinger à NZ_a électrons, où N est le nombre total d'atomes et Z_a le nombre total d'électrons dans l'atome. Le formalisme de la fonctionnelle de la densité, introduit par Hohenberg et Kohn [1] et Kohn et Sham [2] permet de ramener cette étude à celle d'une équation à 1 électron par l'intermédiaire d'un potentiel effectif self-consistant dépendant de la densité électronique locale $n(\vec{r})$. Les états électroniques sont alors solution de l'équation de Schrodinger self-consistante

$$(1.1) \quad (T + V(\vec{r})) |\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle$$

T et $V(\vec{r})$ sont respectivement l'opérateur d'énergie cinétique et le potentiel self-consistant dans le métal.

Parmi les états propres de l'équation (1.1), on distingue les états de conduction, que nous noterons $|\Psi_R\rangle$ et qui sont totalement délocalisés, des états de coeurs, notés $|\Psi_a\rangle$, qui restent localisés autour des sites ioniques. Ces états correspondent aux états de coeur de l'atome libre, notés $|\alpha\rangle$, qui sont les états n'appartenant pas à la dernière couche s. Ces états vérifient l'équation

$$(1.2) \quad (T + V_a(\vec{r})) |\alpha\rangle = \epsilon_a^0 |\alpha\rangle$$

où $V_a(\vec{r})$ est le potentiel self-consistant dans l'atome.

Si l'on désigne par $\delta V(\vec{r})$ la modification du potentiel dans le passage de l'atome au métal

$$(1.3) \quad V(\vec{r}) = V_a(\vec{r}) - \delta V(\vec{r})$$

Les états $|\alpha\rangle$ vérifient

$$(1.4) \quad (T + V(\vec{r})) |\alpha\rangle = \epsilon_a^0 |\alpha\rangle - \delta V(\vec{r}) |\alpha\rangle$$

Dans les métaux simples, les états $|\alpha\rangle$ sont suffisamment localisés pour qu'on puisse faire l'approximation dite du "small core", qui correspond à l'équation

$$(1.5) \quad \delta V(\vec{r}) |\alpha\rangle = C_\alpha |\alpha\rangle$$

où C_α est une constante. Les états de coeur de l'atome libre restent donc des états propres dans le métal

$$(1.6) \quad |\Psi_\alpha\rangle = |\alpha\rangle$$

et seules les valeurs propres de l'énergie sont modifiées, la constante C_α étant simplement

$$(1.7) \quad C_\alpha = \varepsilon_\alpha^a - \varepsilon_\alpha = \langle \alpha | \delta V | \alpha \rangle$$

La condition (1.5) est en fait liée à la valeur de l'énergie ε_α du niveau $|\Psi_\alpha\rangle$ dans le métal. En effet, ε_α se situe en-dessous de la bande de conduction, et il n'y a pas de résonance avec les états de conduction $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$.

Lorsque l'équation (1.5) est vérifiée, on peut donc séparer les électrons de conduction des électrons de coeur et résoudre l'équation de Schrödinger (1.1) pour les états $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$, indépendamment des états de coeur qui restent décrits par les états atomiques $|\alpha\rangle$.

La détermination des états $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ et des valeurs propres $\varepsilon_{\vec{k}}$ est grandement simplifiée par l'introduction de la théorie du pseudo-potentiel [3]. L'équation (1.1) est transformée en une pseudo-équation de Schrödinger qui conserve les valeurs propres $\varepsilon_{\vec{k}}$.

$$(1.8) \quad (T + W) |\Psi_{\vec{k}}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}} |\Psi_{\vec{k}}\rangle$$

où W est le pseudo-potentiel et $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ sont les pseudo-fonctions d'onde. Le pseudo-potentiel est donné par

$$(1.9) \quad W = V(\vec{r}) + \sum_{\alpha} (\varepsilon - \varepsilon_\alpha) |\alpha\rangle \langle \alpha|$$

Les états de conduction ont des énergies $\varepsilon > \varepsilon_\alpha$ et les deux termes de l'équation (1.9) se compensent au niveau des coeurs (Théorème de "cancellation" [4]). Le pseudo-potentiel est alors faible devant l'énergie cinétique T , et on peut résoudre l'équation (1.8) en perturbations (Théorie OPW [3]), le système non perturbé, noté 0, étant le gaz d'électrons libres, défini par la densité

$$(1.10) \quad n_0 = \frac{NZ}{\Omega}$$

où Z est la valence du métal. A l'ordre zéro, les valeurs propres de l'énergie sont^(*)

$$(1.11) \quad \varepsilon_{\vec{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2}$$

et la largeur de la bande de conduction, définie par

$$(1.12) \quad W_S^0 = \varepsilon_F^0 - \varepsilon_{k=0}^0$$

est simplement

$$(1.13) \quad W_S^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2}$$

où k_F est lié à la densité n_0 par

$$(1.14) \quad \frac{3}{3\pi^2} k_F^3 = n_0$$

L'introduction du pseudo-potentiel modifie les énergies $\varepsilon_{\vec{k}}$ et la densité électronique $n(\vec{r})$. Au premier ordre en pseudo-potentiel, la largeur de la bande de conduction devient

$$(1.15) \quad W_S = W_S^0 + \langle k_F | W | k_F \rangle - \langle 0 | W | 0 \rangle \\ = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2} \left[1 + \sum_{\alpha} K_{\alpha} |k_F\rangle \right]^2 - \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \left[| \langle \alpha | k_F \rangle |^2 - | \langle 0 | \alpha \rangle |^2 \right]$$

et la densité électronique totale s'écrit [3]

$$(1.16) \quad n(\vec{r}) = n^* + \delta n_{sc}(\vec{r}) + \sum_i (n_c(\vec{r} - \vec{r}_i) + n_{oh}(\vec{r} - \vec{r}_i))$$

δn_{sc} est la densité d'écran, induite par le pseudo-potentiel W et qui a pour effet de diminuer la portée de celui-ci à l'extérieur des coeurs. δn_{sc} est localisée autour des ions, et vérifie

$$\int \delta n_{sc}(\vec{r}) d\vec{r} = 0$$

$n_c(\vec{r} - \vec{r}_i)$ est la densité des électrons de coeur, localisée sur l'ion situé à la position \vec{r}_i , et vaut donc

$$n_c(\vec{r}) = \sum_{\alpha} |\langle \vec{r} | \alpha \rangle|^2$$

$n_{oh}(\vec{r} - \vec{r}_i)$ est la densité correspondant au "trou d'orthogonalisation", localisée sur l'ion situé en \vec{r}_i . Le trou d'orthogonalisation décrit l'exclusion des électrons de conduction des sites ioniques, en vertu du principe de Pauli $n_{oh}(\vec{r})$ est lié au terme uniforme de la densité totale par

$$(1.17) \quad n^* = n_o + \int n_{oh}(\vec{r}) d\vec{r}$$

On définit ainsi une valence effective par

$$(1.18) \quad Z_{oh}^* = \frac{n^*}{n_o}$$

La théorie du pseudo-potentiel permet aussi de déterminer la densité d'états électroniques de la bande de conduction [5]. Du fait qu'il n'y a pas d'hybridation entre la bande de conduction et les états de coeur, la théorie de perturbation à partir du gaz d'électrons libres se révèle tout à fait justifiée (modèle des électrons presque libres). C'est ainsi que la largeur de la bande de conduction W_s , de même que la densité uniforme n^* sont très proches des valeurs correspondantes pour des électrons libres (cf Tableau I.1.).

	Na	Mg	Al
$\frac{Z_{oh}^* - Z}{Z}$	0,075	0,085	0,079

Tableau I.1. : Valences effectives des métaux simples [3]

Il nous faut remarquer enfin que, en toute rigueur, le pseudo-potentiel W est un opérateur non local qui dépend de l'énergie \mathcal{E}_k du niveau sur lequel il opère. Le décalage du niveau de Fermi, au premier ordre en W , et l'existence d'une valence effective $Z_{oh}^* \neq Z$ sont des conséquences directes de cette non-localité. Néanmoins, cette dépendance en énergie n'est pas fondamentale dans un grand nombre de cas, et la pseudo-interaction $w(r)$ entre un électron et un ion peut être représentée par un modèle de pseudo-potentiel local dépendant de paramètres ajustables sur des données expérimentales. Le plus simple de ces modèles est celui introduit par Ashcroft [6] pour lequel il y a une compensation totale du potentiel dans les coeurs. Il est couramment utilisé dans la littérature

$$(1.19) \quad w(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r < r_c \\ -\frac{Z}{r} & \text{pour } r > r_c \end{cases}$$

Lorsque l'on utilise un pseudo-potentiel local, la largeur de la bande de conduction, ainsi que le terme uniforme de la densité électronique sont alors identiques, au premier ordre en W , aux termes correspondants du système non perturbé.

2.b. Energie totale et potentiel effectif interionique

Au second ordre en pseudo-potentiel, l'énergie totale par ion du métal se met sous la forme

$$(1.20) \quad E = Z E_k + Z \mathcal{E}_{xc} + E_H + E_{ps} + E_{bs}$$

E_k et \mathcal{E}_{xc} sont respectivement les énergies cinétique et d'échange-corrélation par électron du gaz d'électrons de densité uniforme n_0 .

$$(1.21) \quad E_k = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 E}{2}$$

Dans l'approximation de Slater, l'énergie d'échange s'écrit

$$(1.22) \quad \mathcal{E}_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad \text{où} \quad r_s = \left(\frac{3 n_0}{4\pi} \right)^{1/3}$$

Pour l'énergie de corrélation, il est courant d'utiliser le développement de Pines-Nozières [7].

$$(1.23) \quad \mathcal{E}_c^{P.N} = -0,0575 + 0,0155 \log(r_s)$$

ou celui de Wigner [8]

$$(1.24) \quad \mathcal{E}_c^W = -\frac{0,44}{r_s + 7,8}$$

L'énergie de Madelung, E_H , est l'énergie des ions, supposés ponctuels, placés dans la distribution n_0 des électrons de conduction, et s'écrit

$$(1.25) \quad E_H = \frac{1}{N} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z^2}{r_{ij}} - \sum_i \int \frac{n_0 Z}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{n_0^2 Z^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}$$

E_H peut se mettre sous la forme

$$(1.26) \quad E_H = -\frac{\alpha}{2} \frac{Z^2}{r_s}$$

où α est une constante qui ne dépend que de la structure du métal. E_{ps} est le terme du premier ordre en pseudo-potential, donné par

$$(1.27) \quad E_{ps} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \langle \vec{R} | w | \vec{R} \rangle$$

Lorsque l'interaction électron-ion est décrite par le pseudo-potential d'Ashcroft, on a

$$(1.28) \quad E_{ps} = \frac{3}{2} r_c^2 \frac{Z^2}{r_s^3}$$

E_{bs} est le terme du second ordre en pseudo-potential

$$(1.29) \quad E_{bs} = \sum_{q \neq 0} S(\vec{q}) S(-\vec{q}) F(q)$$

où $S(\vec{q})$ est le facteur de structure, défini par

$$(1.30) \quad S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}$$

et $F(q)$ est la caractéristique énergie-nombre d'onde. Dans le cas d'un pseudo-potential local, on a

$$(1.31) \quad F(q) = \frac{\Omega_0 q^2}{8\pi} |w(q)|^2 \frac{1 - \mathcal{E}_H(q)}{\mathcal{E}(q)}$$

où $w(q)$ est la transformée de Fourier du pseudo-potential électron-ion, définie par

$$(1.32) \quad w(q) = \frac{1}{\Omega_0} \int w(r) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Ω_0 étant le volume atomique.

$\mathcal{E}_H(q)$ est la fonction diélectrique de Hartree, qui décrit l'écrantage du potentiel $w(r)$ par les électrons de conduction, sans tenir compte des

échanges-corrélation.

$$(1.33) \quad \epsilon_H(q) = 1 + \frac{1}{\pi k_F x^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \log \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = \frac{q}{2k_F}$$

et $\mathcal{E}(q)$ est la fonction diélectrique qui tient compte des échanges-corrélation. $\mathcal{E}(q)$ peut être reliée de façon approximative à $\epsilon_H(q)$

$$(1.34) \quad \mathcal{E}(q) = 1 + (\epsilon_H(q) - 1)(1 - G(q))$$

Un grand nombre d'approches a été proposé pour déterminer la fonction $G(q)$. Parmi celles-ci, une approximation qui donne de bons résultats est celle de Vashista et Singwi [9]

$$(1.35) \quad G(q) = A(r_s) \left(1 - \exp \left[- \frac{B(r_s)}{k_F^2} q^2 \right] \right)$$

En utilisant la définition du facteur de structure, E_{bS} se met sous la forme

$$(1.36) \quad E_{bS} = \frac{1}{2N} \sum_{ij} \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \cdot 2F(q)$$

Finalement, l'énergie totale du métal se met sous la forme d'un terme qui ne dépend pas de la structure et d'un terme qui, dépendant des positions des ions, peut s'écrire comme une somme de potentiels ioniques

$$(1.37) \quad NE = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(r_{ij})$$

où $U(r)$ comprend l'interaction directe provenant du premier terme de l'énergie de Madelung (1.25), et l'interaction indirecte qui provient de termes correspondant à $i \neq j$ dans la somme définissant E_{bS} .

$$(1.38) \quad U^{ind}(r) = \frac{N\Omega_0}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} 2F(q) d\vec{q}$$

Pour obtenir l'expression de $U^{ind}(r)$ à partir de (1.36), on a remplacé $\sum_{\vec{q}}$ par l'intégrale $N\Omega_0/(2\pi)^3 \int d\vec{q}$.

Le potentiel effectif total est donc

$$(1.39) \quad U(r) = \frac{Z^2}{r} + U^{ind}(r)$$

La Figure I.2. donne l'allure typique du potentiel $U(r)$.

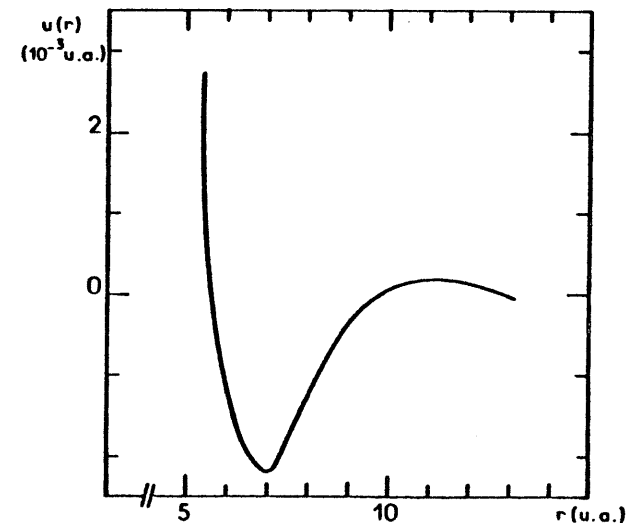


Figure I.2: Potentiel interionique (Echanges-corrélation Vashista-Singwi) (Na).

I.3. Métaux nobles

3.a. Généralités

Les métaux nobles sont caractérisés par le fait que l'atome possède une dernière couche d'états électroniques d complète. Les états électroniques $|d\rangle$ de l'atome ne se comportent pas comme les états de coeur. En effet, si Δ représente l'opérateur d'hybridation défini par

$$(1.40) \quad \Delta |\alpha\rangle = [\delta V - \langle \alpha | \delta V | \alpha \rangle] |\alpha\rangle$$

où V est défini par l'équation (1.3), l'équation (1.5) qui s'écrit

$$(1.41) \quad \Delta |\alpha\rangle = 0$$

n'est pas vérifiée par les états d . En conséquence, on ne peut pas appliquer l'approximation du "small core". Ceci est dû, d'une part, au fait que les fonctions d'onde $|d\rangle$ dans l'atome ne sont pas suffisamment localisées pour que le recouvrement entre orbitales $|d\rangle$ centrées sur des sites ioniques voisins puisse être négligé, et d'autre part, au fait que l'énergie ϵ_d de ces états dans le métal est située dans la bande de conduction

$$\epsilon_{k=0} < \epsilon_d < \epsilon_F$$

Il y a alors une résonance entre les états $|d\rangle$ et les états de conduction qui modifie de façon notable les fonctions d'onde de ces deux types d'états, conduisant à la levée de dégénérescence imposée par le principe de Pauli. Cette modification peut être mise en évidence par la structure de bande obtenue par l'interférence entre un niveau discret ϵ_α et une bande d'électrons libres. La Figure I.3. montre une telle structure de bande dans le cas où ϵ_α est en-dessous de la bande de conduction (cas des métaux simples) et dans le cas où ϵ_α est dans la bande de conduction (cas des métaux nobles).

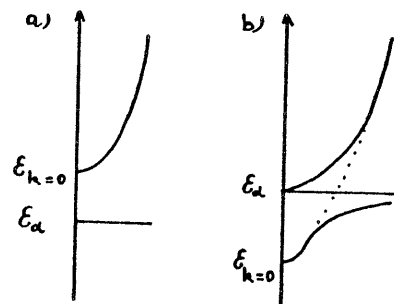


Figure I.3. : a.Métaux simples
b.Métaux nobles

En conséquence, on devra considérer 3 types d'états :

- les états de coeur $|\psi_c\rangle$ qui comprennent tous les états de l'atome exceptés les états de la dernière couche d et de la dernière couche s. Ces états de coeur restent décrits par les fonctions d'ondes atomiques ($|\psi_c\rangle = |\alpha\rangle$).

- les états $|\psi_d\rangle$ qui sont fortement modifiés dans le passage de l'atome au métal, mais restent suffisamment localisés sur les sites ioniques pour qu'on ne puisse pas les considérer comme des états de conduction.

- les états de conduction $|\psi_R\rangle$ qui sont totalement délocalisés.

Comme dans les métaux simples, les états de coeur $|\alpha\rangle$ peuvent être séparés des autres états. Par contre, les états $|\psi_d\rangle$ dans le métal et les états de conduction $|\psi_R\rangle$ devront être traités simultanément. En effet, les états sont des états "hybrides" formés du mélange entre les états atomiques $|d\rangle$ et des ondes planes (hybridation s/d).

Les théories spécifiques aux métaux nobles [10]-[13] sont, en conséquence, plus complexes que celles utilisées pour les métaux simples, puisque l'on doit traiter explicitement, d'une part, l'hybridation s/d, et d'autre part, le recouvrement entre les orbitales d centrées sur des ions voisins ("overlap").

3.b. Méthode OPW généralisée

Les théories utilisées pour la description des métaux nobles sont des généralisations de celles utilisées pour les métaux simples. C'est en particulier le cas de la généralisation de la méthode OPW proposée par Harrison [10] et développée par Moriarty [11-15]. Nous n'entrerons pas ici dans une description détaillée de cette théorie, et indiquerons simplement certains résultats fondamentaux dont nous aurons besoin dans la suite de ce travail. Indiquons néanmoins que l'idée essentielle de la théorie OPW généralisée est de rechercher un développement des états de conduction sur une base comprenant non seulement les ondes planes et les états de coeur $|\alpha\rangle$ mais également les états $|d\rangle$ atomiques (qui, rappelons-le, ne sont pas des états propres de l'Hamiltonien

du métal). La dépendance en énergie du pseudo-potentiel est alors fondamentale, contrairement au cas des métaux simples. En effet, le pseudo-potentiel s'écrit maintenant

$$(1.42) \quad W = V(\vec{r}) + \sum_c (\mathcal{E} - \mathcal{E}_c) |c\rangle\langle c| + \sum_d (\mathcal{E} - \mathcal{E}_d) |d\rangle\langle d| + \sum_d \left\{ \Delta |d\rangle\langle d| + |d\rangle\langle d| \Delta + \frac{|d\rangle\langle d| \Delta + \Delta |d\rangle\langle d|}{\mathcal{E}_d - \mathcal{E}} \right\}$$

où \sum_d porte sur les 10N états $|d\rangle$ et \mathcal{E}_d est l'énergie du niveau d dans le métal. Le pseudo-potentiel, défini par l'équation (1.42) possède une divergence en $\mathcal{E} = \mathcal{E}_d$ qui correspond à la résonance. Malgré cette divergence, Harrison [10] calcule les fonctions d'onde $|\psi_k\rangle$ et $|\psi_d\rangle$ en utilisant formellement un développement en perturbation. Les fonctions d'onde sont singulières, mais les quantités physiques, comme l'énergie électronique totale ou la densité électronique, restent finies.

Pour s'affranchir de cette divergence, Moriarty [11] utilise la méthode des fonctions de Green, généralisée au cas du pseudo-potentiel, et calcule ainsi l'énergie électronique totale par l'intermédiaire de la densité d'états électroniques, et la densité électronique $n(r)$ [16], sans utiliser les fonctions d'onde $|\psi_k\rangle$ et $|\psi_d\rangle$.

D'un point de vue physique, la première conséquence de l'hybridation est que le pseudo-potentiel W apporte une correction qui ne peut pas être considérée comme une petite perturbation. En particulier, la largeur de la bande de conduction, W_c , et le terme uniforme de la densité électronique n^* sont très différents des valeurs correspondant aux électrons libres.

Il est intéressant pour nous de séparer formellement la modification apportée à W_c et à n^* par le pseudo-potentiel en une contribution de type métal simple, obtenue en posant $\Delta = 0$, et une contribution spécifique de l'hybridation.

$$(1.43) \quad \begin{cases} W_s = \frac{k_F^2}{2} + \delta(W_s)_{HS} + \delta(W_s)_\Delta \\ n^* = n_o Z_{oh}^* = n_o [Z_{HS}^* + \delta(Z^*)_\Delta] \end{cases}$$

où $\delta(W_s)_\Delta$ et $\delta(Z^*)_\Delta$ sont définies par

$$(1.44) \quad \begin{cases} \delta(W_s)_\Delta = W_s - W_s^{\Delta=0} \\ \delta(Z^*)_\Delta = Z_{oh}^* - Z_{oh}^{\Delta=0} \end{cases}$$

On trouve [14], [15] que la contribution due à l'hybridation prédomine sur le terme de type métal simple. Les résultats pour le Cuivre sont donnés dans le Tableau I.2.

Z	Z_{HS}^*	Z_{oh}^*	$k_F^2/2$	$\delta(W_s)_{HS}$	$\delta(W_s)_\Delta$
1	1,17	1,56	7,03	0,27	2,46

Tableau I.2. : Valence effective [15] et largeur de la bande de conduction [14] pour le Cuivre (en eV)

Quant à la densité d'états électroniques, elle ne peut pas être approchée par la parabole des électrons libres, comme on pouvait s'y attendre, compte tenu de la largeur de la bande d ($W_d \sim 3$ eV) comparée à celle de la bande de conduction des électrons libres de densité n_o ($W_s^o \sim 7$ eV). La Figure I.4. montre la densité d'états électroniques calculée par Moruzzi, Janak et Williams [16] dans le cas du Cuivre.

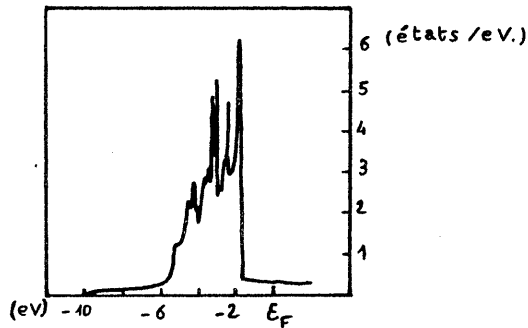


Figure I.4. : Densité d'états électroniques du Cuivre [16]

Au premier ordre en pseudo-potentiel (et donc en Δ^2), la densité d'états, calculée par Moriarty [11], peut se séparer en deux contributions

$$(1.45) \quad n(\epsilon) = n_s(\epsilon) + n_d(\epsilon)$$

où $n_s(\epsilon)$ et $n_d(\epsilon)$ sont définies par

$$(1.46) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_s(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_{\vec{R}} \frac{1}{\epsilon + i\delta - \epsilon_{\vec{R}}^0} + \frac{W_{\vec{R}\vec{R}}^{HS}}{(\epsilon + i\delta - \epsilon_{\vec{R}}^0)^2} \right\} \\ n_d(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_d \frac{d}{d\epsilon} \log(\epsilon + i\delta - H_{dd} - \Gamma_{dd}) \right\} \end{array} \right.$$

Dans l'équation (1.46) δ est une petite constante positive que l'on fait tendre vers zéro à la fin des calculs et $W_{\vec{R}\vec{R}}^{HS}$ est défini par

$$(1.47) \quad W_{\vec{R}\vec{R}}^{HS} = \langle \vec{R} | W_{HS} | \vec{R} \rangle$$

où W_{HS} est la partie de type métal simple du pseudo-potentiel W , obtenue en posant $\Delta = 0$ dans l'équation (1.42).

Au premier ordre en pseudo-potentiel, on a

$$(1.48) \quad H_{dd} = \langle \Psi_d | H | \Psi_d \rangle = \langle d | H | d \rangle = \epsilon_d$$

ϵ_d étant l'énergie du centre de la bande d dans le métal et Γ_{dd} est la somme

$$(1.49) \quad \Gamma_{dd} = \sum_{\vec{R}} \frac{V_{d\vec{R}}' V_{\vec{R}d}'}{\epsilon + i\delta - \epsilon_{\vec{R}}^0}$$

où V' est l'opérateur

$$V' = H - \epsilon$$

Dans l'équation (1.46) la somme sur les états d porte sur les 10 états centrés sur un site ionique.

A partir des équations (1.45) et (1.46), il paraît naturel de considérer que $n_s(\epsilon)$ correspond aux états de conduction et $n_d(\epsilon)$ aux états de la bande d. Toutefois, cette séparation est arbitraire ; en effet, la densité d'états (1.45) résulte d'un calcul dans lequel les deux types d'électrons sont traités simultanément et s'hybrident, donc perdent en partie leur caractère s ou d.

Les densités d'états $n_s(\epsilon)$ et $n_d(\epsilon)$ permettent de définir la valence Z_s et le taux d'occupation Z_d de la bande d.

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F} n_s(\epsilon) d\epsilon = Z_s \\ \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F} n_d(\epsilon) d\epsilon = Z_d \\ Z_s + Z_d = 11 \end{array} \right.$$

En résolvant ce système de façon self-consistante, Moriarty [15] a obtenu la valeur $Z_s = 1,66$ pour le Cuivre.

On doit noter, par ailleurs, que le terme $n_d(\epsilon)$ décrit la résonance du niveau d dans le gaz d'électrons libres, et non la bande d dans le métal. En effet, $n_d(\epsilon)$ se met sous la forme

$$n_d(\varepsilon) = \sum_d n_d^R(\varepsilon)$$

où $n_d^R(\varepsilon)$ est la densité d'états qui résulte de la résonance d'un seul niveau d dans un gaz d'électrons. En particulier, la largeur à mi-hauteur de $n_d(\varepsilon)$ est celle de la résonance

$$\frac{\Gamma_d}{2} = -\text{Im}(\Gamma_{dd}(\varepsilon_d))$$

Pour décrire la bande d réelle dans le métal, on doit tenir compte du recouvrement des orbitales d de sites voisins, et pour cela, faire un calcul au second ordre en pseudo-potentiel. Il est possible de relier la largeur W_d de la bande d à la largeur Γ_d de la résonance en explicitant le caractère "liant" de l'orbitale correspondant au bas de la bande, et le caractère "anti-liant" de l'orbitale correspondant au haut de la bande [17,18].

Le potentiel effectif interionique, pour les métaux nobles, se calcule de la même manière que pour les métaux simples, c'est à dire qu'il comprend l'interaction directe entre les ions et les termes du second ordre en pseudo-potentiel dans l'énergie totale, qui dépendent de la position des ions. Ce potentiel comprend deux contributions spécifiques aux métaux nobles : d'une part, un terme de recouvrement (overlap), et d'autre part un terme dû à la présence de l'opérateur Δ . La partie indirecte du potentiel, $U^{ind}(r)$ peut se décomposer de la manière suivante [19]

$$(1.50) \quad U^{ind}(r) = U_{ns}^{ind}(r) + U_{\Delta}^{ind}(r) + U_{o1}^{ind}(r)$$

$U_{ns}^{ind}(r)$ est donné par l'équation (1.38) dans laquelle la fonction caractéristique $F(q)$ est calculée en posant $\Delta = 0$ dans le pseudo-potentiel

(1.42). $U_{\Delta}^{ind}(r)$ est obtenu à partir de (1.38), en remplaçant $F(q)$ par : $F(q) - F_{\Delta=0}(q)$. $U_{o1}^{ind}(r)$ est la partie du potentiel $U^{ind}(r)$ due au recouvrement entre les orbitales d de sites voisins.

On voit donc que la dernière couche d'électrons d dans l'atome n'apporte pas seulement des complications d'ordre mathématique. En effet, la résonance entre les états d dans le métal et la bande de conduction est un élément physique fondamental qu'on ne peut ignorer dans la description des métaux nobles. Il en résulte que le système des électrons libres correspondant à la valence nominale $Z = 1$ n'est pas une bonne approximation pour la bande de conduction contrairement au cas des métaux simples.

En conclusion la théorie OPW, basée sur un développement en perturbation en pseudo-potentiel, peut être généralisée aux métaux nobles, bien que le pseudo-potentiel soit alors résonant. Toutefois, on ne peut utiliser la simplification qui consiste à remplacer le pseudo-potentiel par un modèle local.

Fusco [19] a introduit des simplifications dans la théorie OPW généralisée en représentant les effets de coeur des atomes par le modèle d'Ashcroft et en paramétrisant l'hybridation s/d . Cependant, cette démarche, bien que plus simple que la théorie complète, nécessite tout de même le traitement explicite de l'hybridation et du recouvrement intersites.

Wills et Harrison [20] ont proposé un modèle qui permet de prendre en compte approximativement l'hybridation, sans traiter explicitement celle-ci. Il s'agit donc d'une simplification importante; en effet, ce modèle se ramène, pour les électrons de conduction, au cas des métaux simples.

1.4. Simplification : modèle de Wills-Harrison

4.a. Propriétés électroniques

Wills et Harrison [20] ont proposé un modèle simple pour la description, en phase homogène, des métaux de transition, applicable aux métaux nobles. Dans ce modèle, l'hybridation n'est pas traitée explicitement, mais est

prise en compte en attribuant au métal une valence effective Z_s différente de la valence nominale ($Z = 1$). Les électrons de conduction et la bande d sont traités de manière indépendante, les premiers par une théorie de type métal simple, alors que la bande d est traitée dans l'approximation des liaisons fortes qui est couramment utilisée pour les métaux de transition [21-23].

La densité d'états électroniques est donc la superposition d'une bande de conduction de type métal simple (électrons presque libres), caractérisée par la densité $n_o = Z_s/\Omega_o$ et d'une bande d. La partie métal simple est décrite par le modèle d'Ashcroft et la bande d par le modèle de Friedel [21], c'est à dire une bande rectangulaire.

La densité d'états s'écrit donc

$$(1.51) \quad n(\epsilon) = n_{fe}(\epsilon) + n_d(\epsilon)$$

où $n_{fe}(\epsilon)$ est la densité d'états des électrons libres, et $n_d(\epsilon)$ est la densité de la bande d donnée par

$$(1.52) \quad n_d(\epsilon) = \begin{cases} \frac{10}{W_d} & \text{pour } \epsilon_d - \frac{W_d}{2} \leq \epsilon \leq \epsilon_d + \frac{W_d}{2} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

W_d et ϵ_d sont respectivement la largeur et le centre de la bande d. Le nombre d'électrons de conduction Z_s et d'électrons d, Z_d , par atome sont donnés par

$$(1.53a) \quad \int_{-\infty}^{\epsilon_F} n_{fe}(\epsilon) d\epsilon = Z_s$$

$$(1.53b) \quad \int_{-\infty}^{\epsilon_F} n_d(\epsilon) d\epsilon = Z_d$$

avec la condition de conservation du nombre total d'électrons

$$(1.54) \quad Z_s + Z_d = 11$$

L'équation (1.53a) définit le niveau de Fermi ϵ_F : ϵ_F est le niveau de Fermi pour les électrons libres, correspondant à la valence Z_s .

$$(1.55) \quad \epsilon_F = \frac{k_F^2}{2} \quad \text{avec} \quad \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{Z_s}{\Omega_o}$$

L'équation (1.53b) est alors une relation entre ϵ_d , W_d et Z_s

$$(1.56) \quad \epsilon_d = \epsilon_F - W_d \left(\frac{6 - Z_s}{10} \right)$$

En se basant sur le résultat du calcul ab initio de Moriarty [15] qui trouve $Z_s \sim 1,5$ pour toute la série 3d (voir la Figure I.5.), Wills et Harrison utilisent la valeur $Z_s = 1,5$ pour tous les métaux de transition, ainsi que pour le Cuivre et l'Argent.

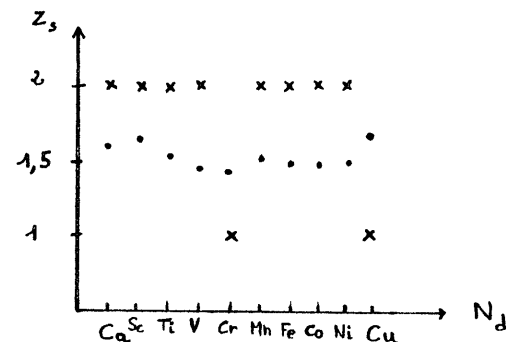


Figure I.5. : Valence des métaux de la série 3d en fonction du remplissage de la couche 3d (Nd)

. : Résultat du calcul de Moriarty [15]

x : Valence nominale

La largeur W_d de la bande d est liée aux éléments de matrice de l'opérateur Δ . Dans un calcul de type liaisons fortes, on montre que W_d , dans

le cas d'une bande rectangulaire, se met sous la forme

$$(1.57) \quad W_d = (12c)^{1/2} V_D(r)$$

où c est le nombre de premiers voisins ($c = 12$ pour une structure c.f.c.) et r est la distance entre premiers voisins. $V(r)$ est défini par

$$(1.58) \quad V_D(r) = \left[\frac{1}{5} \sum_m V_{ddm}^2(r) \right]^{1/2}$$

avec

$$(1.59) \quad V_{ddm}(r_{ij}) = \sum_{\vec{k}} \frac{\langle d_i^m | \Delta | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \Delta | d_j^m \rangle}{\epsilon_d - \epsilon_k^0}$$

où les orbitales $|d_i^m\rangle$ et $|d_j^m\rangle$ sont centrées sur des sites premiers voisins situés en \vec{r}_i et \vec{r}_j et r_{ij} est la distance

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Harrison et Froyen ont calculé les éléments de matrice $V_{ddm}(r)$ par la théorie Muffin-tin [24], en faisant intervenir un paramètre r_d ajusté sur les données de structure de bande, avec le résultat

$$(1.60) \quad V_{ddm}(r) = \eta_{ddm} \frac{r_d^3}{r^5}$$

où les coefficients η_{ddm} sont pour $m = 0, \pm 1$ et ± 2 respectivement

$$(1.61) \quad \eta_{ddm} = -\frac{45}{\pi} ; \frac{30}{\pi} ; -\frac{15}{2\pi}$$

Les équations (1.57) à (1.61) conduisent, pour W_d , dans le cas de la structure cfc, à

$$(1.62) \quad W_d = 107,18 \frac{r_d^3}{r^5}$$

On obtient alors \mathcal{E} par l'équation (1.56). Dans le tableau I.3., on présente les résultats pour ϵ_F et ϵ_d calculés par les équations (1.55) et (1.56), en utilisant $Z_S = 1,5$ et l'équation (1.62) pour W_d , dans le cas du Cuivre et de l'Argent. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par des calculs ab initio de structure de bande [16] et [25].

	r_d [26]	ϵ_F	ϵ_d	ϵ_F [16]	ϵ_d [16]	ϵ_d [25]	W_d [25]
Cu	1,266	9,21	8,21	9,38	6,53	5,90	2,24
Ag	1,282	7,31	5,98	7,21	2,45	2,49	2,94

Tableau I.3.

r_d est en u.a. Toutes les énergies sont en eV et ϵ_F et ϵ_d sont comptées relativement au bas de la bande de conduction ($\epsilon_F = W_S$).

Le modèle de Wills et Harrison permet donc de séparer les électrons de conduction de la bande d, sans toutefois ignorer l'hybridation. Celle-ci n'est prise en compte que par l'intermédiaire de la valence effective Z_S du métal qui permet d'obtenir une valeur correcte pour la largeur W_S de la bande de conduction et pour le terme uniforme de la densité électronique, n^* (voir le tableau I.2.). Ceci suppose donc que l'effet le plus important de l'hybridation est de changer la valence du métal. L'approximation la plus importante est, peut-être, l'utilisation d'une bande d rectangulaire. Il en résulte un assez mauvais accord avec les données de structure de bande, pour la position de ϵ_d dans la bande de conduction. Notons toutefois que pour le Cuivre et l'Argent, la densité d'états intégrée jusqu'à l'énergie \mathcal{E} , $N(\mathcal{E})$ définie par

$$N(\mathcal{E}) = \int^{\mathcal{E}} n(\mathcal{E}') d\mathcal{E}'$$

est quasiment linéaire au niveau de la bande d, comme on peut le voir sur la Figure I.6. Il est clair que ce comportement sera reproduit par le modèle de Friedel.

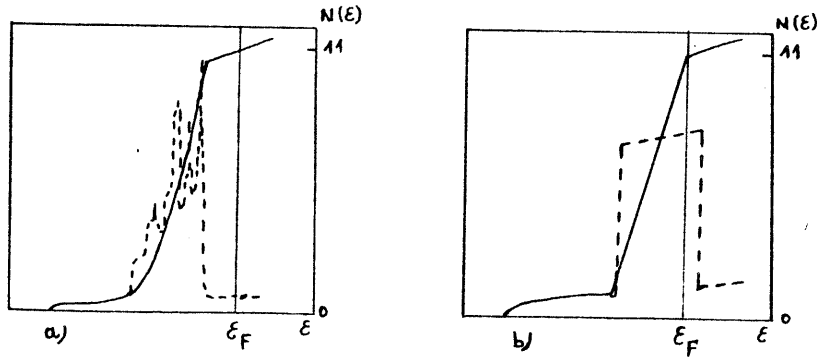


Figure I.6. : Densité d'états et densité d'états intégrée :

Cas du Cu

a) D'après référence [16]

b) Modèle de Friedel pour la bande d

4.b. Potentiel effectif interionique

Dans le modèle de Wills et Harrison, le potentiel effectif interionique comprend deux termes :

- un terme de type métal simple qui est calculé selon la méthode exposée précédemment.

- un terme dû à la bande d : $U_d(r)$

Le potentiel $U_d(r)$ a deux origines différentes : d'une part le remplissage partiel de la bande d ($Z_d \neq 10$), et d'autre part le terme du second ordre en pseudo-potentiel de l'énergie ϵ_j du centre de la bande d.

Le remplissage partiel de la bande d conduit au terme $E_b(r)$ dans l'énergie totale par ion du métal

où r est la distance entre premiers voisins ; $E_b(r)$ dépend de r par l'intermédiaire de la largeur W_d de la bande d, en vertu de l'équation (1.62).

En utilisant l'expression (1.57) pour la largeur W_d , on peut mettre la contribution NE_b à l'énergie totale du métal, sous la forme d'une somme de potentiels à deux corps

$$(1.64) \quad NE_b = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[-Z_d \left(1 - \frac{Z_d}{10}\right) \left(\frac{12}{c}\right)^{1/2} V_D(r_{ij}) \right] = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_b(r_{ij})$$

On obtient donc une contribution $U_b(r)$ au potentiel effectif interionique, donnée par

$$(1.65) \quad U_b(r) = -Z_d \left(1 - \frac{Z_d}{10}\right) \left(\frac{12}{c}\right)^{1/2} V_D(r)$$

Du fait de la symétrie de la bande par rapport à ϵ_d , $U_b(r)$ s'annule pour $Z_d = 10$.

L'énergie du centre de la bande d contient un terme du second ordre en pseudo-potentiel (en Δ^4), $\epsilon_c \cdot \epsilon_c$ s'exprime au moyen des éléments de matrice $V_{dd}^{(2)}$ et vaut [20]

$$(1.66) \quad \epsilon_c = c \cdot 11,4 \frac{V_d^6}{r^8}$$

Pour obtenir la contribution NE_c à l'énergie totale du métal, due au décalage ϵ_c du centre de la bande, on doit multiplier ϵ_c par le nombre total d'électrons d, soit NZ_d . NE_c se met alors sous la forme d'une somme de potentiels à deux corps

$$(1.67) \quad NE_c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (22,8) Z_d \frac{V_d^6}{r_{ij}^8}$$

qui conduit au terme $U_c(r)$ dans le potentiel effectif interionique

$$(1.68) \quad u_c(r) = (22,8) Z_d \frac{r_d^6}{r^8}$$

La contribution $U_d(r)$ de la bande d, au potentiel effectif est donc

$$(1.69) \quad U_d(r) = -Z_d \left(1 - \frac{Z_d}{10}\right) \left(\frac{12}{c}\right)^{1/2} V_d(r) + (22,8) Z_d \frac{r_d^6}{r^8}$$

et le potentiel effectif total s'écrit

$$(1.70) \quad U(r) = U_{HS}(r) + U_d(r)$$

où le potentiel $U_{HS}(r)$ est donné par l'équation (1.39) où Z_s remplace Z . Dans le calcul de la caractéristique énergie-nombre d'onde, $F(q)$, Wills et Harrison [20] négligent les échanges-corrélation ($G(q) = 0$), et utilisent l'approximation de Thomas-Fermi pour la fonction diélectrique $\epsilon(q)$.

$$(1.71) \quad \epsilon_{TF}(q) = 1 + \frac{K^2}{q^2}$$

$$\text{où } K^2 = \frac{4k_F}{\pi}$$

D'autre part, la pseudo-interaction électron-ion est représentée par le modèle d'Ashcroft, pour lequel on a

$$(1.72) \quad w(q) = \frac{4\pi Z_s}{\Omega_0 q^2} \cos(qr_c)$$

L'approximation de Thomas-Fermi pour $\epsilon(q)$ a l'avantage de la simplicité, et permet d'obtenir une forme analytique pour $U_{HS}(r)$ [20,26]

$$(1.73) \quad U_{HS}^{TF}(r) = Z_s^2 \text{ch}^2(Kr_c) \frac{e^{-Kr}}{r}$$

Ce potentiel est purement répulsif, et ne reproduit pas les oscillations de Friedel en $\cos(2k_F r)/r^3$ aux grands r , dues à la singularité en $q = 2k_F$ de la fonction diélectrique de Hartree. Sur la Figure I.7., on compare le potentiel $U^{TF}(r)$ au potentiel $U(r)$ calculé avec $\epsilon_\mu(q)$ et $G(q) \neq 0$, dans le cas d'un métal simple.

Le paramètre r_c du modèle est ajusté soit sur le volume d'équilibre du métal, c'est à dire que l'énergie totale par ion, E , vérifie

$$(1.74) \quad \frac{dE}{d\Omega_0} = 0$$

soit sur la compressibilité isotherme

$$(1.75) \quad \chi_T^{-1} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial \Omega_0^2}$$

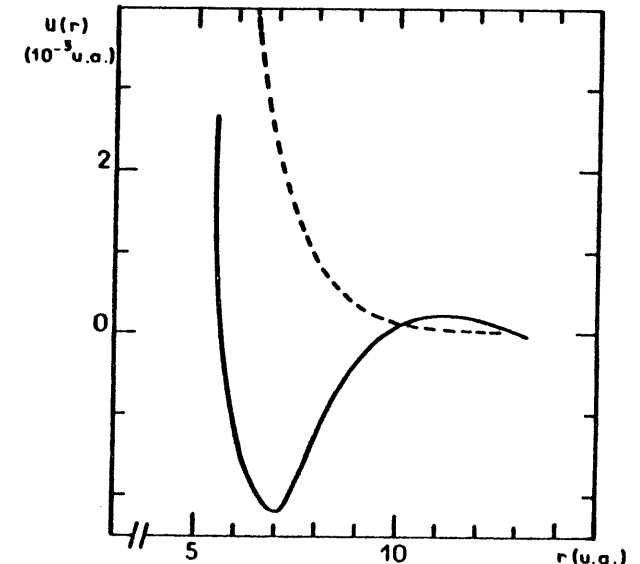


Figure I. 7: Potentiel interionique (Na).

— : Echanges - corrélations : Vashista_Singwi.

Dans le modèle de Wills et Harrison, l'énergie totale du métal par ion est la somme de l'énergie de type métal simple E_{MS} et de E_d où E_d est donnée par

$$(1.76) \quad E_d = E_b + E_c$$

E_b et E_c étant définies par les équations (1.64) et (1.67). Si l'on néglige les termes du second ordre en pseudo-potentiel pour la partie métal simple, E_{MS} est donnée par l'équation (1.20), avec $E_{bS} = 0$. Wills et Harrison [20] utilisent l'approximation de Slater pour l'énergie d'échange, et le développement de Pines et Nozières pour l'énergie de corrélation. L'énergie de Madelung est donnée par l'équation (1.26) avec $\alpha = 1,8$, qui correspond à la structure c.f.c. L'équation (1.74) conduit alors à une forme analytique pour r_c

$$(1.77) \quad r_c = \left\{ \frac{0,4944}{Z_s^{1/3}} r_o + \left(\frac{0,1018}{Z_s^{2/3}} + 0,2 \right) r_o^2 + \frac{0,0034}{Z_s^2} r_o^3 + Z_d \left(1 - \frac{Z_d}{10} \right) \frac{r_d^3}{Z_s^2} \frac{3,0662}{r_o^2} - \frac{Z_d r_d^6}{Z_s^2} \cdot \frac{2,1168}{r_o^5} \right\}^{1/2}$$

où r_o est le rayon de Wigner-Seitz

$$\frac{4\pi}{3} r_o^3 = \Omega_o$$

et Ω_o est le volume atomique ($r_o = Z_s^{1/3} \cdot r_s$).

Le Tableau I.4. donne les valeurs de r_c ajustées sur le volume d'équilibre, $r_c(\Omega_o)$, et sur la compressibilité, $r_c(\chi_T)$, pour le Cuivre et l'Argent.

	$r_c(\Omega_o)$	$r_c(\chi_T)$
Cu	0,869	0,983
Ag	0,85	0,737

Tableau I.4. : Valeurs de r_c pour le Cuivre et l'Argent en u.a. [20]

Dans le calcul de r_c , Wills et Harrison [20] ont supposé la valence effective Z_s indépendante de la densité du métal (ou de r_o). En fait, Z_s doit varier avec r_o ; en effet, lorsque l'on dilate le métal, on s'attend à ce que Z_s diminue jusqu'à la valeur $Z_s = 1$ pour $r_o \rightarrow \infty$. Cependant, il est difficile de trouver la loi de variation de Z_s avec r_o , et on peut penser que le fait de supposer Z_s constante autour du volume d'équilibre n'introduit pas une erreur importante dans la détermination de r_c .

On doit noter que r_c , bien qu'étant un paramètre caractéristique de la partie métal simple du modèle, dépend de r_d et de Z_s , et donc tient compte de l'hybridation entre la bande d et la bande de conduction. Il en résulte que r_c caractérise l'interaction entre un électron de conduction et un pseudo-ion qui est plus proche de l'ion dans le métal que de l'ion libre.

CHAPITRE II : JUSTIFICATION ET TEST DU MODELE DE WILLS ET HARRISON POUR LE
CUIVRE ET L'ARGENT

II.1. Introduction

Nous avons vu que la description des métaux nobles est bien plus complexe que celle des métaux simples du fait de la résonance entre la bande d et la bande de conduction. Cependant, Wills et Harrison [20] ont proposé un modèle pour les métaux de transition ainsi que pour le Cuivre et l'Argent, dans lequel l'hybridation est prise en compte par une valence effective Z_S différente de la valence nominale du métal. On possède ainsi un modèle permettant de rendre compte de manière simple de la physique particulière aux métaux nobles. En particulier, ce modèle permet de s'affranchir totalement des complications apportées par le pseudo-potentiel résonant de la théorie OPW généralisée développée par Moriarty [11-15].

Wills et Harrison utilisent ce modèle pour déterminer le potentiel effectif interionique et les constantes élastiques de tous les métaux de transition, et obtiennent pour les constantes élastiques un assez bon accord avec l'expérience. Toutefois, l'utilisation de l'approximation de Thomas-Fermi pour la constante diélectrique de la partie métal simple ne se justifie que parce qu'ils cherchent à obtenir des résultats analytiques simples pour les 3 séries d.

Avec ce modèle, on ne s'attend donc pas à obtenir d'aussi bons résultats qu'avec la théorie OPW généralisée développée par Moriarty [11-15], ou qu'avec la version paramétrisée de celle-ci introduite par Fusco [19]. Néanmoins, ce modèle se révélera utile dans les situations où l'utilisation d'une description précise s'avère être une tâche trop difficile à mener (alliages, surfaces).

Cependant, comme ce modèle repose sur l'hypothèse selon laquelle l'effet principal de l'hybridation est de changer la valence du métal, il nous paraît utile d'examiner plus en détail cette hypothèse, et de comparer les résultats du modèle à ceux de la théorie complète, pour les métaux qui nous

intéressent dans ce travail : le Cuivre et l'Argent.

II.2. Interprétation physique de la valence Z_S

La théorie de Moriarty [15] nous montre que l'un des effets de l'hybridation est de faire passer une partie des électrons d dans la bande de conduction, et c'est sur cet effet qu'est basé le modèle de Wills et Harrison [20]. Cependant, ce modèle suppose, en plus, que la nouvelle bande de conduction ainsi créée est proche de la bande parabolique des électrons libres, correspondant à la densité Z_S/Ω_0 , où Ω_0 est le volume atomique. C'est cette hypothèse qui permet de décrire la bande de conduction par une théorie de type métal simple, et il nous semble utile de l'examiner plus attentivement, c'est à dire de montrer qu'elle est effectivement cohérente avec l'approche plus fondamentale de Moriarty.

Pour cela, nous allons montrer que si l'on se limite au premier ordre en pseudo-potentiel (c'est à dire en Δ^2), la largeur de la bande donnée par la théorie de Moriarty s'identifie effectivement avec la largeur d'une bande parabolique de Z_S électrons libres, où Z_S est calculée à partir de la densité d'états électroniques. Un tel résultat n'est pas évident a priori car la largeur de la bande ne fait intervenir que la valeur de l'énergie alors que la densité d'états représente le nombre d'états dans un intervalle d'énergie d.

Nous allons montrer également que bien qu'il n'y ait pas de relation simple entre Z_S et la valence effective Z_{oh}^* définie sur le trou d'orthogonalisation, les valeurs numériques de Z_S et Z_{oh}^* sont très proches l'une de l'autre. Cette coïncidence numérique confirme bien, à notre sens, l'image d'un métal contenant $Z_S \neq 1$ électrons de conduction presque libres (comme dans un métal simple) et Z_d électrons d par atome (avec $Z_S + Z_d = 11$) (voir Figure II.1.).

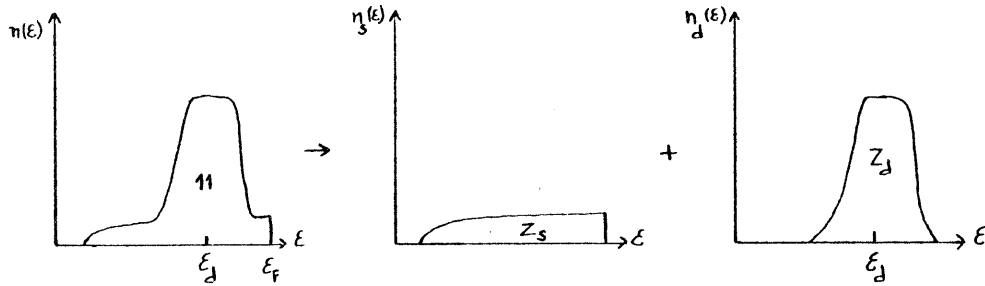


Figure II.1

2.a. Expression de Z au premier ordre en pseudo-potentiel et largeur de la bande de conduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent (I.3.b) que dans la théorie de Moriarty, la densité d'états électroniques peut être séparée en une partie correspondant aux électrons de conduction, $n_s(\epsilon)$, et une partie correspondant aux électrons d, $n_d(\epsilon)$ (voir équation (1.46)).

$n(\epsilon)$ s'écrit

$$n(\epsilon) = n_s(\epsilon) + n_d(\epsilon)$$

où $n_s(\epsilon)$ et $n_d(\epsilon)$ vérifient

$$(2.1.a) \quad \int_{\epsilon_d}^{\epsilon_F} n_s(\epsilon) d\epsilon = Z_s$$

$$(2.1.b) \quad \int_{\epsilon_d}^{\epsilon_F} n_d(\epsilon) d\epsilon = Z_d$$

$$(2.1.c) \quad Z_s + Z_d = 11$$

Les équations (2.1. a, b et c) sont des équations self consistantes couplées, car la valence Z_s intervient, d'une manière compliquée, dans l'expression du pseudo-potentiel ainsi que dans l'énergie de Fermi ϵ_F .

La résolution self consistante de ce système, effectuée par Moriarty [15], lui donne $Z_s = 1,66$ pour le Cuivre. Nous nous limiterons à un calcul au premier ordre en pseudo-potentiel qui permet d'obtenir une expression explicite de Z_s . L'ordre zéro correspond à une valence $Z_s = 1$.

Pour cela, nous remplaçons la borne ϵ_F dans l'intégrale (2.1.b) par sa valeur à l'ordre zéro, c'est à dire par ϵ_F^0 correspondant à $Z_s = 1$. L'expression de Z_d est alors

$$(2.2) \quad Z_d = \int_{\epsilon_d}^{\epsilon_F^0} n_d(\epsilon) d\epsilon, \quad \text{avec} \quad \epsilon_F^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi^2}{\Omega_0} \right)^{2/3}$$

En utilisant l'équation (1.46) pour $n_d(\epsilon)$, nous obtenons

$$(2.3) \quad Z_s = 1 + \frac{10}{\pi} \text{Arctg} \left[\frac{\text{Im}(\Gamma_{dd}(\epsilon_F^0))}{\epsilon_d + \text{Re}(\Gamma_{dd}(\epsilon_F^0)) - \epsilon_F^0} \right]$$

où nous avons utilisé l'équation (2.1.c). $\Gamma_{dd}(\epsilon)$ est une expression au premier ordre en pseudo-potentiel. Il en résulte que, pour obtenir une expression au premier ordre pour Z_s on peut négliger $\text{Re}(\Gamma_{dd})$ au dénominateur dans (2.3).

D'autre part, comme on s'attend à trouver $Z_s < 2$, on peut linéariser l'arctangente (cette linéarisation n'introduit qu'une erreur de l'ordre de 3% pour $Z_s = 2$ et moins de 1% pour $Z_s = 1,5$).

On a donc

$$(2.4) \quad Z_S \simeq 1 + \frac{10}{\pi} \left[\frac{\text{Im} \Gamma_{dd}(\epsilon_F^0)}{\epsilon_d - \epsilon_F^0} \right]$$

$\Gamma_{dd}(\epsilon)$ est donné par l'équation (1.49). Dans la limite $\delta \rightarrow 0^+$, on a

$$(2.5) \quad \Gamma_{dd}(\epsilon) = -\pi \sum_{\vec{R}} V'_{d\vec{R}} V'_{\vec{R}d} \delta(\epsilon_{\vec{R}}^0 - \epsilon)$$

Si l'on définit le nombre d'onde q par

$$(2.6) \quad \epsilon = \frac{q^2}{2}$$

on a alors

$$(2.7) \quad \Gamma_{dd}(q) = -\pi \sum_{\vec{R}} \left(V'_{d\vec{R}} V'_{\vec{R}d} \frac{\delta(k-q)}{q} \right)$$

L'élément de matrice $V'_{d\vec{R}}$ s'exprime facilement en fonction de l'opérateur Δ ; en effet, en utilisant la définition de Δ , c'est à dire

$$(H - \epsilon) |d\rangle = (\epsilon_d - \epsilon) |d\rangle - \Delta |d\rangle$$

on obtient

$$(2.8) \quad V'_{\vec{R}d} V'_{d\vec{R}} = |(\epsilon - \epsilon_d) \langle d | \vec{R} \rangle + \langle \vec{R} | \Delta | d \rangle|^2$$

En remplaçant la somme $\sum_{\vec{R}}$ par l'intégrale $\Omega_0 / (2\pi)^3 \int d\vec{k}$ dans l'équation (2.7), on obtient alors finalement

$$(2.9) \quad Z_S = 1 + \frac{15}{4\pi k_F^2} \int_{|\vec{R}|=k_F} d\hat{k} \frac{|\epsilon_F^0 - \epsilon_d| \langle \vec{k}_F | d \rangle + \langle \vec{k}_F | \Delta | d \rangle}{\epsilon_F^0 - \epsilon_d}^2$$

Dans cette expression, k_F et ϵ_F^0 correspondent à $Z_S = 1$, et (2.9) permet, en principe, de calculer Z_S . Cependant, comme dans les métaux nobles ($\epsilon_F^0 - \epsilon_d$) est une quantité petite et difficile à calculer avec précision, le calcul de Z_S par l'équation (2.9) est, en pratique, une tâche difficile, et c'est son expression analytique qui nous intéresse ici.

Montrons maintenant que ces Z_S électrons se comportent bien comme des électrons presque libres. Pour cela, considérons la largeur W_S de la bande de conduction, qui au premier ordre en pseudo-potentiel W (équation (1.42)) s'écrit [14]

$$(2.10) \quad W = \frac{k_F^2}{2} + \left\langle \sum_c (\epsilon_F^0 - \epsilon_c) |\langle \vec{k}_F | c \rangle|^2 + \sum_c \epsilon_c |\langle 0 | c \rangle|^2 \right\rangle_{\hat{k}_F} \\ + \left\langle \sum_d (\epsilon_F^0 - \epsilon_d) |\langle \vec{k}_F | d \rangle|^2 + \sum_d \epsilon_d |\langle 0 | d \rangle|^2 \right\rangle_{\hat{k}_F} \\ + \left\langle \sum_d \left\{ \frac{|\langle \vec{k}_F | \Delta | d \rangle|^2}{\epsilon_F^0 - \epsilon_d} + (\langle \vec{k}_F | \Delta | d \rangle \langle d | \vec{k}_F \rangle + c.c.) \right\} \right\rangle_{\hat{k}_F}$$

où k_F correspond à $Z_S = 1$. Dans cette équation, c.c. indique le complexe conjugué, et $\langle \rangle_{\hat{k}_F}$ représente la moyenne sur les orientations de \vec{k}_F (la surface de Fermi est approchée par une sphère).

Par ailleurs, on peut négliger dans (2.10) la contribution des électrons de coeur, qui représente environ 1/10 de l'élargissement de la bande de conduction dû à l'introduction du pseudo-potentiel (voir le Tableau I.2.). D'autre part, comme l'état $|d\rangle$ se projette sur une harmonique sphérique d'ordre 2 ($\langle \vec{r} | d \rangle = R(r) Y_2^m(\hat{r})$), et que l'onde plane pour le vecteur $\vec{k} = 0$, $|0\rangle$ est une constante, ($\langle \vec{r} | 0 \rangle = 1/\Omega_0^{1/2}$), on a : $\langle d | 0 \rangle = 0$.

W_S s'écrit alors

$$(2.11) \quad W_S = \frac{k_F^2}{2} + \left\langle \sum_d \left\{ |\langle \vec{k}_F | \Delta | d \rangle + (\epsilon_F^0 - \epsilon_d) \langle \vec{k}_F | d \rangle|^2 \frac{1}{\epsilon_F^0 - \epsilon_d} \right\} \right\rangle_{\hat{k}_F}$$

Si la bande de conduction est la parabole des électrons libres, l'expression (2.11) permet de définir une valence Z'_S

$$(2.12) \quad Z'_S = (2W_S / k_F^2)^{3/2} = \left[1 + \frac{2}{k_F^2} \left\langle \sum_d \frac{|\langle \vec{k}_F | \Delta | d \rangle + (\epsilon_F^0 - \epsilon_d) \langle \vec{k}_F | d \rangle|^2}{\epsilon_F^0 - \epsilon_d} \right\rangle_{\vec{k}_F} \right]^{3/2}$$

La linéarisation de (2.12) n'introduit qu'une erreur de moins de 5%, et l'on trouve finalement

$$(2.13) \quad Z'_S = 1 + \frac{3}{k_F^2} \left\langle \sum_d \frac{|\langle \vec{k}_F | \Delta | d \rangle + (\epsilon_F^0 - \epsilon_d) \langle \vec{k}_F | d \rangle|^2}{\epsilon_F^0 - \epsilon_d} \right\rangle_{\vec{k}_F} \\ = 1 + \frac{15}{4\pi k_F^2} \int_{|\vec{k}|=k_F} d\vec{k} \frac{|\langle \vec{k}_F | \Delta | d \rangle + (\epsilon_F^0 - \epsilon_d) \langle \vec{k}_F | d \rangle|^2}{\epsilon_F^0 - \epsilon_d}$$

Nous voyons donc que l'on a bien : $Z'_S = Z_S$.

L'expression (2.12) peut être vue aussi comme un moyen direct d'ajuster Z_S sur les données de structure de bande.

2.b. Comparaison entre les valeurs numériques de Z_S et de Z_{oh}^*

Il n'existe pas de relation simple entre la valence effective Z_{oh}^* , définie par le trou d'orthogonalisation (voir Eq(1.43)) et Z_S donnée par (2.9). En effet, Z_{oh}^* est définie par une intégrale sur les vecteurs d'onde \vec{k} tels que $k > k_F$ [15] si l'on néglige la contribution des électrons de coeur, alors que (2.9) ne fait intervenir que le vecteur \vec{k}_F .

Cependant, comme le montre le Tableau II.1., les valeurs numériques de Z_{oh}^* , calculées au premier ordre en pseudo-potentiel par Moriarty [15], et de Z_S , donnée par la formule (2.12), sont très proches, confirmant ainsi qu'il y a effectivement Z_S électrons totalement délocalisés en moyenne par atome.

	$W_S^{(a)}$	$Z_S^{(b)}$	$Z_{oh}^*^{(c)}$
Cu	9,38	1,54	1,56
Ag	7,21	1,47	1,46

Tableau II.1. :

- a) Résultat du calcul de structure de bande (en eV) [16]
- b) Z_S calculé par (2.12) en utilisant $W_S^{(a)}$
- c) Résultat du calcul de Moriarty [15]

II.3. Potentiel effectif et facteur de structure du Cuivre et de l'Argent liquides :

Avant d'appliquer le modèle de Wills et Harrison à la surface, il est important de s'assurer qu'il conduit à des résultats raisonnables en phase homogène. Pour cela, nous allons comparer le potentiel interionique, ainsi que le facteur de structure $S(q)$ du Cuivre et de l'Argent liquides obtenus par le modèle de Wills et Harrison, à ceux calculés par la version paramétrisée de la théorie OPW [20]. Nous nous comparons également au facteur de structure expérimental [27-28].

3.a. Passage du potentiel interionique au facteur de structure

Le facteur de structure $S_\ell(q)$ est lié à la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$ par :

$$(2.14) \quad S_\ell(q) = 1 + \frac{1}{\Omega_0} \int (g(r) - 1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$S_\ell(q)$ peut être obtenu à partir du potentiel interionique par des

méthodes de simulation (Monte Carlo - Dynamique moléculaire). Dans ce travail, nous utilisons la méthode perturbative ORPA qui est d'utilisation plus commode et donne d'aussi bons résultats [29]. Nous en rappelons ici le principe.

Le potentiel $U(r)$ est séparé en une partie répulsive à courte portée, $U_\sigma(r)$ et une partie attractive à longue portée, $U_a(r)$. Le potentiel $U_\sigma(r)$ étant très répulsif, il est remplacé dans un premier temps par un potentiel de sphères dures $U_\sigma(r)$, dont le diamètre σ est déterminé par la condition

$$\int_0^\infty B(r) dr = 0$$

où $B(r)$ est la fonction "blip", définie par

$$(2.15) \quad B(r) = e^{-\beta U_a(r)} - e^{-\beta U_\sigma(r)} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

On définit alors le potentiel approché $\varphi_T(r)$, par

$$(2.16) \quad \varphi_T(r) = U_\sigma(r) + U_T(r)$$

où $U_T(r)$ coïncide avec $U_a(r)$ pour $r > \sigma$ et est arbitraire pour $r < \sigma$. $U_T(r)$ est traité comme une perturbation du potentiel de sphères dures $U_\sigma(r)$ dans l'approximation RPA, c'est à dire que les fonctions de corrélation directes $c_T(r)$ et $c_\sigma(r)$ correspondant aux systèmes caractérisés respectivement par $\varphi_T(r)$ et $U_\sigma(r)$ sont liées par la relation

$$(2.17) \quad c_T(r) = c_\sigma(r) - \beta U_T(r)$$

Le principe de la méthode ORPA consiste à optimiser le potentiel $U_T(r)$ dans le coeur ($r < \sigma$) de telle sorte que la relation exacte

$$g(r) = 0 \quad , \quad r < \sigma$$

soit vérifiée.

En utilisant le développement de Jacobs et Andersen [30] pour relier le facteur de structure $S_2(q)$ du système étudié au facteur de structure du système caractérisé par le potentiel $\varphi_T(r)$, on a finalement

$$(2.18) \quad S_2(q) = \left(1 - (c_\sigma(q) + B(q) - \beta U_T(q)) \right)^{-1}$$

3.b. Remarque sur les échanges-corrélation :

Wills et Harrison utilisent l'approximation de Thomas-Fermi (1.71) pour la fonction diélectrique de la partie métal simple, ce qui leur permet d'obtenir la forme analytique (1.73) pour $U_{MS}(r)$. Cependant, avec cette approximation, le diamètre σ du coeur dur est trop important dans le cas du Cuivre et de l'Argent. En effet, le critère simple pour déterminer σ , qui est $U(\sigma) \sim 3/2 kT$, conduit à la valeur de $\sim 0,7$ pour la fraction d'empilement ($\eta = \pi\sigma^3/(6\Omega_0)$), alors qu'une valeur raisonnable pour un liquide serait : $\eta \approx 0,45$.

Ce défaut provient du fait que dans l'approximation de Thomas-Fermi les termes d'échange-corrélation sont négligés. C'est pour cette raison que nous utilisons (1.31) pour la caractéristique énergie-nombre d'onde $F(q)$, et, comme Fusco [19], l'approximation de Vashista et Singwi [9] pour la fonction $G(q)$. On trouve alors que la prise en compte des effets d'échange et corrélation réduit effectivement de façon notable le diamètre du coeur dur σ et l'on obtient, pour l'Argent, une fraction d'empilement $\eta = 0,47$ (pour $r_c = 0,85$).

L'effet de la prise en compte des termes d'échange et corrélation est représenté sur la Figure II.2.

3.c. Comparaison du modèle de Wills et Harrison avec la théorie OPW paramétrisée

Dans les deux approches, il est intéressant d'isoler une contribution de type métal simple dans le potentiel $U(r)$ (équations 1.50 et 1.70) ; cette séparation est montrée sur les Figures II.3. et II.4. Notons que cette séparation n'a pas la même signification dans les deux modèles; en effet, l'effet de l'hybridation est en partie pris en compte dans le potentiel $U_{MS}(r)$ du modèle de Wills et Harrison, contrairement au cas de $U_{MS}(r)$ de la théorie OPW. On peut remarquer que le coeur dur est presque entièrement déterminé par

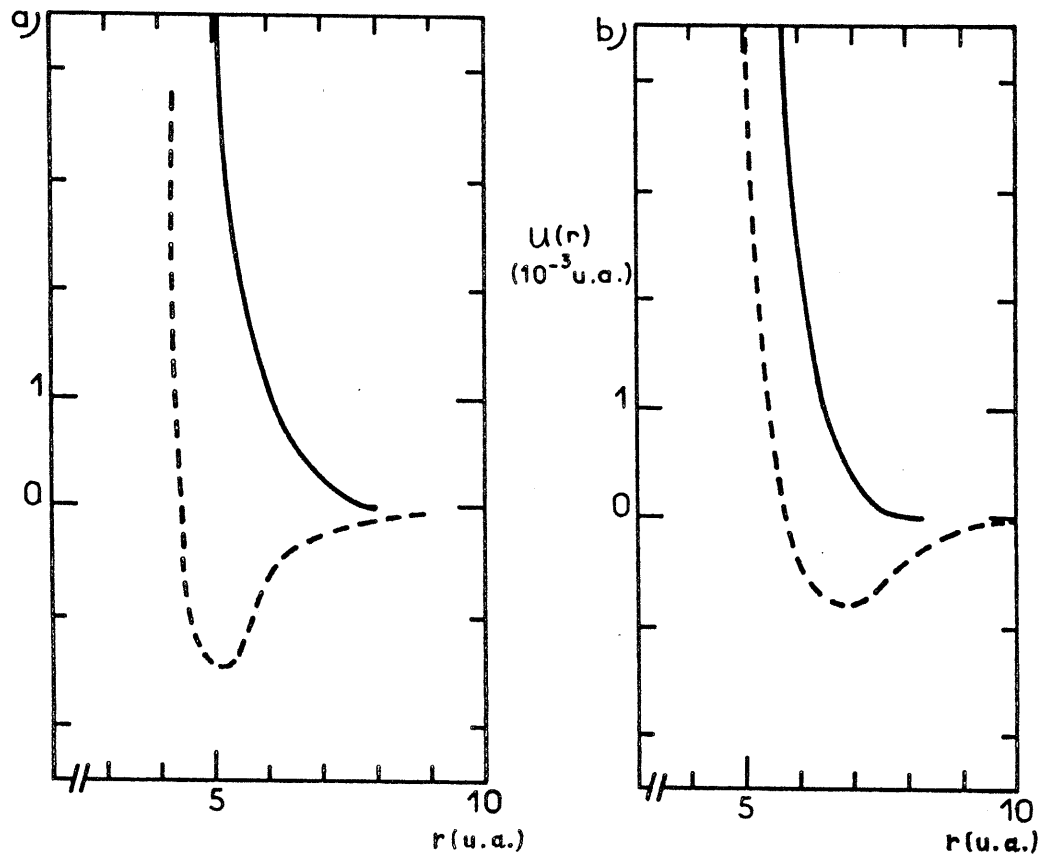


Figure II.2: Potentiel interionique : Modèle de Wills - Harrison
 — : Thomas - Fermi
 --- : Vashista - Singwi
 a) : Cu b) : Ag

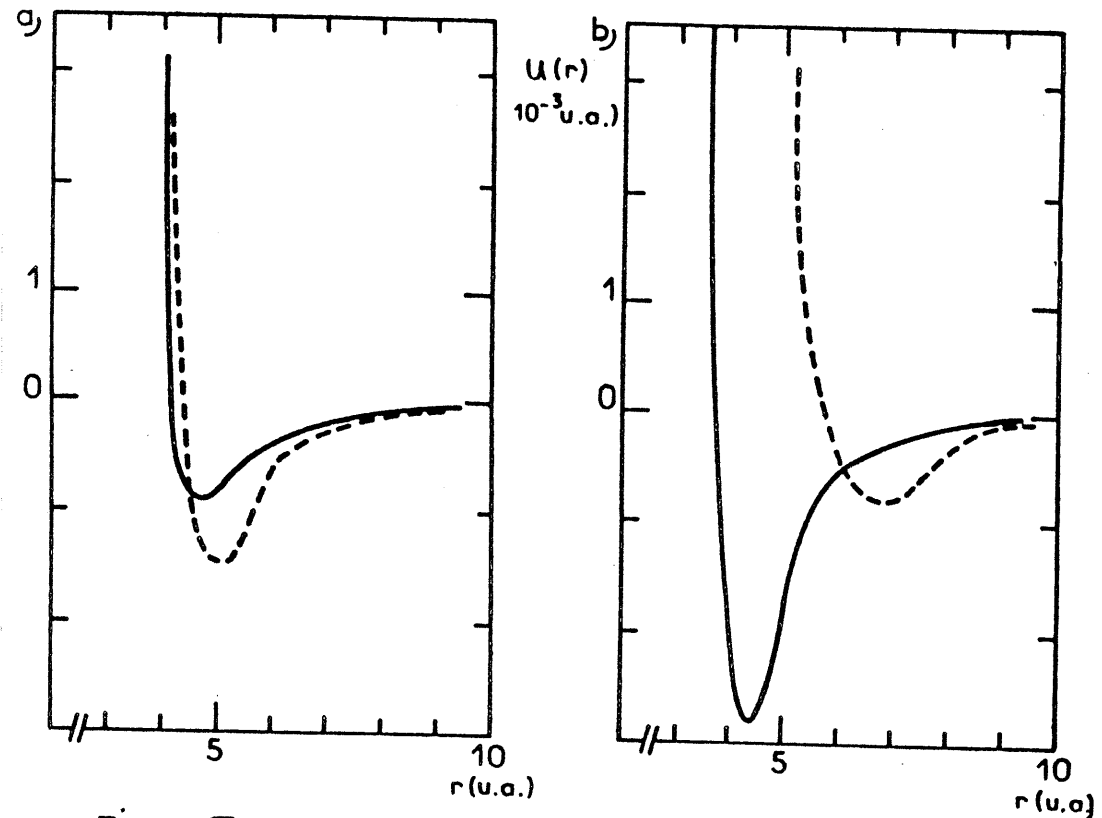


Figure II.3: Potentiel interionique : Modèle de Wills - Harrison
 — $U_{MS}(r)$
 --- $U(r)$
 a) Cu b) Ag

la partie métal simple, aussi bien pour le Cuivre que pour l'Argent, dans le cas de la théorie OPW, du fait d'une compensation entre $U_{\Delta}(r)$ et $U_{ol}(r)$. Par contre, dans le modèle de Wills et Harrison, le Cuivre et l'Argent se comportent différemment.

Ces deux approches conduisent sensiblement à la même partie répulsive pour le potentiel, comme le montre la Figure II.5., les différences apparaissant pour la partie attractive et la queue oscillatoire. Cependant, ces différences existent dans une région où l'amplitude du potentiel est bien inférieure à $k.T$, et n'auront que peu d'influence sur le facteur de structure $S_2(q)$ ($k.T = 4,165 \cdot 10^{-3}$ ua pour $T = 1356K$ (Cu liquide) et $k.T = 3,79 \cdot 10^{-3}$ ua pour $T = 1234K$ (Ag liquide)).

Comme on peut le voir sur les Figure II.6. et II.7. le facteur de structure $S_2(q)$ calculé avec le modèle de Wills et Harrison reproduit bien celui de la théorie OPW paramétrisée. Il est intéressant de voir par ailleurs que le modèle de Wills et Harrison permet d'approcher le facteur de structure expérimental aussi bien que la théorie OPW dans le cas de l'Argent.

Le Tableau II.2. résume les données relatives à la structure du Cuivre et de l'Argent liquides par les différentes approches.

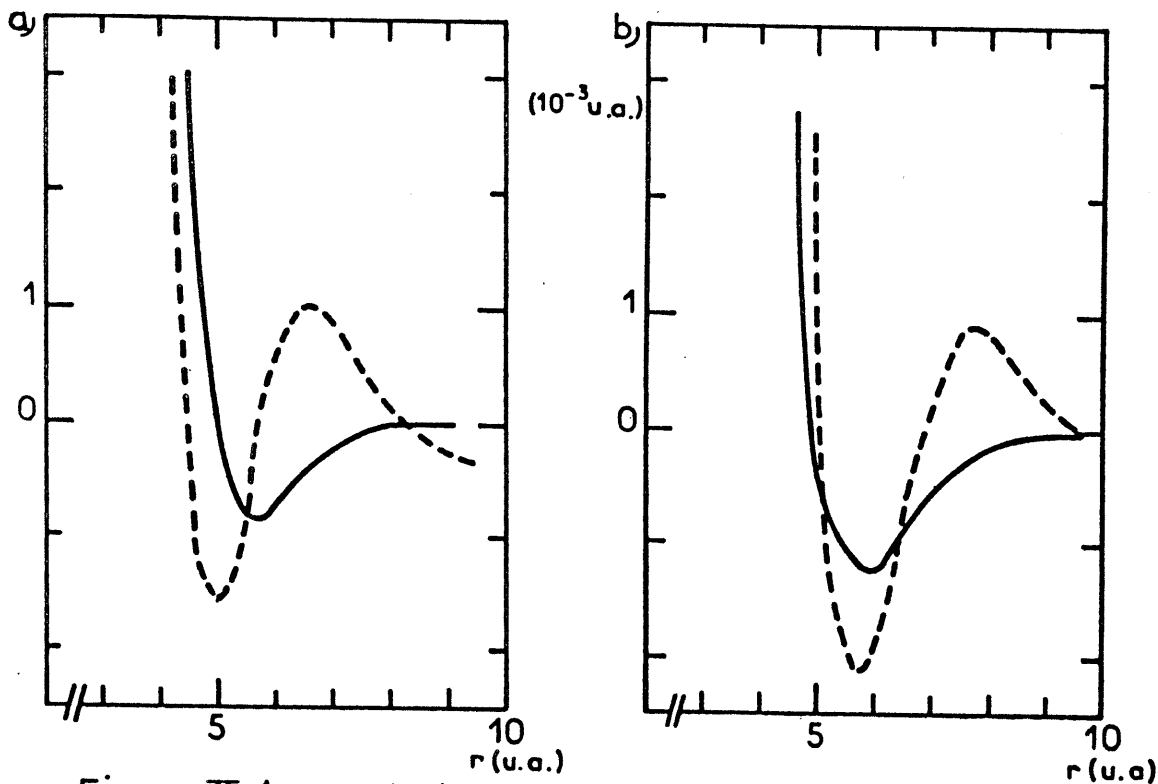


Figure II.4: Potentiel interionique: O.P.W. paramétrisé.

— $U_{MS}(r)$
 --- $U(r)$
 a) Cu b) Ag

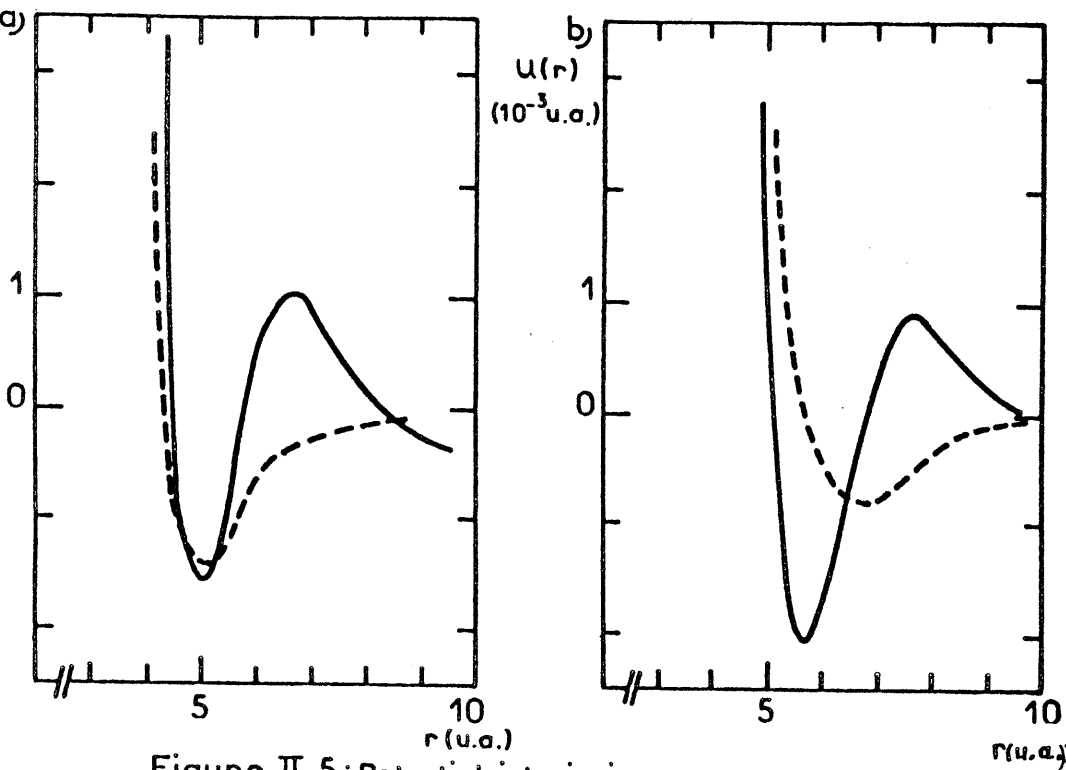


Figure II.5: Potentiel interionique,
 — O.P.W. paramétrisé.
 --- Modèle de Wills - Harrison.
 a) Cu b) Ag

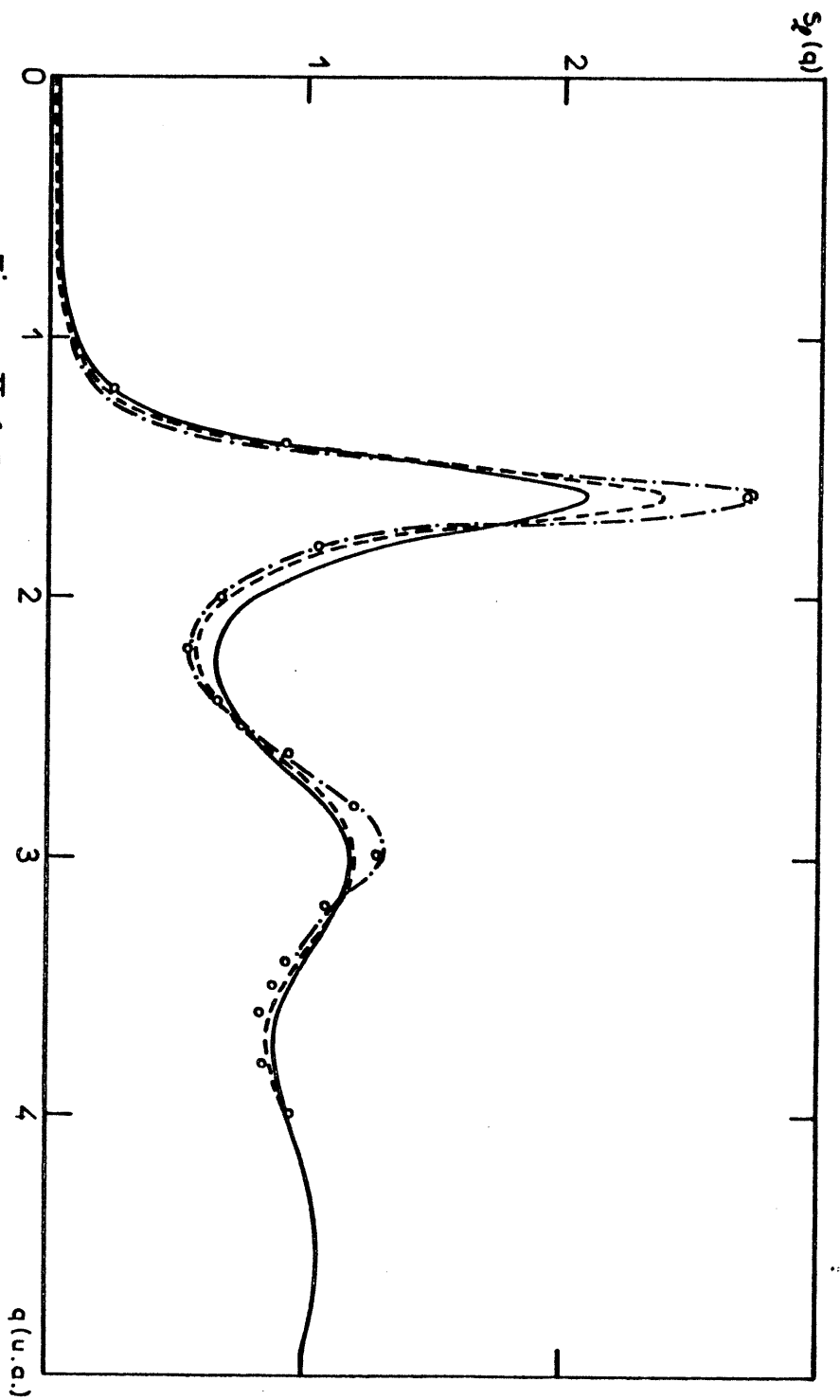
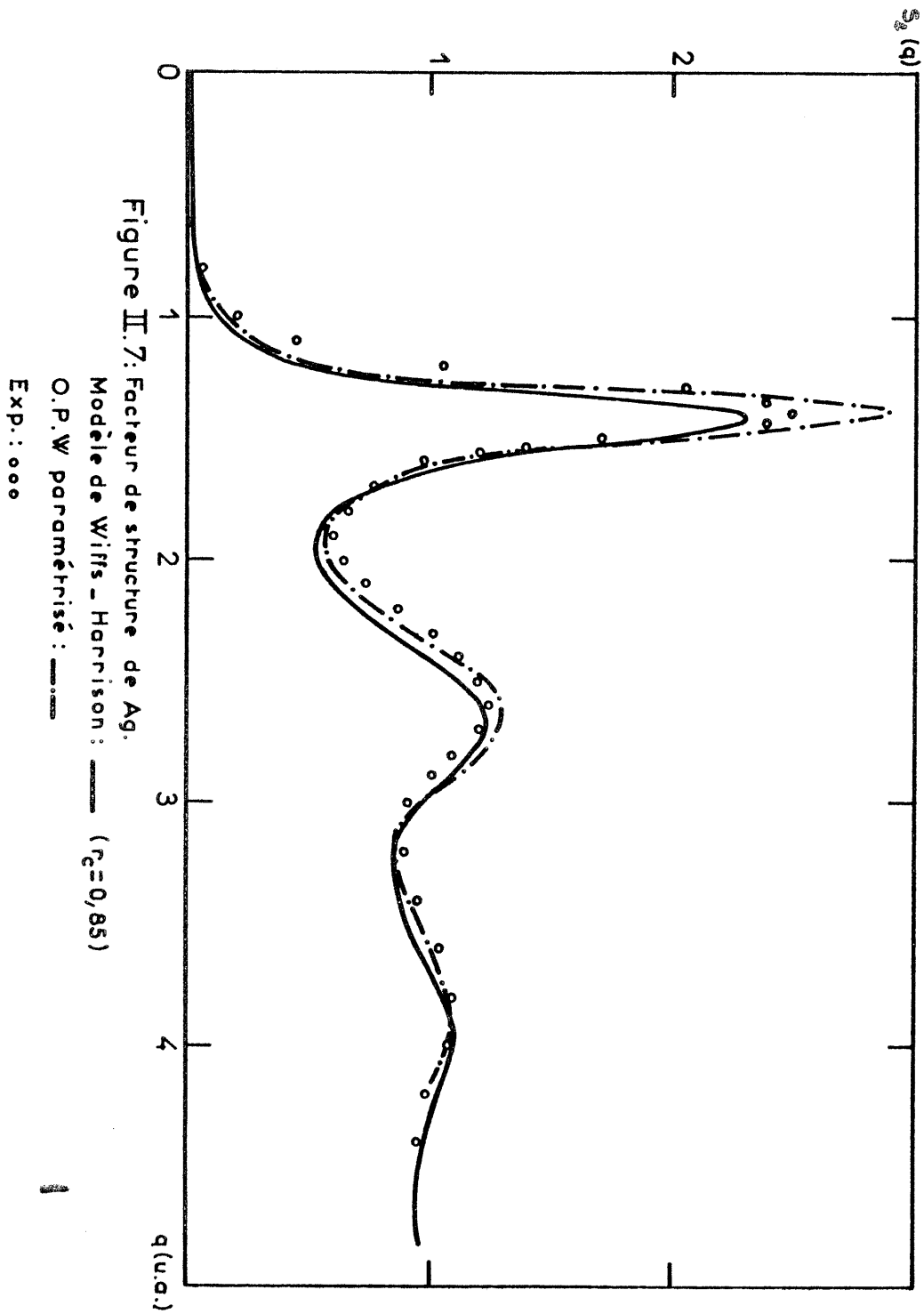


Figure II.6: Facteur de structure de Cu.
 Modèle de Wills - Harrison : —
 O.P.W. paramétrisé : ---
 EXP : ooo
 $r_c = 0,869$
 $r_c = 0,983$



Cu liquide à 1356K

	η	$S_L(0)$	$S_L^{\text{max}}(q)$
OPW paramétrisé	0,494	0,0212	2,75
W-H. $r_c = 0,869$	0,446	0,035	2,09
W-H. $r_c = 0,983$	0,484	0,023	2,38
expérience		0,0214	2,81

Ag liquide à 1234K

	η	$S_L(0)$	$S_L^{\text{max}}(q)$
OPW paramétrisé	0,493	0,023	2,90
W-H. $r_c = 0,85$	0,521	0,015	2,33
W-H. $r_c = 0,737$	0,533	0,013	2,23
expérience		0,020	2,48

Tableau II.2.

CHAPITRE III : APPLICATION DU MODELE DE WILLS-HARRISON AU CALCUL DES PROPRIETES DE SURFACE DU CUIVRE ET DE L'ARGENT SOLIDES

III.1. Introduction

Nous venons de voir que le modèle de Wills et Harrison permet de simplifier considérablement l'étude des métaux nobles en explicitant le fait que l'hybridation s-d conduit à une valence Z_s nettement différente de la valence nominale (Z = 1), ce qui permet de traiter séparément les électrons de conduction et la bande d. Un tel modèle se prête donc bien à une étude des propriétés de surface telles que le travail de sortie ou l'énergie de surface, si l'on admet que les hypothèses simplificatrices restent valables au voisinage de la surface libre. La valeur de la valence Z_s (Z_s = 1,5 pour le Cuivre et l'Argent) reste inchangée puisque Z_s caractérise les électrons de conduction, totalement délocalisés, et n'est donc pas une propriété locale. Par contre, il est clair qu'il existe un couplage s-d spécifique de la surface dû, par exemple, à la contribution respective des électrons s et d à la barrière électrostatique. Dans ce travail, nous négligerons un tel couplage, qui nécessite une connaissance fine de la densité des électrons de conduction n(r), et en particulier un traitement correct des oscillations de Friedel. Le traitement que nous proposons est donc une stricte extension du modèle de Wills et Harrison à l'étude des propriétés de surface. Il est à ce titre considérablement plus simple que les calculs self-consistants ab initio qui existent dans la littérature [31,32].

Nous traiterons les électrons de conduction par un modèle apparenté à celui du jellium [33 et 35-40], et la bande d dans l'approximation des

liaisons fortes, utilisée pour la description des métaux de transition [21-23]. Dans cette approximation, la bande d centrée sur un site du dernier plan ne diffère de celle centrée sur un site de volume que par l'intermédiaire du nombre de premiers voisins. Ceci suppose qu'au niveau du dernier plan, la densité d'électrons de conduction n(r), soit proche de celle que l'on aurait pour le métal homogène, puisqu'on néglige ainsi la modification des orbitales d en surface.

Dans notre traitement des surfaces métalliques solides, nous négligerons la relaxation des plans cristallins au voisinage de la surface : la prise en compte de celle-ci nécessite en effet un calcul tridimensionnel de l'énergie du métal que nous n'envisageons pas ici. Ce dernier point constitue certainement une limitation à notre travail.

III.2. Traitement des électrons de conduction : Formalisme de la fonctionnelle de la densité, énergie de surface et travail de sortie

2.a. Généralités :

Le formalisme de la fonctionnelle de la densité introduit par Hohenberg, Kohn et Sham [1,2] nous fournit une méthode puissante et relativement simple pour déterminer la densité n(r) des électrons de conduction au voisinage de la surface, à partir de laquelle on peut calculer l'énergie de surface et le travail de sortie.

Le point de départ est le théorème de Hohenberg et Kohn [1] qui nous permet d'écrire l'énergie de l'état fondamental d'un système de Z_s N électrons plongés dans le potentiel statique V_ion(r) créé par les N ions comme une fonctionnelle de la densité n(r).

(3.1) E[n] = T[n] + E_kc[n] + 1/2 ∫ n(r)n(r') / |r-r'| d^3r d^3r' + ∫ n(r)V_ion(r) d^3r + 1/2 ∑_{i≠j} Z_s^2 / r_ij

Les deux premiers termes de (3.1) sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'échange-corrélation, les deux termes suivants l'énergie électrostatique de Hartree et le dernier terme est l'énergie d'interaction coulombienne entre les ions distribués sur le réseau cristallin. La valence Z_s s'identifie avec la valence nominale pour les métaux simples, mais vaut 1,5 pour le Cuivre et l'Argent dans le modèle de Wills et Harrison, comme cela a été vu précédemment.

La densité d'équilibre $n(\vec{r})$ minimise cette fonctionnelle avec la contrainte

$$(3.2) \quad \int n(\vec{r}) d\vec{r} = NZ_s$$

et le problème variationnel ainsi défini se ramène à la résolution de l'équation

$$(3.3) \quad \frac{\delta [T[n] + E_{xc}[n]]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ion}(\vec{r}) = \mu$$

où l'on a introduit le potentiel chimique μ .

D'une manière générale, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[n]$ qui contient les effets à N corps, n'est pas connue et l'on utilise le plus souvent l'approximation locale (LDA) [2] dans laquelle

$$(3.4) \quad E_{xc}[n] = \int \mathcal{E}_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}$$

où $\mathcal{E}_{xc}(n_0)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n_0 (voir éq. 1.22-24). Kohn et Sham [2] ont montré que la densité électronique $n(\vec{r})$ solution de (3.3) peut être obtenue à partir des fonctions d'onde à 1 électron, solutions de l'équation de Schrodinger

$$(3.5) \quad \left(-\frac{1}{2}\Delta + V(\vec{r})\right) \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{R}} \Psi_{\vec{R}}(\vec{r})$$

$$\text{avec } n(\vec{r}) = 2 \sum_{|\vec{R}| < r_F} |\Psi_{\vec{R}}(\vec{r})|^2$$

où l'on a introduit le potentiel effectif $V(\vec{r})$, défini par

$$(3.6) \quad V(\vec{r}) = \phi(n(\vec{r}), \vec{r}) + \delta V(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r}), \vec{r})$$

où

$$(3.7) \quad \phi(n(\vec{r}), \vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}') - n_+(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$$(3.8) \quad \delta V(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n_+(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$$(3.9) \quad \mu_{xc}(n(\vec{r}), \vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

$n_+(\vec{r}) = n_0 \theta(-z)$ est une densité de charge fictive correspondant à un fond continu positif, uniforme dans le 1/2 espace occupé par le métal. Son introduction permet d'assurer une bonne convergence des termes coulombiens. n_0 est la densité moyenne des électrons de conduction, et z repère la normale à la surface. Le dernier plan du réseau est situé en $z = -d/2$ où d est la distance entre les plans du réseau ; cette distance est donnée dans le Tableau III.1, pour les orientations cristallographiques simples.

plan	$\frac{d}{r_0}$ c.f.c.	$\frac{d}{r_0}$ c.c.
(111)	1,4774	0,5863
(100)	1,2794	1,0155
(110)	0,9047	1,4361

Tableau III.1 : distance entre les plans du réseau.

r_0 est le rayon de Wigner-Seitz défini par : $\frac{4}{3}\pi r_0^3 n_0 = Z_s$

La résolution self-consistante des équations (3.5-3.8) est une tâche complexe essentiellement parce que le potentiel $V(\vec{r})$ est de nature tridimensionnelle. Mais, lorsque le comportement des électrons de conduction est proche de celui des électrons libres $V_{ion}(\vec{r})$ peut être remplacé en phase homogène par un pseudo-potentiel "faible" $W(\vec{r})$, et la densité électronique $n(\vec{r})$ est peu modifiée autour de chaque ion. Au voisinage de la surface il est alors raisonnable [41] de développer un calcul de perturbation à partir d'un système de référence unidimensionnel (dépendant seulement de z).

$\delta V(\vec{r})$ est alors remplacé par un potentiel approché qui ne dépend que de la variable z (en considérant par exemple : $\delta V(z) = 1/A \int \delta V(\vec{r}) dx dy$, où A est l'aire de la surface), et en conséquence, $n(\vec{r}), \phi(n(\vec{r}), \vec{r})$ et $\mu_{xc}(n(\vec{r}), \vec{r})$ ne dépendent plus que de z .

Dans le modèle du jellium [42] qui est le plus simple pour décrire une surface métallique, on néglige totalement l'effet du pseudo-potentiel ion-électron, et l'on a simplement

$$(3.10) \quad V(z) = \phi(z) + \mu_{xc}(n(z), z)$$

$$\text{où } \phi(z) = \int \frac{n(z') - n_0 \theta(-z)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

Le remplacement dans (3.3) de $V_{ion}(\vec{r})$ par un pseudo-potentiel W

implique en toute rigueur que $n(\vec{r})$ soit remplacée par une pseudo-densité $n_{ps}(\vec{r})$.

Toutefois, dans le cas d'un pseudo-potentiel local (Modèle d'Ashcroft, par exemple) cette distinction n'existe plus, et dans la suite de ce travail, nous conserverons la notation $n(\vec{r})$.

La minimisation de $E[n]$ (ou la résolution des équations (3.5-3.9)) permet également le calcul de l'énergie de surface σ et du travail de sortie Φ .

L'énergie de surface est l'énergie qu'il faut fournir par unité de surface pour séparer en deux un cristal homogène. Elle vaut donc

$$(3.11) \quad \sigma = \frac{E - NZ_s \epsilon(n_0)}{A}$$

où E est l'énergie du métal inhomogène (minimum de (3.1)) et $\epsilon(n_0)$ l'énergie par électron dans le métal homogène. La densité n_0 étant fixée, il revient au même de minimiser $E[n]$ ou l'énergie de surface σ , que l'on décompose en plusieurs contributions

$$(3.12) \quad \sigma = \sigma_k + \sigma_{xc} + \sigma_{es} + \sigma_{ps} + \sigma_{cl}$$

qui correspondent respectivement aux énergies cinétique, d'échange-corrélation, électrostatique, à la contribution du pseudo-potentiel (issue de $\delta V(\vec{r})$) et à l'énergie de clivage. Cette dernière, qui est le terme de surface de l'énergie de Madelung (1.26) s'écrit

$$(3.13) \quad \sigma_{cl} = \gamma n_0 Z_s$$

où γ est une constante qui ne dépend que de la structure du réseau et de l'orientation cristallographique de la surface. La constante γ est donnée dans le Tableau III.2.

	(111)	(100)	(110)
c.f.c.	3,25	14,34	44,07
c.c.	32,06	31,00	5,63

Tableau III.2 : $10^3 \delta$ en u.a. [42].

Le travail de sortie est l'énergie minimum qu'il faut fournir pour extraire un électron du métal. Lang et Kohn [43] ont montré que l'on a

$$(3.14) \quad \Phi = -\mu + \phi(\infty)$$

où μ est le potentiel chimique du métal qui s'identifie au niveau de Fermi en vertu du théorème de Koopman [44,45], et $\phi(\infty)$ est l'énergie électrostatique de l'électron à l'infini. Comme on a, par définition (éq. 3.3)

$$(3.15) \quad \mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

et que μ est une constante indépendante de \vec{r} on peut la remplacer par sa moyenne $\langle \mu \rangle$ sur le volume du métal demi-infini, et l'on a au premier ordre en pseudo-potentiel

$$(3.16) \quad \mu = \langle V(\vec{r}) \rangle + \frac{\hbar^2 k_F}{2}$$

et finalement

$$(3.17) \quad \Phi = \Delta \phi - \left(\frac{\hbar^2 k_F}{2} + \mu_{xc}(n_0) + \langle \delta V \rangle \right)$$

où $\Delta \phi$ est la barrière électrostatique due à la distribution de charge $n(\vec{r}) - n_0$ moyennée parallèlement à la surface

$$(3.18) \quad \Delta \phi = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} z (n(z) - n_0 \theta(-z)) dz$$

avec $n(z) = \frac{1}{A} \int n(\vec{r}) dx dy$ et $\langle \delta V \rangle = \lim_{L \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{L} \int_{-L}^0 \delta V(z) dz \right]$

Il existe également une seconde expression de Φ [43 et 46] qu'il est plus avantageux d'utiliser lorsque le problème variationnel est résolu de manière approchée ; c'est la formule dite de la "variation du champ self-consistant" (ASCF).

$$(3.19) \quad \Phi_{\Delta SCF} = \frac{\partial (\sigma(q))_{q=0}}{\partial q}$$

où $\sigma(q)$ est l'énergie de surface du métal lorsque celui-ci porte une charge q par unité de surface, ce qui correspond à placer q/e électrons à l'infini ($z = +\infty$) (le métal comprend donc $(NZ_s - q/e)$ électrons et N ions). L'intérêt de (3.19) est que son résultat est moins sensible que (3.17) à une erreur $\delta n(\vec{r})$ sur la densité électronique, puisqu'en vertu du principe variationnel l'erreur sur l'énergie de surface est au second ordre en δn [46].

Dans le traitement proposé par Lang et Kohn [42], la densité $n(\vec{r})$ est déterminée par le modèle du jellium (éq. 3.10) et l'effet du réseau cristallin sur l'énergie de surface et le travail de sortie est réintroduit par un calcul de perturbation au premier ordre en $\delta V(\vec{r})$.

Cette approche a été critiquée par plusieurs auteurs [47,48], car d'une part $\langle \delta V \rangle$ n'est pas une quantité petite et d'autre part un profil électronique réaliste doit dépendre de l'orientation cristallographique de la face considérée. Dans le traitement variationnel de Monnier et Perdew [47], le

système de référence n'est plus le jellium, et l'équation de Schrodinger (3.5) est résolue de façon self-consistante en paramétrisant $\delta V(z) = 1/A \int \delta V(\vec{r}) dx dy$. Sahni et Gruenebaum [48] résolvent une équation de Schrodinger non self-consistante et c'est l'ensemble du potentiel effectif, $V(\vec{r})$, qui est paramétrisé.

D'une manière générale, toutes ces approches donnent des résultats similaires en ce qui concerne le travail de sortie des métaux simples et l'énergie de surface des alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs). Elles sont alors en bon accord avec les calculs tridimensionnels self-consistants [49] et avec l'expérience. Cependant, pour les métaux plus denses (cas de l'Aluminium), des écarts importants surviennent pour l'énergie de surface.

2.b. Traitement simplifié : paramétrisation du profil électronique

Dans toutes les approches décrites précédemment, l'énergie cinétique est traitée exactement puisque $n(\vec{r})$ (ou $n(z)$) est construite à partir des fonctions d'onde solutions d'une équation de Schrodinger. Un traitement plus simple consiste à développer l'énergie cinétique en gradients de la densité et à se limiter aux premiers termes [50 et 33]. Ma et Sahni [34] ont montré qu'il était important d'aller au moins jusqu'à l'ordre 2. Pour un profil unidimensionnel $n(z)$ on a pour la partie cinétique de l'énergie de surface

$$\sigma_h = \sigma_h^{(0)} + \sigma_h^{(1)} + \sigma_h^{(2)}$$

où

$$\sigma_h^{(0)} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int_{-\infty}^{+\infty} (n(z))^{5/3} dz - n_0^{5/3} \theta(-z_0)$$

$$\sigma_h^{(1)} = \frac{1}{72} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{n(z)} \left(\frac{dn(z)}{dz} \right)^2 dz$$

$$\sigma_h^{(2)} = \frac{1}{540 (3\pi^2)^{2/3}} \int_{-\infty}^{+\infty} n(z)^{1/3} \left\{ \frac{1}{n(z)^2} \left(\frac{d^2 n(z)}{dz^2} \right)^2 - \frac{9}{8 n(z)^3} \left(\frac{d^2 n(z)}{dz^2} \right) \frac{dn(z)}{dz} + \frac{1}{3 n(z)^4} \left(\frac{dn(z)}{dz} \right)^4 \right\} dz$$

(3.20)

$\sigma_h^{(0)}$ correspond à l'approximation de Thomas-Fermi.

Il est alors beaucoup plus simple, comme l'a proposé Smith [33] de s'affranchir totalement de la résolution d'une équation de Schrodinger et de minimiser directement l'énergie de surface en paramétrisant le profil électronique dans une certaine classe de fonctions. Cette approche, largement utilisée depuis [35-40] donne des résultats très satisfaisants si on les compare à ceux des approches plus complètes décrites précédemment. C'est celle-ci que nous utiliserons dans la suite. Remarquons toutefois [50,51] que le développement en gradients de l'énergie cinétique ne permet pas de retrouver les oscillations de Friedel dans le profil $n(z)$ et qu'il est donc illusoire de vouloir les inclure a priori dans la forme paramétrisée de $n(z)$ comme cela a été proposé récemment [40].

Comme Badiali et al [39], nous choisissons le profil unidimensionnel $n(z)$ suivant

$$(3.21) \quad n(z) = \begin{cases} n_0 (1 - A e^{\alpha z}) & \text{pour } z \leq z_0 \\ n_0 B e^{-\beta z} & \text{pour } z \geq z_0 \end{cases}$$

où seulement 2 paramètres sont indépendants. En effet, d'une part $n(z)$ et sa dérivée doivent être continus en $z = z_0$ et d'autre part on doit avoir la relation d'électroneutralité

$$(3.22) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} (n(z) - n_0 \theta(-z)) dz = 0$$

d'où les relations

$$(3.23) \quad \begin{cases} z_0 = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \\ A = \beta / (\alpha + \beta) e^{-\alpha z_0} \\ B = \alpha / (\alpha + \beta) e^{\beta z_0} \end{cases}$$

(Lorsque le métal porte la charge q par unité de surface, l'intégrale (3.22) vaut $-q/n_0$, et dans (3.23), z_0 est changé en $z_0 = 1/\alpha - 1/\beta - q/n_0$).

L'intérêt du profil (3.21) est qu'il permet d'écrire tous les termes de sous une forme analytique. Dans un premier temps, nous allons montrer que ce profil paramétrisé permet de retrouver avec une très bonne approximation les principaux résultats du modèle du jellium.

2.c. Le cas du jellium

Nous avons vu que le modèle du jellium [42] consiste à remplacer la distribution de charge discrète du réseau cristallin par une distribution uniforme $n_+(z) = n_0 \theta(-z)$ (éq. 3.10). Ce modèle ayant été résolu exactement, dans le cadre de la LDA [42,43,52], il constitue un test intéressant pour toute théorie approchée.

Nous minimisons la fonctionnelle de l'énergie de surface donnée par (3.12), dans laquelle $\sigma_{fs} = 0$ et l'énergie cinétique σ_k est donnée par le développement (3.20). L'expression explicite de l'énergie de surface est donnée en annexe, dans le cas général où le métal porte une charge q par unité de surface ; pour l'énergie de corrélation, nous utilisons le développement de Pines et Nozière (1.23).

La minimisation nous permet d'obtenir les paramètres α et β , et donc la densité $n(z)$, ainsi que l'énergie de surface σ que nous comparons aux résultats exacts [4] dans le Tableau III.3.

r_s	σ	σ_{exact}
2	-917	-1010
3	213	200
4	164	160

Tableau III.3 : Energie de surface en ergs/cm².

Nous voyons que nos résultats sont très proches des résultats exacts. Notons que le désaccord de 10% pour $r_s = 2$ peut s'expliquer par le fait que les différents termes de σ se compensent en grande partie pour cette valeur de r_s

($\sigma_k \sim 5000$ ergs/cm², $\sigma_{xc} \sim 3000$ ergs/cm²) et donc qu'une erreur, même faible, sur un seul terme de a une incidence importante sur le résultat final.

Le travail de sortie est déterminé par les formules (3.17) et (3.19), et comparé aux résultats de Lang et Kohn [43]. Ceci nous permet d'estimer de manière quantitative l'avantage que l'on a à utiliser (3.19) plutôt que (3.17) lorsque l'on utilise une densité $n(z)$ approchée (surtout lorsque celle-ci ne reproduit pas les oscillations de Friedel).

Lorsque la densité $n(z)$ dépend de paramètres variationnels, ce qui est notre cas, ceux-ci sont considérés comme indépendants de la charge q lorsque $q \rightarrow 0$ pour l'évaluation de (3.19) [46], et la densité du métal chargé est alors la densité du métal neutre, translatée de la distance q/n_0 .

$$(3.24) \quad n_q(z) = n_0(z + q/n_0)$$

où $n_q(z)$ et $n_0(z)$ sont respectivement les densités électroniques du métal chargé et du métal neutre ($q = 0$). L'équation (3.24) conduit à l'expression dite du "profil déplacé" pour $\Phi_{\Delta SCF}$ [46].

$$(3.25) \quad \Phi_{\Delta SCF} = -(E_k + \epsilon_{xc}) + \varphi(\infty) - \varphi(0) + \int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta V(z) \frac{dn(z)}{dz}$$

où E est l'énergie cinétique par électron du métal homogène

$$(3.26) \quad E_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n_0^{2/3}$$

Pour le jellium ($\delta V = 0$), le dernier terme de (3.25) est nul.

Avec la forme de profil que nous avons choisi (3.21), l'expression (3.17) conduit à

$$(3.27) \quad \Phi = \Delta\varphi - \frac{1}{2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} + \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} + 0,0455 \log\left(\frac{1}{r_s}\right) + 0,0627$$

où $\Delta\phi$ est la barrière électrostatique

$$(3.28) \quad \Delta\phi = \frac{3}{2r_s^3} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right)$$

et l'expression (3.25) s'écrit

$$(3.29) \quad \bar{\Phi}_{DPSCF} = -\frac{1,105}{r_s^2} + \frac{0,4582}{r_s} - 0,0155 \log(r_s) + 0,0575 + \phi(\infty) - \phi(0)$$

avec

$$(3.30) \quad \phi(\infty) - \phi(0) = \begin{cases} \frac{3}{r_s^3} \left[\frac{\alpha\beta}{(\alpha+\beta)} \left(\frac{1}{\alpha^3} (1 - e^{-\alpha z_0}) + \frac{1}{\beta^3} \right) - \frac{z_0^2}{2} \right], & z_0 > 0 \\ \frac{3}{r_s^3} \left[\frac{\alpha}{\alpha+\beta} \cdot \frac{e^{\beta z_0}}{\beta^2} \right], & z_0 \leq 0 \end{cases}$$

Dans le Tableau III.4, nous comparons les résultats obtenus pour le travail de sortie à ceux de Lang et Kohn [43].

r_s	$\bar{\Phi}$	$\bar{\Phi}_{DPSCF}$	$\bar{\Phi}^{exact}$
2	4,25	3,86	3,89
3	3,82	3,39	3,50
4	3,49	3,06	3,00

Tableau III.4 : Travail de sortie en eV.

Il est clair que l'expression $\bar{\Phi}_{DPASCF}$ constitue une amélioration notable par rapport au calcul direct par (3.17). En effet, par le calcul direct, on obtient une erreur de 10% à 15%, alors que l'erreur sur $\bar{\Phi}_{DPASCF}$ est inférieure à 3%.

De ce fait, l'utilisation de $\bar{\Phi}_{DPASCF}$ est aussi un moyen simple pour obtenir la barrière électrostatique $\Delta\phi$ à l'ordre $(\delta n)^2$, où δn est l'erreur sur la densité $n(z)$. En égalant les deux expressions de $\bar{\Phi}$, on a

$$(3.31) \quad \Delta\phi_{DPASCF} = \bar{\Phi}_{DPASCF} + \epsilon_F$$

dont le résultat est donné dans le Tableau III.5.

r_s	$\Delta\phi$	$\Delta\phi_{DPASCF}$	$\Delta\phi^{exact}$
2	7,05	6,66	6,80
3	2,61	2,18	2,32
4	1,35	0,92	0,91

Tableau III.5 : Barrière électrostatique en eV ($\Delta\phi$ est calculée par 3.28).

L'écart important entre $\Delta\phi$ et la valeur exacte calculée par Lang et Kohn [43] pour $r_s = 4$ est dû au fait que notre profil $n(z)$ néglige les oscillations de Friedel, qui sont d'autant plus importantes que r_s est grand. On voit que l'expression $\Delta\phi_{DPASCF}$ permet de s'affranchir de ce problème.

Une autre grandeur importante, qui caractérise la réponse du jellium à un champ électrique, est la position effective du plan image, x_0 . x_0 est le centre de gravité de la densité de charge induite $(-\delta n(z))$ par un plan

uniformément chargé situé à une distance d_1 du jellium. Pour un plan portant une charge $-q$ par unité de surface, x_0 est défini par [52].

$$x_0 = -\frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta n(z) z dz$$

si la charge q est petite ($q \rightarrow 0$). Lorsque q est finie, on définit x_0 comme une quantité différentielle

$$(3.32) \quad x_0 = - \int_{-\infty}^{+\infty} z \left(\frac{\partial n(z)}{\partial q} \right) dz$$

x_0 peut être relié à la barrière électrostatique $\Delta\phi_{el}$ due au métal. Lorsque celui-ci porte une charge q , la barrière électrostatique totale s'écrit

$$(3.33) \quad \begin{aligned} \Delta\phi &= 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} z (n(z) - n_0 \theta(-z)) dz + 4\pi q d_1 \\ &= \Delta\phi_{el} + 4\pi q d_1 \end{aligned}$$

Il est clair, à partir de (3.32) et (3.33) que x_0 vérifie

$$(3.34) \quad x_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \Delta\phi_{el}}{\partial q}$$

En d'autres termes, x_0 est lié à la contribution du métal à la capacité de l'interface métal/vide par [52,53]

$$\frac{1}{C} = 4\pi (d_1 - x_0)$$

Par ailleurs, en utilisant (3.19) pour une charge quelconque, on a

$$(3.35) \quad \frac{\partial}{\partial q} (\sigma(q)) = \Phi_{\Delta SCF} = \Delta\phi(q) - \mu$$

où $\Phi(q)$ est maintenant l'énergie minimum à fournir pour amener un électron au niveau du plan chargé.

Comme μ est indépendant de la charge, on a

$$(3.36) \quad \frac{\partial^2}{\partial q^2} (\sigma(q) - 2\pi q^2 d_1) = \frac{\partial}{\partial q} (\Delta\phi_{el \Delta SCF}) = -4\pi x_0 \Delta SCF(q)$$

Cette expression doit être à l'ordre $(\delta n)^2$, au même titre que $\sigma(q)$ et $\Delta\phi_{\Delta SCF}$.

Les résultats obtenus par les deux méthodes (3.34) et (3.36) sont comparés au point de charge nulle ($q = 0$) dans le Tableau III.6 à ceux de Lang et Kohn [52] et de Gies et Gerhardtts [54]. Nous voyons de nouveau que l'expression (3.36) est une réelle amélioration sur (3.34), comme on pouvait s'y attendre, compte tenu des résultats obtenus sur $\Delta\phi$ pour $q = 0$.

r_s	x_0	$x_0 \Delta SCF$	x_0 exact
2	1,65	1,66	1,6 (a)
3	1,15	1,36	1,4 (b)
4	0,85	1,17	1,3 (a)

Tableau III.6 : x_0 en u.a. au point de charge nulle.

(a) d'après référence [52]

(b) d'après référence [54]

La densité électronique induite $\delta n(z)$ reportée sur la Figure III.1 pour $r_s = 2$ reproduit qualitativement le premier pic de la densité calculée par Lang

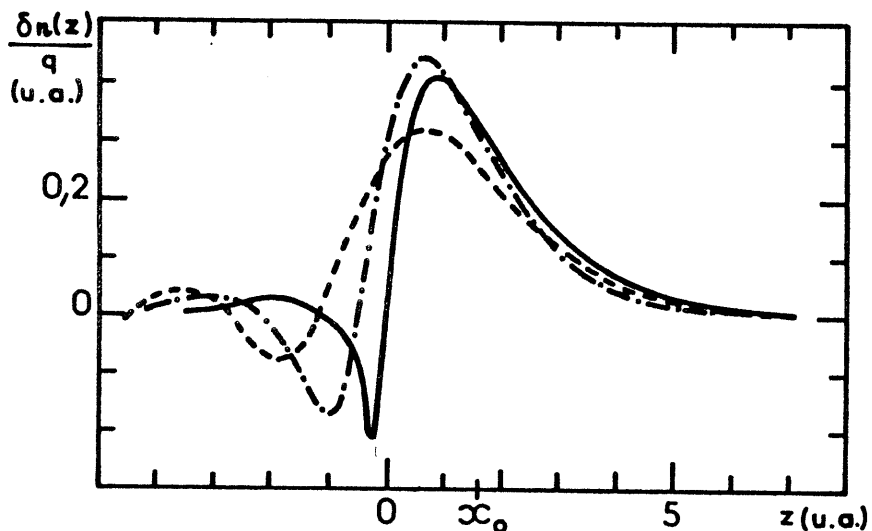


Figure III.1: $r_s = 2$ $q = 8,95 \cdot 10^{-4}$ u.a.

- Ce travail.
- - - Schmickler - Henderson.
- . - - Lang et Kohn.

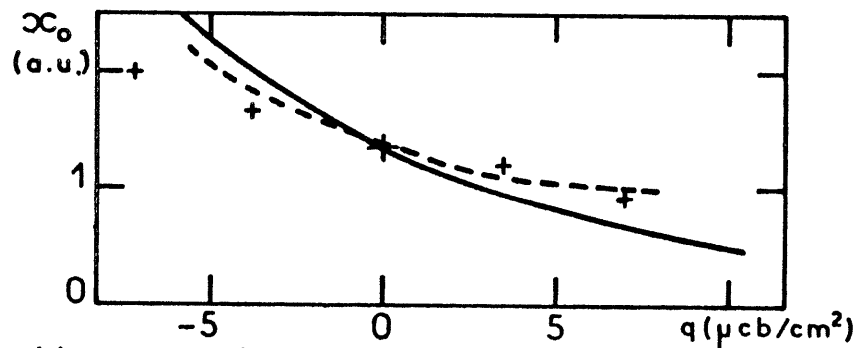


Figure III.2: Position du plan image ($r_s = 3$).

- Ce travail.
- - - Schmickler - Henderson.

et Kohn [52]. Remarquons qu'elle est aussi très proche de la densité calculée par Henderson et Schmickler [40] obtenue à partir d'un profil oscillatoire. Par contre, lorsque r_s augmente, la densité $n(z)$ devient assez différente de celle de Lang et Kohn [52].

Par ailleurs, nous avons examiné le comportement de x_0 en fonction de la charge pour $r_s = 2$ et $r_s = 3$, et nous trouvons que nos calculs ne donnent pas des résultats satisfaisants dès que l'on s'écarte de $q = 0$. La comparaison avec les résultats de Gies et Gerhardts et ceux de Henderson et Schmickler est montrée sur la Figure III.2.

Nous pouvons donc conclure de notre étude sur le jellium que l'on peut décrire ce modèle de façon très satisfaisante avec un profil de densité $n(z)$ monotone (qui ne reproduit pas les oscillations de Friedel), et qui n'est pas déterminé de manière self-consistante, à condition de se limiter au point de charge nulle et d'utiliser les expressions " Δ SCF". Nous pouvons donc penser que notre approche sera satisfaisante pour décrire les électrons de conduction des métaux réels, où $\delta V(z) \neq 0$.

2.d. Introduction du pseudo-potentiel

Pour traiter la surface réelle des métaux simples, on introduit le cristal ionique par l'intermédiaire d'un pseudo-potentiel, c'est à dire que $\delta V(\vec{r}) \neq 0$ (voir éq. 3.8). Comme la plupart des auteurs, nous utilisons pour le pseudo-potentiel ion-électron le modèle d'Ashcroft.

La fonctionnelle de l'énergie de surface est celle du jellium à laquelle on rajoute le terme σ_{ps}

$$\sigma_{ps} = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta V(z) (n(z) - n_0 \theta(-z)) dz$$

dont l'expression, pour la densité (3.21), est donnée en annexe.

La densité $n(z)$, obtenue par la minimisation de σ , dépend de l'orientation cristallographique de la surface grâce au terme σ_{ps} . Cette

dépendance est en accord qualitatif avec le résultat de Monnier et Perdew [47] (voir la Figure III.3) : comme on peut s'y attendre, les électrons de conduction sortent d'autant plus du métal que la densité d'ions par unité de surface est plus faible.

Dans le Tableau III.7, nous comparons nos résultats pour l'énergie de surface, dans l'approximation locale pour les échange-corrélation (LDA), à ceux d'autres approches et en particulier à ceux de Bohnen et Ying [49] qui ont fait un calcul tridimensionnel. Cette dernière comparaison montre que, au moins pour les alcalins peu denses (Na, K, Rb, Cs), la prise en compte du caractère tridimensionnel de la densité $n(\vec{r})$ n'est pas fondamentale dans le calcul de l'énergie de surface.

	(a)	(b) et (c)	(d)	(e)	(f)	ce travail	
Al (111)	643	692	577	730		457	
Al (c.f.c.)	(100)	1460	1530	1252		1329	
	(110)	2870	2836	3005		3073	
Li (c.c.)	(110)	358	370	376	380		360
	(100)	504	504	506			519
Na (c.c.)	(110)	227	227	209	230	221	214
	(100)	245	248	256		261	264
K (c.c.)	(110)	137	136	125	140	144	128
	(100)	147	150	154		170	158
Rb (c.c.)	(110)	108	107	92	120	107	95
	(100)	91	96	102		132	102
Cs (c.c.)	(110)	85	85	73	100	89	74

Tableau III.7 : Energie de surface en ergs/cm² dans la LDA.

- (a) référence [47] (d) référence [37]
- (b) référence [48] (e) référence [42]
- (c) référence [55] (f) référence [49]

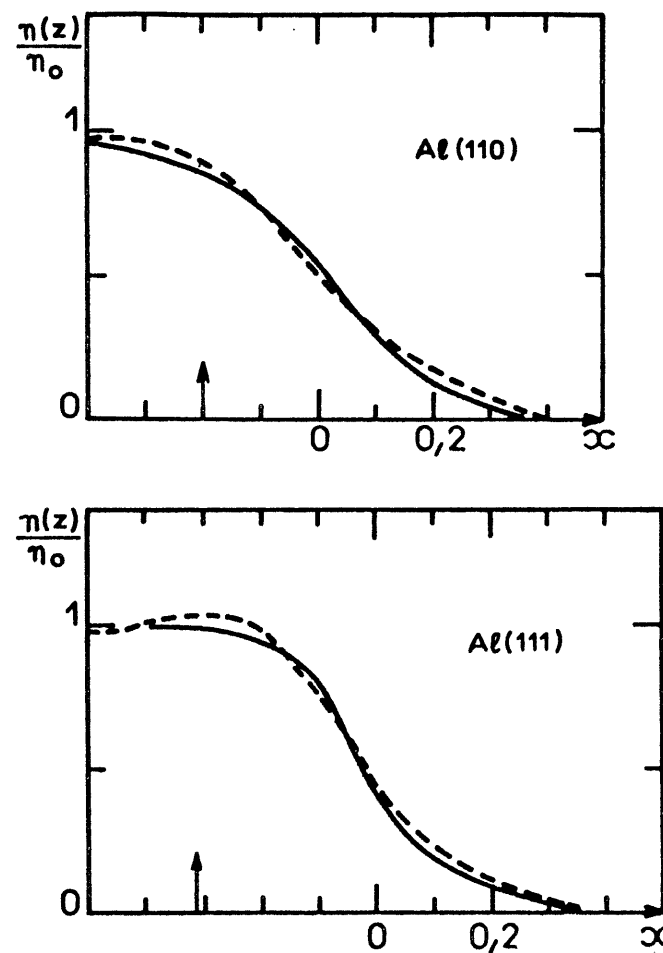


Figure III.3: Densité électronique

$$\infty = \frac{R_F Z}{2 \pi}$$

--- Monnier Perdew

— Ce travail

(La flèche indique la position du dernier plan)

Nous notons néanmoins un désaccord notable pour l'Aluminium, qui peut s'expliquer, comme pour $r_s = 2$ dans le cas du jellium, du fait de compensations importantes entre différents termes (l'écart de l'ordre de 200 ergs/cm représente $\sim 3\%$ de l'énergie cinétique).

Il est possible d'introduire de façon approchée l'effet de la non-localité sur les termes d'échange-corrélation en ajoutant une correction $\Delta\sigma_{xc}^{wv}$ à σ_{xc}^{LDA} . Cette correction provient de l'analyse de la décomposition en vecteurs d'onde de σ_{xc} qui montre que c'est principalement pour $k \rightarrow 0$ que l'approximation locale doit être corrigée [56].

Cette correction dépend fortement de n_0 , mais peu des variations de $n(z)$ et n'entre donc pas dans la minimisation de σ . $\Delta\sigma_{xc}^{wv}$ est donnée par (en u.a.)

$$\Delta\sigma_{xc}^{wv} = 3,67 \cdot 10^{-3} n_0$$

Dans le Tableau III.8, nous comparons $\sigma^{LDA} + \Delta\sigma_{xc}^{wv}$, pour la face la plus dense aux valeurs expérimentales qui sont les tensions superficielles du liquide extrapolées à 0°K.

	σ	σ^{exp}
Al (111)	611	1000
Li (110)	399	480
Na (110)	236	230
K (110)	139	150
Rb (110)	105	120
Cs (110)	82	90

Tableau III.8 : Energie de surface en ergs/cm².

Le travail de sortie est calculé selon la formule (3.25) ; le dernier terme, noté Φ_{PS} et dont l'expression est donnée en annexe doit être ajouté à (3.29). Les résultats pour Φ sont reportés et comparés aux autres approches dans le Tableau III.9. Nos résultats reproduisent, pour tous les métaux étudiés, le bon comportement vis à vis de l'orientation cristallographique c'est à dire que Φ décroît avec la densité d'ions n_z du plan de la surface

$$\Phi(111) > \Phi(100) > \Phi(110)$$

pour la structure c.f.c. et

$$\Phi(110) > \Phi(100) > \Phi(111)$$

pour la structure c.c.

	(a)	(b)	(c)	ce travail	exp.
Al	(111)	4,27	3,92	3,48	4,26
	(100)	4,25	4,30	3,83	4,20
	(110)	4,02	3,89	4,10	4,06
Li	(110)		3,58	3,31	3,1
	(100)		3,30	3,25	3,26
Na	(110)	3,13	3,08	3,06	3,07
	(100)	2,84	2,88	2,93	2,7
K	(110)		2,72	2,75	2,73
	(100)		2,51	2,60	2,53
Rb	(110)		2,49	2,63	2,56
	(100)		2,36	2,45	2,37
Cs	(110)		2,35	2,51	2,42

Tableau III.9 : Travail de sortie en eV. La valeur expérimentale pour les alcalins (Li-Cs) se réfère au travail de sortie polycristallin.

(a) référence [46]

(b) référence [55]

III.3. Description de la surface des métaux nobles

3.a. Description de la bande d

Comme dans le cas du métal homogène, nous décrivons la bande d (que l'on suppose indépendante des électrons de conduction) par le modèle de Friedel, c'est à dire par une bande rectangulaire. La théorie des liaisons fortes appliquée aux surfaces [23] permet alors de calculer assez simplement la contribution des électrons d à la chute de potentiel, au travail de sortie et à l'énergie de surface. Les calculs de Allan [23] pour les métaux de transition utilisent une bande gaussienne; nous reprenons ici ces calculs avec une bande rectangulaire, dans le cas particulier du Cuivre et de l'Argent.

L'effet principal de la surface [23] est de créer une nouvelle répartition des électrons d entre les ions des derniers plans cristallins, ce transfert de charge étant à l'origine d'un potentiel électrostatique $\phi_j(\vec{r})$ et d'une chute de potentiel totale $\Delta\phi$.

Le problème complet est difficile à résoudre puisque $\phi_j(\vec{r})$ dépend de la modification des états $|d\rangle$ et du nombre d'états occupés sur chaque site, alors qu'inversement, ces quantités dépendent du potentiel électrostatique local.

Le problème self-consistant est simplifié considérablement si l'on admet que les états $|d\rangle$ sont suffisamment localisés pour que l'on puisse négliger la variation du potentiel $\phi_j(\vec{r})$ sur le domaine de l'état $|d\rangle$. Les états $|d\rangle$ en surface et en volume sont alors identiques et seuls sont modifiés dans le cadre du modèle de Friedel la largeur de la bande $W_d^{(i)}$ et le taux d'occupation $Z_d^{(i)}$, où (i) indique la position du plan cristallin par rapport à la surface (on suppose que la surface est parfaite, c'est à dire que tous les ions d'un même plan sont équivalents).

Dans le modèle de Friedel, on a pour la densité d'états

$$(3.37) \quad n_d^{(i)}(\epsilon) = \begin{cases} \frac{10}{W_d^{(i)}} & \text{pour } \epsilon_d^{(i)} - W_d^{(i)}/2 \leq \epsilon \leq \epsilon_d^{(i)} + W_d^{(i)}/2 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

et donc

$$(3.38) \quad Z_d^{(i)} = \int_{\epsilon_d^{(i)} - W_d^{(i)}/2}^{\epsilon_d^{(i)} + W_d^{(i)}/2} n_d^{(i)}(\epsilon) d\epsilon = \frac{10}{W_d^{(i)}} (\epsilon_F - \epsilon_d^{(i)}) + 5$$

La largeur de la bande d sur un site α du plan (i) est déterminée par les éléments de matrice $V_{\alpha d} \rho_m$ qui font intervenir les états $|d\rangle$ du site α et des sites β voisins. Si, comme dans le métal homogène, on ne prend en compte que les sites premiers voisins et qu'on néglige la modification des états $|d\rangle$ au voisinage de la surface, on a alors simplement (voir éq. (1.57))

$$(3.39) \quad \frac{W_d^{(i)}}{W_d} = \left(\frac{c^{(i)}}{c} \right)^{1/2}$$

où $c^{(i)}$ et c sont respectivement les nombres de premiers voisins d'un ion du plan (i) et d'un ion en volume. Comme $c^{(i)}$ ne diffère de c que pour les ions du dernier plan, noté (o), seul $W_d^{(o)}$ diffère de W_d .

Si l'on néglige l'extension spatiale des états $|d\rangle$, la nouvelle distribution de charge due aux transferts d'électrons d entre les plans, et moyennée selon la surface, peut être décrite par des excès de charge $\delta Z_d^{(i)} = Z_d^{(i)} - Z_d^{(o)}$ sur chaque plan cristallin.

Le potentiel électrostatique moyen créé par ce transfert de charge vaut donc (voir Figure III.4)

$$(3.40) \quad \begin{cases} \phi_j(z) = -4\pi n_z \sum_{i=0}^{\infty} [\delta Z_d^{(i)} \theta(z-z_i)(z-z_i)] \\ z_i = -\frac{d}{2} - id \end{cases}$$

où n_z est la densité d'ions par unité de surface sur un plan ($n_z = d/\Omega_0$), et où le potentiel $\phi_j(z)$ est nul au sein du métal ($z = -\infty$).

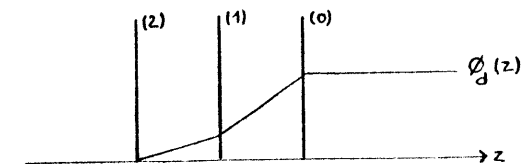


Figure III.4 : Potentiel $\phi_j(z)$.

Ce potentiel décale en énergie le centre de la bande d d'une quantité

$$(3.41) \quad \delta \epsilon_d^{(i)} = \phi_d(z_i)$$

et les équations (3.38) à (3.41) forment un système infini d'équations linéaires qu'il nous faut résoudre, sachant que le transfert total est nul

$$(3.42) \quad \sum_i \delta Z_d^{(i)} = 0$$

En fait, comme le montre Allan [23], seul un petit nombre de plans suffit car les $\delta Z_d^{(i)}$ sont faibles et localisés près de la surface. Nous avons effectué le calcul en considérant les 3 derniers plans ($i = 0, 1, 2$) et les résultats sont indiqués dans le Tableau III.10 pour le Cuivre et l'Argent.

	plan	(111)	(100)	(110)
	$c^{(0)}$	9	8	7
Cu	$\delta Z_d^{(0)}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$
	$\delta Z_d^{(1)}$	$-2,1 \cdot 10^{-3}$	$-3,8 \cdot 10^{-3}$	$-9,7 \cdot 10^{-3}$
	$\delta Z_d^{(2)}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Ag	$\delta Z_d^{(0)}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	$\delta Z_d^{(1)}$	$-3,1 \cdot 10^{-3}$	$-5,7 \cdot 10^{-3}$	$-1,5 \cdot 10^{-2}$
	$\delta Z_d^{(2)}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau III.10

Dans le calcul de $\delta Z_d^{(i)}$, nous avons utilisé la valeur $Z_d = 9,5$ pour le taux d'occupation de la bande d en volume, et la largeur W_d est celle donnée par (1.62) où les valeurs de r_d sont celles de Harrison et Froyen [24] ($W_d = 2,24$ eV pour le Cuivre et $2,94$ eV pour l'Argent). Des valeurs de $\delta Z_d^{(i)}$, on tire

la chute de potentiel, qui est indiquée dans le Tableau III.11.

plan	(111)	(100)	(110)
Cu	0,14	0,19	0,24
Ag	0,19	0,25	0,32

Tableau III.11 : Valeurs de $\Delta \phi$ en eV.

L'inhomogénéité du cristal conduit donc à une bande d en surface, dont l'énergie est plus élevée et la largeur plus faible qu'au sein du métal. La première conséquence est de créer une chute de potentiel $\Delta \phi$ qui se rajoute à la chute de potentiel due aux électrons de conduction.

Il y a également une contribution à l'énergie de surface, qui s'écrit

$$(3.43) \quad \sigma_d = n_z \sum_i \int_{\epsilon}^{\epsilon_F} \epsilon [n_d^{(i)}(\epsilon) - n_d(\epsilon)] d\epsilon - n_z Z_d \Delta \phi$$

Le premier terme de (3.43) est le terme de surface de la somme des énergies à un électron des bandes d, et le second terme est l'énergie électrostatique qui est comptée deux fois dans le premier terme (calculée au premier ordre en δZ_d). En utilisant (3.37) pour la densité d'états $n_d^{(i)}(\epsilon)$, on obtient

$$(3.44) \quad \sigma_d = \frac{10Z_d - Z_d^2}{2(Z_d - 5)} \Delta \phi n_z$$

Les résultats obtenus pour le Cuivre et l'Argent sont indiqués dans le Tableau III.12.

plan	(111)	(100)	(110)
Cu	209	246	220
Ag	222	253	229

Tableau III.12 : σ_d en ergs/cm².

On voit donc que les électrons d contribuent peu à la chute de potentiel totale ($\Delta\phi \sim 0,2$ eV), mais de façon notable à l'énergie de surface. On remarque que σ_d ne varie pas de façon monotone avec n_z , ce qui provient du fait que n_z et $\Delta\phi$ varient en sens opposés.

3.b. Electrons de conduction et couplage s/d

La densité des électrons de conduction est déterminée par la méthode décrite précédemment, la densité moyenne correspondant à la valence $Z_s = 1,5$ ($r_s = 2,33$ pour le Cuivre et 2,64 pour l'Argent) et la valeur de r_c est celle qui est ajustée sur le volume d'équilibre ($r_c = 0,869$ pour le Cuivre et 0,85 pour l'Argent).

Pour décrire la bande d nous avons négligé le couplage entre les deux types d'électrons, il est donc logique de faire de même pour décrire les électrons de conduction. Néanmoins, on peut estimer de manière approximative l'effet d'un tel couplage dans la détermination des paramètres α et β . Pour cela, on ajoute à la fonctionnelle de l'énergie de surface l'énergie des électrons de conduction dans le potentiel $\phi_d(z)$ donné par (3.40), considéré comme un potentiel extérieur.

$$(3.45) \quad \sigma_{sd} = \int_{-\infty}^{+\infty} (n(z) - n_{ion}(z)) \phi_d(z) dz$$

où $n_{ion}(z)$ est la densité ionique moyennée dans le plan de la surface

$$n_{ion}(z) = n_z Z_s \sum_i \delta(z - z_i)$$

On obtient alors pour σ_{sd}

$$(3.46) \quad \sigma_{sd} = n_o \Delta\phi_d \beta e^{-\alpha(z_o + d/2)}$$

Ce terme contribue peu à l'énergie de surface ; en effet, pour α et β de l'ordre de 1 u.a., on a

$$\sigma_{sd} \sim n_o \Delta\phi_d \frac{e^{-\alpha d/2}}{d} \sim 10 \text{ ergs/cm}^2$$

σ_{sd} est négligeable devant l'énergie électrostatique totale, ce qui vient du fait que σ_{sd} provient de la redistribution de δZ_d électrons par ion en surface, négligeable devant la charge Z_s des ions ($\delta Z_d / Z_s \sim 10^{-2}$). En conséquence, le terme σ_{sd} n'influe que très peu sur la détermination des paramètres α et β , comme on peut le voir dans le Tableau III.13.

	plan	α_o	β_o	α	β	σ_{sd}
Cu	(111)	2,305	1,089	2,306	1,087	0,07
	(100)	1,497	1,087	1,508	1,087	1,23
	(110)	1,054	1,037	1,072	1,035	12,19
Ag	(111)	2,701	1,025	2,701	1,025	0,01
	(100)	2,000	1,036	2,001	1,036	0,21
	(110)	1,141	1,013	1,171	1,006	6,48

Tableau III.13 : α_o et β_o : paramètres déterminés avec $\sigma_{sd} = 0$
 α et β : paramètres déterminés avec $\sigma_{sd} \neq 0$
 σ_{sd} en ergs/cm²

Le fait que σ_{sd} ne joue qu'un rôle mineur dans la détermination des

paramètres du profil de densité $n(z)$ des électrons de conduction justifié, en partie, la séparation des deux types d'électrons.

3.c. Travail de sortie et énergie de surface

Le travail de sortie comprend une contribution de type métal simple et une contribution due aux électrons d. En effet, on a

$$\Phi = \Delta\phi - \epsilon_F$$

$\Delta\phi$ et ϵ_F étant respectivement la barrière électrostatique totale et le niveau de Fermi. $\Delta\phi$ est la somme de la barrière $\Delta\phi_{MS}$ due aux électrons de conduction, et de la barrière $\Delta\phi_d$ due aux électrons de la bande d

$$(3.47) \quad \Delta\phi = \Delta\phi_{MS} + \Delta\phi_d$$

et ϵ_F est déterminé par la bande de conduction

$$\epsilon_F = \frac{(3\pi^2 n_o)^{2/3}}{2} \quad n_o = \frac{Z_s}{\Omega_o}$$

On définit alors la contribution de type métal simple au travail de sortie par

$$(3.48) \quad \Phi_{MS} = \Delta\phi_{MS} - \epsilon_F$$

et on a

$$(3.49) \quad \Phi = \Phi_{MS} + \Delta\phi_d$$

où Φ_{MS} est calculé par la formule (3.25).

L'énergie de surface est simplement la somme de la contribution de type métal simple (éq. 3.12), de σ_d (éq. 3.44) et de σ_{Sd} (éq. 3.46).

Les résultats ainsi obtenus pour le travail de sortie et l'énergie de

surface sont reportés dans le Tableau III.14.

	plan	σ_{MS}	σ	Φ_{MS}	Φ
Cu	(111)	605	814	3,92	4,06
	(100)	926	1173	3,80	3,99
	(110)	1615	1847	3,64	3,88
Ag	(111)	593	815	3,85	4,04
	(100)	811	1064	3,74	3,99
	(110)	1518	1754	3,55	3,87

Tableau III.14 : Travail de sortie en eV et énergie de surface en ergs/cm² pour le Cuivre et l'Argent.

La comparaison de nos résultats avec l'expérience est montrée dans le Tableau III.15. On voit que l'accord pour le travail de sortie est satisfaisant en particulier pour l'Argent ; en effet on obtient un aussi bon accord que pour les métaux simples (~10%). Toutefois, la dépendance de Φ vis à vis de l'orientation cristallographique n'est pas bien reproduite : le travail de sortie calculé ne dépend que très peu de l'orientation ($\Phi(111) - \Phi(110) \sim 0,2$ eV au lieu de ~0,5 eV). Par contre, la séquence

$$\Phi(111) > \Phi(100) > \Phi(110)$$

est bien reproduite.

Notons que l'on peut tirer de nos valeurs le travail de sortie d'une surface polycristalline en supposant que celle-ci est formée d'un agrégat de surfaces monocristallines dans les proportions [57]

$$f(111) = 0,31 ; f(100) = 0,23 ; f(110) = 0,46$$

On a alors

$$(3.50) \quad \Phi_{pol.} \simeq \sum_i f(i) \Phi(i)$$

	plan	σ	σ^{exp}	Φ	Φ^{exp}	$\Phi_{pol.}$	$\Phi_{pol.}^{exp}$
Cu	(111)	814	1850	4,06	4,63	3,96	4,55
	(100)	1173		3,99	4,45		
	(110)	1847		3,88	4,40		
Ag	(111)	815	1250	4,04	4,45	3,95	4,00
	(100)	1064		3,99	4,17		
	(110)	1754		3,87	4,00		

Tableau III.15 : Comparaison avec l'expérience :

σ^{exp} : d'après référence [58]

Φ^{exp} : d'après référence [59] pour Ag et [60] pour Cu

$\Phi_{pol.}$ est calculé par (3.50).

Le travail de sortie polycristallin ainsi défini est alors très proche de l'expérience dans le cas de l'Argent.

Nous avons également calculé le travail de sortie et l'énergie de surface en utilisant la valeur de r_c ajustée sur la compressibilité [20] ($r_c = 0,983$ pour le Cuivre et $0,737$ pour l'Argent), et nous obtenons des résultats quasiment identiques à ceux du Tableau III.14.

En ce qui concerne l'énergie de surface, la comparaison avec l'expérience est délicate. En effet, on doit extrapoler à $0^\circ K$ la tension superficielle du liquide, déterminée à la température $T \sim 1200^\circ K$, en supposant que la tension superficielle varie linéairement avec la température ($\frac{\partial \sigma^{liq}}{\partial T} \sim -0,5$ ergs/cm²K. Lang et Kohn [42] ont suggéré que l'on pouvait comparer la tension superficielle du liquide ainsi extrapolée, à l'énergie de surface du plan le plus dense ((111) pour la structure c.f.c.). Lorsque nous faisons cette comparaison, nous voyons que nos résultats ne sont pas satisfaisants (facteur 2 pour le Cuivre).

Remarquons que nos résultats, aussi bien pour le travail de sortie ou

l'énergie de surface, ont de plus l'inconvénient d'être quasiment identiques pour le Cuivre et l'Argent.

En ce qui concerne l'énergie de surface, les écarts avec l'expérience peuvent s'expliquer en partie par notre traitement approximatif de la bande d et par la prise en compte du couplage s/d uniquement par l'intermédiaire de la valence Z_s . Cependant, d'autres effets peuvent être à l'origine de ces désaccords.

Tout d'abord, nous avons négligé la relaxation des derniers plans cristallins au voisinage de la surface. La prise en compte de celle-ci nécessite des calculs complexes tridimensionnels, et le résultat de tels calculs [61,62] montre dans le cas des métaux simples que son amplitude et son effet sur l'énergie de surface sont faibles pour les plans (111) et (100) de la structure c.f.c. (relaxation de quelques % et variation de l'énergie de surface de l'ordre de 1%). Par contre le plan (110) présente une relaxation importante [61] : pour l'Aluminium, une contraction de la distance entre les 2 derniers plans de 10% et une extension de la distance entre l'avant dernier plan et le plan suivant de l'ordre de 5%. L'effet de cette relaxation sur l'énergie de surface peut être estimé à environ 10%.

Par ailleurs, des mesures expérimentales montrent que la relaxation du réseau en surface n'est pas négligeable pour le plan (110) du Cuivre et de l'Argent [66] (contraction d'environ 5% à 10% de la distance entre les 2 derniers plans). On peut donc penser que l'effet de cette relaxation sera de diminuer d'environ 10% l'énergie de surface que nous avons calculé pour le plan (110).

D'autre part les approches basées sur une densité électronique unidimensionnelle $n(z)$ ne permettent pas d'obtenir un bon résultat pour l'énergie de surface des métaux simples denses, comme l'Aluminium ($r_s = 2,07$). Dobson et Rose [67,68] ont fait un calcul au second ordre en pseudo-potentiel qui montre en particulier que la dépendance en fonction de l'orientation cristallographique n'est pas alors bien reproduite par les modèles unidimensionnels. Ils obtiennent de plus une valeur pour l'énergie de surface du plan (111) de l'Aluminium supérieure d'environ 200 ergs/cm² à celle obtenue par Monnier et Perdew [47]. Dans le calcul de l'énergie de surface du Cuivre et

de l'Argent, on se trouve malheureusement dans cette situation ($r_s = 2,33$ pour le Cuivre).

Il est intéressant toutefois de voir que notre approche constitue un progrès notable par rapport à la description de type métal simple, où l'on ignore totalement les électrons d. Pour cela, nous avons traité le Cuivre et l'Argent comme des métaux simples, en prenant $Z_s = 1$ et les valeurs de r_c données par Lang et Kohn [43] ($r_c = 0,81$ pour le Cuivre et $1,04$ pour l'Argent); les résultats sont reportés dans le Tableau III.16.

	plan	σ	Φ	$\Phi_{pol.}$
Cu	(111)	527	3,78	3,62
	(100)	673	3,66	
	(110)	1000	3,51	
Ag	(111)	427	3,57	3,42
	(100)	519	3,46	
	(110)	726	3,30	

Tableau III.16 : Travail de sortie en eV et énergie de surface en ergs/cm² dans le traitement métal simple.

3.d. Position du plan image effectif

Nous avons calculé la position du plan image défini par l'équation (3.32) en utilisant la formule $x_{o\Delta\sigma f}$. Dans ce calcul, nous avons supposé que la barrière électrostatique $\Delta\phi$ ne dépend pas de la charge q lorsque l'on place un plan uniformément chargé (portant la charge -q par unité de surface) à l'extérieur du métal.

On trouve, dans le cas du jellium, que le centre de gravité de la densité électronique induite par le plan chargé est situé à l'extérieur du métal ($x_o > 0$), et en conséquence la charge (-q) du plan est totalement écrantée au niveau du dernier plan cristallin. On peut penser qu'il en sera de même pour les électrons de conduction du Cuivre et de l'Argent ; dans ces conditions les orbitales d ne voient pas la charge (-q) et $\Delta\phi$ est alors indépendant de q (au moins pour q petit). Les valeurs de x_o sont indiquées dans le Tableau III.17.

	plan	(111)	(100)	(110)
Cu	x_o	1,23	1,38	1,73
	x_{oHS}	1,08	1,17	1,53
Ag	x_o	0,98	1,10	1,42
	x_{oHS}	1,01	1,17	1,53

Tableau III.17 : Valeurs de x_o en u.a.

Ces valeurs de x conduisent à une contribution propre au métal à la capacité de 17,0 , 15,1 et 11,7 pF/cm² pour les plans (111), (100) et (110) de l'Argent et 13,6 , 12,1 et 9,6 pF/cm² pour le Cuivre. Ces valeurs, proches de ce que l'on obtient pour les métaux simples [53], montrent que la contribution du métal ne peut être négligée.

Comme pour le travail de sortie et l'énergie de surface, nous avons calculé x_o en considérant le Cuivre et l'Argent comme des métaux simples ($Z_s = 1$ et $r_c = 0,81$ pour le Cuivre et $1,04$ pour l'Argent). Contrairement au cas de Φ et de σ , ces métaux se comportent différemment : x_o étant une fonction croissante de la densité électronique (voir les résultats pour le jellium) et de r_c , ces deux effets se conjuguent dans le cas du Cuivre et se compensent dans le cas de l'Argent. Toutefois, la variation de x_o avec r_c et avec la densité des électrons de conduction est faible (x_o varie environ comme $n_o^{1/9}$) et, même pour le Cuivre, le résultat obtenu avec $Z_s = 1,5$ est très proche de celui obtenu avec $Z_s = 1$ (écart inférieur à 15%).

Remarquons que dans tous les cas considérés, les rapports des valeurs de x_o correspondant aux différentes orientations cristallographiques sont constants

$$\frac{x_o(111)}{x_o(100)} \simeq 0,9 \quad \text{et} \quad \frac{x_o(111)}{x_o(110)} \simeq 0,7$$

si bien que l'on peut bien décrire l'influence de l'orientation cristallographique sur x_o par la relation empirique

$$x_o \simeq A (d/r_o)^{-0,7}$$

où r_o est le rayon de Wigner-Seitz et A est une fonction de la densité n_o et de r_c , indépendante de l'orientation cristallographique.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'on peut obtenir des résultats satisfaisants pour les propriétés de surface des métaux simples en utilisant une version simplifiée du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Dans cette approche on ne considère les variations de la densité électronique que dans la direction normale à la surface. Mais, comme nous l'avons montré dans le cas du jellium pour lequel nous disposons de résultats exacts, il convient alors de traiter soigneusement le développement en gradients de l'énergie cinétique et d'utiliser des expressions variationnelles pour le travail de sortie et la chute de potentiel.

Pour décrire les métaux nobles, il est nécessaire de considérer les électrons de la bande d et leur hybridation avec les électrons de conduction. Un traitement précis des deux types d'électrons est une tâche difficile, surtout pour un métal inhomogène. Nous avons donc considéré un modèle simple qui permet de découpler les électrons d des électrons de conduction, en exploitant le fait que l'hybridation conduit à changer la valence Z_s du métal.

Les électrons de conduction sont traités par le modèle que nous avons utilisé pour décrire les métaux simples. Pour la bande d, décrite par le modèle de Friedel (bande rectangulaire), nous avons utilisé la méthode des liaisons fortes. Il est clair que la contribution de la bande d au travail de sortie est déterminée de manière plus approchée que la contribution des électrons de conduction. Nous pensons néanmoins obtenir pour la contribution de la bande d un ordre de grandeur réaliste.

Cette approche nous permet de mesurer l'influence de la bande d sur les propriétés de surface des métaux nobles: nous trouvons que l'écart par rapport à une description de type métal simple est très important pour l'énergie de surface ($\sim 50\%$) et non négligeable pour le travail de sortie ($\sim 10\%$). Par contre dans le cas de l'Argent la réponse du métal à une charge extérieure est pratiquement insensible, avec nos approximations, à la présence des électrons d.

Enfin, nous obtenons un assez bon accord avec les résultats expérimentaux pour le travail de sortie du Cuivre et de l'Argent, bien que la variation avec l'orientation cristallographique ne soit pas bien reproduite.

ANNEXE

a) Expression de σ calculée avec la densité (3.21)

Le métal porte une charge q par unité de surface ;

on a donc

$$(A.1) \quad z_0 = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} - \frac{q}{n_0}$$

et d'autre part

$$(A.2) \quad \begin{cases} A = \beta e^{-\alpha z_0} / (\alpha + \beta) \\ B = \alpha e^{\beta z_0} / (\alpha + \beta) \end{cases}$$

σ se décompose suivant

$$(A.3) \quad \sigma = \sigma_h + \sigma_x + \sigma_c + \sigma_{eS} + \sigma_{ps}$$

Le terme cinétique est développé jusqu'au second ordre en gradients (voir eq.(3.20). En utilisant (3.21) on trouve

$$(A.4) \quad \sigma_h = \sigma_h^{(0)} + \sigma_h^{(1)} + \sigma_h^{(2)}$$

avec

$$(A.5a) \quad \sigma_h^{(0)} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n_0^{5/3} \left[z_0 + \frac{3}{5\beta} \left(\frac{1}{1+\beta/\alpha} \right)^{5/3} + \sum_{P=1}^{\infty} \binom{5/3}{P} \frac{(-1)^P}{P \alpha (1+\alpha/\beta)^P} \right]$$

où $\binom{m}{P} = \frac{1}{P!} m \cdot (m-1) \cdot \dots \cdot (m-(P-1))$

$$(A.5b) \quad \sigma_h^{(1)} = n_0 \frac{\alpha}{72} \log(1 + \beta/d)$$

$$(A.5c) \quad \sigma_h^{(2)} = \frac{1}{540(3\pi^2)^{2/3}} \left\{ \frac{5(\alpha^3 + \beta^3)}{2 x_0} + \alpha^3 \left(-\frac{3}{2} x_0^2 + \frac{3}{10} x_0^5 + \frac{x_0^8}{2} + 1,8 \right) \right\}; \quad x_0 = \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \right)^{1/3}$$

Pour le terme d'échange on utilise l'approximation de Slater (1.22) et on obtient

$$(A.6) \quad \sigma_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n_0^{4/3} \left[\sum_{P=1}^{\infty} \binom{4/3}{P} \frac{(-1)^P}{P \alpha (1+\alpha/\beta)^P} + \frac{3}{4\beta} \frac{1}{(1+\beta/\alpha)^{4/3}} + z_0 \right]$$

L'énergie de corrélation est calculée avec le développement de Pines et Nozières

$$(A.7) \quad \sigma_c = \frac{0,0311 n_0}{6} \left[\sum_{p=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha p^2 (1 + \alpha/\beta)^p} \right) + \frac{1}{\beta} \log(1 + \beta/\alpha) + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha} \right] + q \left(\frac{0,115}{2} - \frac{0,0311}{6} \log\left(\frac{3}{4\pi n_0}\right) \right)$$

L'énergie électrostatique est donnée par

$$(A.8a) \quad \sigma_{es} = 2\pi n_0^2 \left[\frac{-2\alpha e^{\beta z_0}}{\beta^3(\alpha + \beta)} + \frac{1}{6\alpha^3} + \frac{5}{6\beta^3} + \frac{1}{2\alpha\beta(\alpha + \beta)} + \frac{1}{3} \left(\frac{q}{n_0}\right)^3 + \left(\frac{q}{n_0}\right)^2 z_0 - 2 \left(\frac{q}{n_0}\right) \frac{\alpha}{\beta^2(\alpha + \beta)} \right]$$

pour $z_0 \leq 0$, et par

$$(A.8b) \quad \sigma_{es} = 2\pi n_0^2 \left[\frac{-2\beta e^{-\alpha z_0}}{\alpha^3(\alpha + \beta)} + \frac{5}{6\alpha^3} + \frac{1}{6\beta^3} + \frac{q}{n_0} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) + \frac{1}{2\alpha\beta(\alpha + \beta)} + \frac{2}{3} \left(\frac{q}{n_0}\right)^3 + \left(\frac{q}{n_0}\right)^2 z_0 - 2 \left(\frac{q}{n_0}\right) \frac{\alpha}{\beta^2(\alpha + \beta)} \right]$$

pour $z_0 > 0$

Avec le modèle d'Ashcroft on trouve pour σ_{ps}

$$(A.9) \quad \sigma_{ps} = 4\pi n_0^2 \left(\frac{1}{\alpha^3} - \frac{d \operatorname{ch}(\alpha r_c)}{d \alpha^2 \operatorname{sh}(\alpha d/2)} \right) \frac{e^{(\alpha/\beta - 1)}}{1 + \alpha/\beta} + \delta \sigma_{ps}$$

où

$$(A.10a) \quad \delta \sigma_{ps} = 0 \quad \text{pour } z_0 \gg 0$$

$$(A.10b) \quad \delta \sigma_{ps} = 4\pi n_0^2 \left\{ A \left(e^{-\alpha d/2} \frac{d \operatorname{ch}(\alpha r_c)}{\alpha^2} - \frac{1}{\alpha^3} \right) + B \left(e^{\beta d/2} \frac{d \operatorname{ch}(\beta r_c)}{\beta^2} + \frac{1}{\beta^3} \right) + \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \left[\frac{(z_0 + d)^2}{2} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2} \right) - (z_0 + d) \left(\frac{1}{\alpha^3} + \frac{1}{\beta^3} \right) + \frac{1}{\alpha^4} - \frac{1}{\beta^4} \right] + \frac{(d/2)^3}{3} - \frac{d r_c^2}{2} - \frac{(z_0 + d)^3}{6} \right\}$$

pour $-d \ll z_0 \ll -d/2 - r_c$

$$(A.10c) \quad \delta \sigma_{ps} = 4\pi n_0^2 \left\{ A \left(e^{\alpha(r_c - d/2)} \frac{d}{2\alpha^2} - \frac{1}{\alpha^3} \right) + B \left(e^{-\beta(r_c - d/2)} \frac{d}{2\beta^2} + \frac{1}{\beta^3} \right) + \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \left[\frac{(z_0 + d/2)^2}{2} + (d/2)^2 \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2} \right) - (z_0 + \frac{d}{2}) \left(\frac{1}{\alpha^3} + \frac{1}{\beta^3} \right) + \frac{1}{\alpha^4} - \frac{1}{\beta^4} - \frac{d r_c}{2} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2} \right) \right] + \frac{(d/2)^3}{3} - \frac{d r_c^2}{2} + \frac{d}{4} \left(z_0 + \frac{d}{2} + r_c \right)^2 - \frac{(z_0 + d)^3}{6} \right\}$$

pour $-d/2 - r_c \ll z_0 \ll -d/2 + r_c$

$$(A.10d) \quad \delta \sigma_{ps} = 4\pi n_0^2 \left\{ -\frac{A}{\alpha^3} + \frac{B}{\beta^3} + \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \left[\frac{z_0^2}{2} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2} \right) - z_0 \left(\frac{1}{\alpha^3} + \frac{1}{\beta^3} \right) + \frac{1}{\alpha^4} - \frac{1}{\beta^4} - \frac{z_0^3}{6} \right] \right\}$$

pour $-d/2 + r_c \ll z_0 \ll 0$

b) Contribution du pseudo potentiel au travail de sortie

Nous donnons l'expression de Φ_{ps} calculée avec la densité (3.21). On a (voir eq.(3.25))

$$(A.11) \quad \Phi_{ps} = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta V(z) \frac{1}{n_0} \frac{dn(z)}{dz} dz$$

Avec le modèle d'Ashcroft on trouve

$$(A.12) \quad \Phi_{ps} = \frac{4\pi n_0 e^{(\alpha/\beta - 1)}}{(1 + \alpha/\beta)} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{d \operatorname{ch}(\alpha r_c)}{2\alpha \operatorname{sh}(\alpha d/2)} \right) + \delta \Phi_{ps}$$

avec

$$(A.13b) \quad \delta \Phi_{ps} = 4\pi n_0 \frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} \left[-\frac{e^{-\alpha z_0}}{\alpha^3} - \frac{e^{\beta z_0}}{\beta^3} + \frac{z_0^2}{2} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \right) - z_0 \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2} \right) + \frac{1}{\alpha^3} + \frac{1}{\beta^3} \right]$$

pour $-d/2 + r_c \leq z_0 < 0$

$$(A.13c) \quad \delta \Phi_{ps} = 4\pi n_0 \frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} \left[e^{-\alpha z_0} \left(\frac{-1}{\alpha^3} + \frac{d}{2\alpha^2} \cdot e^{\alpha(r_c - d/2)} \right) - e^{\beta z_0} \left(\frac{1}{\beta^3} + \frac{d}{2\beta^2} e^{-\beta(r_c - d/2)} \right) \right. \\ \left. + \frac{(z_0 + d/2)^2 + (d/2)^2 - dr_c}{2} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \right) - (z_0 + d/2) \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2} \right) + \frac{1}{\alpha^3} + \frac{1}{\beta^3} \right]$$

pour $-d/2 - r_c \leq z_0 \leq -d/2 + r_c$

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une première étape dans la description théorique de l'interface entre un métal noble et une solution électrolytique. Le choix du métal noble comme électrode provient du fait que l'on possède aujourd'hui un nombre important de résultats expérimentaux, en particulier pour l'interface Argent-solution aqueuse, avec des électrodes dont l'état cristallographique de la surface est parfaitement défini.

D'un point de vue théorique, nous sommes confrontés à des métaux qui ont une structure électronique bien plus complexe que celle du Mercure ou du Gallium, qui ont été étudiés dans les travaux les plus récents sur l'électrode idéalement polarisée.

En ce qui concerne le côté solution de l'interface, nous avons écarté de notre étude le cas important des solutions aqueuses qui présentent d'importantes difficultés sur le plan théorique, même en phase homogène, en raison des corrélations d'orientation dues à la liaison hydrogène.

L'étude de l'interface peut être séparée en plusieurs étapes. Une première étape nécessaire, qui est l'objet de ce travail, comprend la description des deux parties de l'interface prises séparément; c'est à dire d'une part l'interface métal-vide et d'autre part la solution face à une paroi impénétrable. L'étape suivante, qui n'est pas abordée ici, serait de décrire le couplage entre les deux parties de l'interface.

Le solvant est modélisé par un fluide de sphères dures portant un dipôle ponctuel. On peut penser qu'un tel modèle est raisonnable pour décrire un solvant aprotique comme le THF, le DMF ou l'acétone.

Nous avons déterminé la structure du solvant en utilisant plusieurs approximations issues d'un développement diagrammatique: certaines sont des extensions de celles utilisées pour les liquides homogènes, les autres étant plus spécifiques de la surface. Nous avons considéré le cas où les molécules de

solvant interagissent avec la paroi par l'intermédiaire d'un potentiel d'adsorption qui tend à les orienter selon la normale à la surface, le dipôle pointant vers la solution. Cette interaction conduit à une chute de potentiel qui dépend de l'intensité de l'interaction molécule-paroi. Nous trouvons qu'une interaction de l'ordre de $1kT$ est suffisante pour créer une chute de potentiel de l'ordre de 0,5 V, ce qui est l'ordre de grandeur généralement admis par les électrochimistes.

Les différentes approximations que nous avons considérées conduisent à des résultats assez différents quant à la structure du fluide dans l'interface. Toutefois, si l'on écarte l'approximation MSA qui se révèle qualitativement incorrecte, la valeur de la chute de potentiel est pratiquement insensible aux détails de la structure.

Notre modèle diffère des modèles classiques sur trois points: l'orientation des molécules dans l'interface n'est pas distribuée de manière discrète ni limitée à une seule couche, et d'autre part nous tenons compte des corrélations entre toutes les molécules. Les résultats que nous obtenons pour la chute de potentiel, montrent toutefois que ces corrélations peuvent être représentées par une constante diélectrique locale de l'ordre de 5 à 6, valeurs généralement utilisées par les électrochimistes sans de réelles justifications à l'échelle microscopique.

Tout en nous limitant au cas d'une solution infiniment diluée, nous avons examiné l'effet de la solvatation sur la distribution des ions. Nous trouvons que la prise en compte de l'interaction électrostatique ion-dipôle a un effet considérable: lorsque les ions ont un diamètre inférieur à deux fois celui des molécules, la couche de solvatation subsiste en surface et les ions sont alors exclus de la première couche moléculaire adjacente à la paroi. Nous retrouvons ainsi, à partir d'un modèle microscopique une image de l'interface en accord avec l'hypothèse de Grahame couramment utilisée par les électrochimistes et selon laquelle, au point de charge nulle, la première couche adjacente à l'électrode ne contient que des molécules de solvant.

Bien que dans ce travail nous n'ayons pas considéré le cas des concentrations finies en ions, une telle étude paraît tout à fait réalisable à l'aide des méthodes diagrammatiques que nous avons utilisées. De même la

réponse de la solution à une charge sur l'électrode peut être étudiée facilement, du moins si l'on se limite au voisinage immédiat du point de charge nulle.

En ce qui concerne l'interface métal-vide, notre objectif était d'introduire un modèle simple, analogue aux modèles apparentés au jellium pour les métaux simples, mais permettant d'inclure les particularités des métaux nobles: bande d et hybridation s-d. Le traitement de la bande d reste approximatif mais nous pensons néanmoins que nos résultats sont raisonnables; en particulier nous obtenons pour le travail de sortie du Cuivre et de l'Argent un accord d'environ 10% avec l'expérience. Cependant, nous devons remarquer qu'une description plus fine est nécessaire pour prédire la variation du travail de sortie avec l'orientation cristallographique de la surface.

Nous avons déterminé la réponse du métal à une charge extérieure, ce qui permet de calculer une capacité propre au métal. Nos résultats suggèrent que d'une part cette capacité n'est pas très sensible à la présence de la bande d et que d'autre part elle constitue certainement une contribution importante à la capacité totale de l'interface. Notons que nous obtenons pour cette capacité une valeur proche de celles obtenues pour les métaux simples.

L'étape qui reste à franchir pour aboutir à une description complète de l'interface consiste à considérer le couplage entre le métal et la solution. Plusieurs modes de couplage entre le gaz d'électrons et les molécules de la solution ont été décrits dans des travaux récents menés au sein du laboratoire. Un problème important à traiter est le calcul de la distance minimum d'approche entre les molécules de la solution et le métal; cette distance est d'une grande importance, en particulier dans le calcul de la capacité totale de l'interface. Compte tenu des résultats existant déjà dans la littérature concernant les métaux simples et les métaux de transition, un tel calcul semble réalisable pour les métaux nobles dans les années à venir.

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE

1. P. HOHENBERG et W. KOHN,
Phys. Rev. 136B , 864 (1964)
2. W. KOHN et L.J. SHAM,
Phys. Rev. 140A , 1133 (1965)
3. W.A. HARRISON,
"Pseudo-potentials in the theory of metals",
Ed. Benjamin, New York (1966)
4. V. HEINE, M.L. COHEN et D. WEAIRE,
Solid State Physics, 24 (1970),
Ed. Ehrenreich, Seitz et Turnbull
5. R.W. SHAW et N.V. SMITH,
Phys. Rev. 178 , 985 (1969)
6. N.W. ASHCROFT,
Phys. Rev. Lett. 23 , 48 (1966)
7. D. PINES et P. NOZIERES,
"The theory of quantum liquids",
Ed. Benjamin, New York (1966)
8. E.P. WIGNER,
Phys. Rev. 46 , 1002 (1934)
9. P. VASHISTA et K.S. SINGWI,
Phys. Rev. B 6 , 875 (1972)
10. W.A. HARRISON,
Phys. Rev. 181 , 1036 (1969)

11. J.A. MORIARTY,
Phys. Rev. B 5 , 2066 (1972)
12. J.A. MORIARTY,
Phys. Rev. B 6 , 1239 (1972)
13. J.A. MORIARTY,
Phys. Rev. B 10 , 3075 (1974)
14. J.A. MORIARTY,
Phys. Rev. B 16 , 2537 (1977)
15. J.A. MORIARTY,
Phys. Rev. B 26 , 1754 (1982)
16. V.L. MORUZZI, J.F. JANAK et A.R. WILLIAMS,
"Calculated Electronic properties of metals",
Pergamon, New York (1978)
17. V. HEINE,
Phys. Rev. 153 , 673 (1967)
18. W.A. HARRISON,
"Electronic structure and the properties of solids",
ED. Freeman, San Francisco (1980)
19. E. FUSCO,
Thèse, Université de Paris 7 (1983) ;
et
C. REGNAUT, E. FUSCO et J.P. BADIALI,
Phys. Rev. B 31 , 771 (1985)
20. J.M. WILLS et W.A. HARRISON,
Phys. Rev. B 28 , 4363 (1983)
21. J. FRIEDEL,
"The Physics of Metals",
Ed. Ziman, p.341 (1969)

22. G. ALLAN,
Thèse, Ann. Phys., t.5, p.169-202 (1970)
23. G. ALLAN,
Handbook of Surfaces and Interfaces, Ed. Dobrynski (1978)
24. W.A. HARRISON et S. FROYEN,
Phys. Rev. B 21 , 3214 (1980)
25. O.K. ANDERSEN et O. JEPSEN,
Physica 91B , 317 (1977)
26. W.A. HARRISON et J.M. WILLS,
Phys. Rev. B 2 , 5007 (1982)
27. Y. WASEDA,
"The structure of non cristalline Materials",
Ed. Mc Graw Hill, New York (1980)
28. O.J. ERDER, E. ERDPRESSER, B. KUNSH, H. STILLER et M. SUDA,
J. Phys. F 10 , 183 (1980)
29. C. REGNAUT,
Thèse, Université de Paris 6 (1981)
30. R.E. JACOBS et H.C. ANDERSEN,
J. Chem. Phys. 10 , 73 (1975)
31. J.G. GAY, J.R. SMITH et F.J. ARLINGHAUSS,
Phys. Rev. Lett. 38 , 561 (1977)
32. F.J. ARLINGHAUSS, J.G. GAY et J.R. SMITH,
Phys. Rev. B 23 , 5152 (1981)
33. J.R. SMITH,
Phys. Rev. 181 , 522 (1969)

34. C.Q. MA et V. SAHNI,
Phys. Rev. B 16 , 4249 (1977)
35. A. KIEJNA,
Phys. Stat. Sol. (b) 105 , 147 (1981)
36. K.F. WOJCIECHOWSKI et M. SOBANSKA-NOWOTNIK,
Phys. Rev. B 28 , 1105 (1983)
37. A. KIEJNA,
J. Phys. C, Solid State Phys. 15 , 4717 (1982)
38. A. KIEJNA et K.F. WOJCIECHOWSKI,
J. Phys. C, Solid State Phys. 16 , 6883 (1983)
39. J.P. BADIALI, M.L. ROSINBERG, et J. GOODISMAN,
J. Electroanal. 130 , 31 (1981)
40. W. SCHMICKLER et D. HENDERSON,
Phys. Rev. B 30 , 3081 (1984)
41. J.E. INGESFIELD,
Rep. Prog. Phys. 45 , 224 (1982)
42. N.D. LANG et W. KOHN,
Phys. Rev. B 1 , 4555 (1970)
43. N.D. LANG et W. KOHN,
Phys. Rev. B 3 , 1215 (1971)
44. J.F. JANAK,
Phys. Rev. B 18 , 7165 (1978)
45. W.A. HARRISON,
"Solid State Theory",
Ed. Mc Graw Hill (1970)

46. R. MONNIER, J.P. PERDEW, D.C. LANGRETH et J.W. WILKINS,
Phys. Rev. B 18 , 656 (1978)
47. R. MONNIER et J.P. PERDEW,
Phys. Rev. B 17 , 2595 (1978)
48. V. SAHNI et J. GRUENEBAUM,
Phys. Rev. B 19 , 1840 (1979)
49. K.P. BOHNEN et S.C. YING,
Phys. Rev. B 22 , 1806 (1980)
50. N.D. LANG,
Solid State Physics 28 , 225 (1973)
51. F. GARCIA-MOLINER et F. FLORES,
"Introduction to the theory of solid surfaces",
Cambridge University Press (1979)
52. N.D. LANG et W. KOHN,
Phys. Rev. B 7 , 3541 (1973)
53. M.L. ROSINBERG,
Thèse, Université de Paris 6 (1983)
54. P. GIES et R.R. GERHARDTS,
Phys. Rev. B 31 , 6843 (1985)
55. V. SAHNI, J.P. PERDEW et J. GRUENEBAUM,
Phys. Rev. B 23 , 6512 (1981)
56. D.C. LANGRETH et J.P. PERDEW,
Phys. Rev. B 15 , 2884 (1977)
57. G. VALETTE,
Thèse, Université de Paris 6 (1977)

58. A.R. MIEDEMA,
Z. Metallkde 69 , 287 (1978)
59. G. VALETTE,
J. Electroanal. 178 , 179 (1984)
60. L. PERALTA, E. MARGOT, Y. BERTHIER et J. OUDAR,
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 3 , 151 (1978)
61. R.N. BARNETT, U. LANDMAN et C.L. CLEVELAND,
Phys. Rev. B 28 , 1685 (1983)
62. K.P. BOHNEN,
Surface Science 147 , 304 (1984)
63. Y. KUK et L.C. FELDMAN,
Phys. Rev. B 30 , 5811 (1984)