



HAL
open science

Détermination des structures cristallines des phases γ et β du gallium et essai d'interprétation à 0K du polymorphisme de ce métal

Michel Dupont

► To cite this version:

Michel Dupont. Détermination des structures cristallines des phases γ et β du gallium et essai d'interprétation à 0K du polymorphisme de ce métal. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1976. Français. NNT: . tel-04679102

HAL Id: tel-04679102

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04679102>

Submitted on 27 Aug 2024

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

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



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

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES
présentée
à l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
- Paris VI -

par

Michel DUPONT

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la Thèse :

*Détermination des structures cristallines
des phases γ et δ du gallium et essai
d'interprétation à OK du polymorphisme
de ce métal.*

Soutenue le 13 décembre 1976 devant la Commission d'Examen

Composée de	MM. H. CURIEN	Président
	R. PICK	Examineur
	I. EPELBOIN	"
	L. LAFOURCADE	"
	J.R.D. COPLEY	"
	A. DEFRAIN	"
	J.P. BADIALI	"

Je remercie Monsieur I. EPELBOIN, Directeur de Recherche au C.N.R.S. de m'avoir accueilli dans son Groupe. Il m'a proposé ce sujet, a suivi l'évolution de mon travail et en a fixé les limites. J'ai souhaité que ce mémoire soit l'expression concrète de la profonde gratitude que je lui porte.

J'adresse aussi toute ma gratitude à Monsieur le Professeur H. CURIEN. J'ai eu le privilège de bénéficier de son enseignement et de son expérience de cristallographe. Je lui dois de plus des améliorations apportées à ce texte et le remercie très vivement d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur R. PICK de m'avoir fait de fructueuses remarques sur l'application au gallium de la théorie des pseudo-potentiels. Je lui sais gré, ainsi qu'à Monsieur le Professeur L. LAFOURCADE, d'avoir accepté d'être rapporteurs.

Que Monsieur le Professeur A. DEFRAIN, Messieurs L. BOSIO et J.P. BADIALI, Maîtres de Recherche soient assurés de ma très grande reconnaissance. Ils m'ont donné chacun dans sa compétence une aide très efficace qui a permis à ce travail d'aboutir. Je ne saurais assez les remercier de m'avoir guidé à tous les stades de mes recherches.

Je tiens à remercier Monsieur P. LARUELLE, Professeur à la Faculté de Pharmacie qui, dès l'époque où j'étais Assistant de Physique dans son service, m'a initié à l'utilisation des programmes de calcul appliqués à la cristallographie.

Je remercie également Monsieur A. RIMSKY, Maître de Recherche, mon parrain au C.N.R.S., pour sa constante disponibilité et ses précieux conseils.

Ce travail doit beaucoup à C. REGNAUT, Maître-Assistant, que j'ai souvent mis à contribution. Qu'il me soit permis de lui témoigner ici mon amitié.

Je ne saurais omettre ceux avec qui j'ai eu à travailler dans divers domaines : Madame J. BRUNEAUX, Maître-Assistante, Monsieur A. BIZID, Assistant à l'E.N.S. de Tunis.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel technique qui a toujours su répondre à mes demandes, notamment Messieurs R. VAESKEN et G. FOLCHER, ainsi que Mesdemoiselles C. CHAPUIS et D. POIROT qui ont participé avec Monsieur S. MAURO à la réalisation pratique de ce manuscrit.

PLAN DE LA THESE

<i>INTRODUCTION</i>	1
Premier chapitre : <i>préparation des deux formes métastables du gallium Gaγ et Gaδ, et détermination de leurs structures cristallines</i>	3
1 - <i>Identification de Gaγ et Gaδ par diffraction des rayons X</i>	5
1 - 1 <i>Préparation des échantillons - Dispositif expérimental</i>	5
1 - 2 <i>Réalisation d'une expérience</i>	6
2 - <i>Etude des monocristaux de Gaγ et Gaδ</i>	7
2 - 1 <i>Appareillage</i>	7
2 - 2 <i>Méthode de dépouillement</i>	7
2 - 3 <i>Réalisation d'une expérience</i>	9
2 - 4 <i>Affinement des paramètres cristallins</i>	10
3 - <i>Détermination des structures</i>	13
3 - 1 <i>Mesure des intensités - corrections</i>	13
3 - 2 <i>Détermination de la structure de Gaγ</i>	13
3 - 3 <i>Description de la structure de Gaγ</i>	16
3 - 4 <i>Détermination de la structure de Gaδ</i>	17
3 - 5 <i>Description de la structure de Gaδ</i>	19
Deuxième chapitre : <i>Rappel des propriétés structurales et thermodynamiques</i>	22
1 - <i>Diagramme d'état</i>	22
2 - <i>Description des autres structures cristallines connues et structure du liquide</i>	23
2 - 1 <i>Gaα</i>	23
2 - 2 <i>Gaβ</i>	24
2 - 3 <i>GaII</i>	24
2 - 4 <i>Ga liquide</i>	24
3 - <i>Enthalpie libre à 0K</i>	25

Troisième chapitre : <i>expression de l'énergie interne d'un métal</i>	28
1 - <i>Décomposition de l'énergie interne d'un métal</i>	28
2 - <i>Introduction du pseudo-potentiel dans la contribution des électrons de conduction</i>	29
3 - <i>Principales relations issues de l'utilisation du pseudo-potentiel</i>	31
4 - <i>Expression de l'énergie totale</i>	33
4 - 1 <i>Energie $U(\Omega)$ indépendante de la structure</i>	34
4 - 2 <i>Energie électrostatique U_E</i>	35
4 - 3 <i>Energie de vibration E_v</i>	35
4 - 4 <i>Energie de structure de bande U_{BS}</i>	35
4 - 5 <i>Modèles "locaux" de pseudo-potentiels</i>	36
Quatrième chapitre : <i>méthode d'ajustement d'un modèle de pseudo-potentiel local aux données expérimentales</i>	39
1 - <i>Valence et masses effectives - forme approchée de la fonction caractéristique de structure de bande</i>	40
2 - <i>Expression approchée de $U_0(\Omega)$</i>	43
Cinquième chapitre : <i>Calcul à OK de l'énergie interne des différentes phases cristallines du gallium</i>	46
1 - <i>Energie électrostatique - énergie de vibration</i>	47
2 - <i>Utilisation du modèle d'ASHCROFT</i>	50
2 - 1 <i>Modèle local d'ASHCROFT</i>	50
2 - 2 <i>Ajustement de $U_0(\Omega)$</i>	51
3 - <i>Corrections de masses et valence effectives - Propriétés de G_{α} et G_{β}</i>	53
4 - <i>Propriétés de G_{γ} et G_{δ}</i>	57
5 - <i>Stabilité et changements de phase</i>	63
6 - <i>Potentiel effectif - relation avec le liquide</i>	65
CONCLUSION	73

INTRODUCTION

Le gallium présente un polymorphisme à la pression atmosphérique et sous pression. On connaît au moins trois variétés métastables à la pression atmosphérique β , γ et δ qui apparaissent par cristallisation du liquide en surfusion. Pour tenter d'interpréter ce polymorphisme nous avons d'abord déterminé les structures cristallines de γ et δ , celles de β et de la forme stable α étant connues.

Nous utilisons ensuite la théorie du pseudo-potentiel qui permet de calculer l'énergie interne d'un métal avec laquelle on peut déterminer les propriétés thermodynamiques des diverses variétés du gallium. En les comparant, leur stabilité relative ainsi que les transformations entre ces phases peuvent être établies.

Un premier chapitre sera consacré à la détermination des structures des deux phases métastables γ et δ qui apparaissent de façon aléatoire par cristallisation de très petits échantillons en surfusion et peuvent se transformer irréversiblement en β ou α . Il a donc été nécessaire d'installer avec un système de refroidissement, un dispositif d'analyse thermique différentielle pour contrôler, dans les chambres de diffraction, la nature des échantillons. On précisera les conditions d'obtention de ces deux variétés γ et δ ainsi que la méthode utilisée pour l'exploitation des données de diffraction de rayons X sur des monocristaux non orientés.

On rappelle ensuite (chapitre II) pour les 5 variétés α , β , γ , δ et la forme II stable à haute pression, les propriétés structurales et thermodynamiques connues et susceptibles d'être décrites à partir de l'énergie interne. En particulier des grandeurs telles que : volume d'équilibre, pression de transition, compressibilité isotherme, différences d'enthalpies libres ont des expressions simples lorsqu'on connaît les variations de l'énergie interne à OK en fonction du volume.

Les chapitres suivants sont consacrés au calcul de cette énergie. On résume d'abord les principes généraux du calcul (chapitre III) dans le cadre de la théorie du pseudo-potentiel. L'expression de l'énergie interne est simplifiée lorsqu'on suppose que le pseudo-potentiel électronique n'est fonction que de la distance à l'origine de l'ion. Il faut apporter des corrections à cette fonction à cause du caractère opérationnel du pseudo-potentiel (chapitre IV). Nous verrons alors qu'il sera possible de décrire l'ensemble des données connues sur le polymorphisme du gallium (chapitre V).

CHAPITRE I

PREPARATION DES DEUX FORMES METASTABLES DU GALLIUM : *Ga γ et Ga δ , ET DETERMINATION DE LEURS STRUCTURES CRISTALLINES*

Lorsqu'on refroidit des masses de quelques milligrammes de gallium liquide, celui-ci peut être maintenu en surfusion jusqu'à 150 K environ alors que la température de fusion du gallium stable Ga α (ou GaI) est de 302,94 K. Dans ces conditions, par rupture de la surfusion, il peut apparaître des formes cristallines métastables distinctes de la forme stable : Ga β | 1 |, Ga γ | 2 |, Ga δ | 3 | et Ga ϵ | 4 |.

L'existence de ces phases a été confirmée par des études sous pression | 4 | et des mesures de capacités calorifiques qui ont permis le calcul des enthalpies libres. Les stabilités relatives déduites de ces calculs montrent que les transitions Ga γ \rightarrow Ga ϵ \rightarrow Ga δ \rightarrow Ga β \rightarrow Ga α se produisent irréversiblement | 5 |. Sur le tableau I sont résumées les principales caractéristiques de ces phases.

Aucune des ces phases n'appartient à un système cristallin simple comme la plupart des métaux. La structure de Ga α est décrite à partir d'une maille orthorhombique contenant 8 atomes | 6 |, celle de Ga β dans une maille monoclinique contenant 4 atomes | 7 |.

Nous avons entrepris l'étude des structures des formes γ et δ . La très faible probabilité d'apparition de Ga ϵ et les transitions $\epsilon \rightarrow \beta$ très fréquentes nous ont contraints à renoncer à l'étude de cette variété.

	Tf	Lf	d	$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{P=0}$
	K	Cal / mole	g / cm ³	K / kbar
Ga α	302,9	1335	5,90	- 2,00
Ga β	256,8	635	6,23	1,55
Ga δ	253,8	618	6,22	1,28
Ga ϵ	244,6	603	—	1,55
Ga γ	237,6	583	6,20	0,92

TABLEAU I-1

Tf : Température de fusion

Lf : Chaleur de fusion

d : Masse volumique

$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{P=0}$: Pente à l'origine de la courbe de fusion

Dans une première partie est décrit l'appareillage utilisé pour réaliser à basse température des diagrammes de poudre confirmant l'existence des phases et permettant de les identifier.

Un second paragraphe sera consacré à l'étude de monocristaux. Les contingences de notre appareillage ne permettant pas de les orienter, des améliorations sont apportées à la méthode originale de dépouillement proposée par GUINIER et REGOURD [8] pour reconstituer le réseau réciproque. Les paramètres cristallins sont ensuite affinés grâce à des diffractogrammes.

La détermination et la description des structures feront l'objet de la troisième partie.

1 - IDENTIFICATION DE GaY et Ga δ PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

1 - 1 Préparation des échantillons - Dispositif expérimental

Pour réaliser des diagrammes de poudre, nous utilisons une dispersion de gouttelettes de 1 à 10 μm de diamètre. Une fabrication résulte de l'agitation par ultra-sons d'une masse de quelques grammes de gallium liquide dans un agent émulsifiant constitué par une solution saturée d'oléate de sodium dans l'alcool éthylique. Des analyses spectrographiques ont révélé que la pureté de l'échantillon (99,9999%) restait inaltérée par ce traitement.

Les gouttelettes étant isolées les unes des autres, au cours du refroidissement, le processus de nucléation est indépendant pour chaque goutte. Il s'ensuit que l'ensemble de la préparation ne cristallise pas forcément dans une seule et même phase. En outre, les mesures thermiques différentielles (A.T.D.) faites sur un très grand nombre d'échantillons montrent que la cristallisation des phases métastables se produit de façon aléatoire. Malgré de très nombreux essais, il n'a pas été possible de discerner, au moment de la fabrication des gouttelettes, quels paramètres favorisent l'apparition d'une phase donnée. On a seulement pu constater que si la cristallisation se produit à des températures inférieures à 163 K, c'est la phase β qui apparaît préférentiellement | 2 |. Au contraire lorsque la solidification a lieu entre 200 K et 163 K, les phases γ et δ apparaissent le plus souvent.

Des transitions irréversibles aléatoires peuvent se produire spontanément, au cours du refroidissement, de l'échauffement ou lors du maintien de l'échantillon à température constante. Puisque l'obtention de diagrammes de Debye-Scherrer exige la conservation de la phase que l'on étudie pendant le temps nécessaire à l'enregistrement des clichés, la réalisation de tels diagrammes est rendue particulièrement délicate à cause de ces transitions non contrôlables. La nature de la phase qui a subsisté dans l'échantillon irradié est donc vérifiée, après la pose, par mesure thermique à l'aide d'un thermocouple différentiel placé sur la tête goniométrique (Fig. I1a).

Dans la chambre de Debye-Scherrer utilisée, le refroidissement est assuré par un jet d'azote gazeux produit par évaporation d'azote liquide. Le débit et la température du jet étant réglables, on peut atteindre des températures s'échelonnant entre 123 K et 323 K (Fig. I1b).

1 - 2 Réalisation d'une expérience

On place sur la tête goniométrique une population de gouttelettes disposée dans un verre de Lindemann de 0,5 mm de diamètre. Une des soudures du thermocouple différentiel est immergée dans l'échantillon (Fig. I-1 a). Après les réglages, on refroidit la chambre jusqu'à l'obtention d'un signal exothermique, indiquant la solidification, à une température voisine de 200 K.

On stabilise la température vers 220 K, pendant l'irradiation pour enregistrer un diagramme de Gay.

L'enregistrement d'un cliché de $Ga\beta$ s'effectue vers 250 K.

Avec un tube générateur de rayons X alimenté sous 40 kV et 5 mA et en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, un temps de pose de l'ordre de 2 heures est nécessaire. Le cliché n'est développé qu'après avoir réalisé un thermogramme de contrôle montrant que la phase étudiée est restée prépondérante. Sur la figure I-2, sont reproduits quelques exemples de clichés ainsi que l'allure des thermogrammes correspondants. Les quantités relatives des diverses phases cristallines sont données par l'estimation des aires de leurs pics de fusion. Malgré la superposition des raies de diffraction de $Ga\beta$, due au fait qu'une partie de la préparation a cristallisé dans cette phase, nous avons pu dresser une liste des distances réticulaires caractérisant les formes γ et δ | 9 |. Cette liste est présentée sur le tableau I-2.

Nous identifions ainsi par diffraction des rayons X les phases γ et δ du gallium décelées initialement par analyse différentielle (A.T.D.). Ces phases métastables ont un grand nombre de raies de diffraction, ce qui montre qu'elles n'appartiennent pas à des systèmes cristallins simples.

La présence des raies de $Ga\beta$ et la superposition aux mêmes angles de plusieurs réflexions (Fig. I-2) rendent très imprécise la mesure des intensités à partir des diagrammes de poudre, aussi avons nous entrepris l'étude de monocristaux.

Ga γ		Ga δ	
d _{hkl}	hkl	d _{hkl}	hkl
2.855	310_240	3.556	210
2.832	040	3.133	221
2.779	330	2.816	1 $\bar{1}$ 2
2.645	400	2.636	1 $\bar{2}$ 1
2.599	002	2.581	311
2.501	241	2.446	310
2.483	112	2.416	213
2.463	420	2.388	2 $\bar{1}$ 2
2.449	331	2.330	322
2.334	202	2.278	2 $\bar{2}$ 0
2.227	421	2.246	320
2.206	222_132	2.172	2 $\bar{2}$ 1
2.144	350	2.119	1 $\bar{3}$ 0_3 $\bar{1}$ 1
2.068	312_061	2.074	331
1.943	511	2.059	332
1.936	441	1.948	3 $\bar{1}$ 2
1.925	261_242	1.926	330_2 $\bar{2}$ 2
1.900	332	1.889	421
1.844	152	1.878	422
1.789	422	1.773	3 $\bar{2}$ 1
1.703	062	1.738	431
1.543	313_532	1.629	430
1.470	333	1.566	424
1.432	462_191	1.539	414
1.372	063	1.519	434
1.340	642	1.468	4 $\bar{2}$ 1
1.310	2100	1.448	404
1.301	712_820	1.367	5 $\bar{1}$ 1
1.291	192	1.346	415
1.251	572_482	1.252	633
1.191	770	1.146	6 $\bar{1}$ 2
1.178	752_334	1.123	604
		1.108	6 $\bar{1}$ 3

TABLEAU I-2

Liste des distances réticulaires de Ga γ et Ga δ .

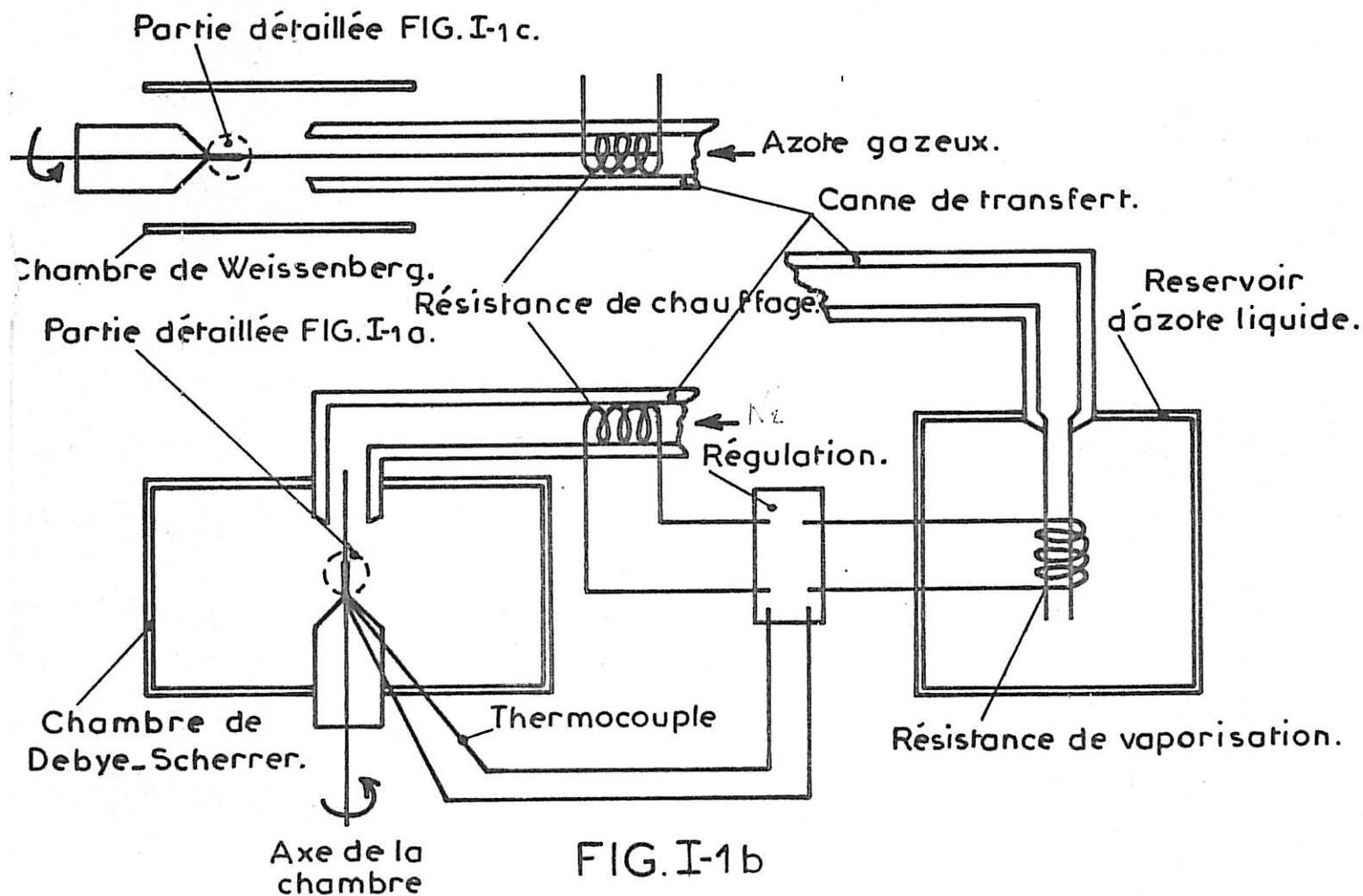
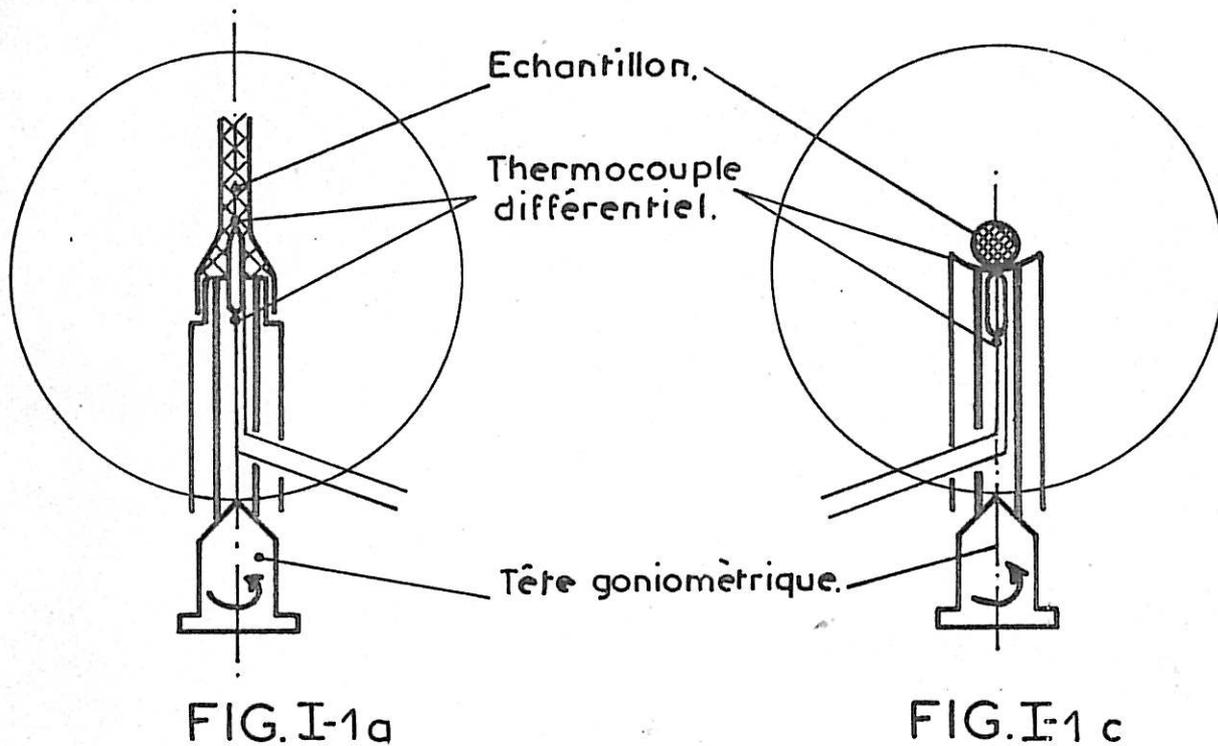


FIG. I-1 - Dispositif de refroidissement et d'A.T.D.

2 - ETUDE DES MONOCRISTAUX DE Ga⁺ et Ga³⁺

2 - 1 Appareillage

Pour l'étude des monocristaux, nous utilisons une chambre de WEISSENBERG sur laquelle un dispositif de refroidissement représenté sur la figure I-1 b a été adapté.

L'échantillon est constitué d'une goutte de quelques centaines de microns de diamètre, protégée par une mince pellicule d'agent émulsifiant.

La température de cristallisation et la nature de la phase solide qui apparaît, ne pouvant être prévues à l'avance, il est nécessaire de suivre le comportement de l'échantillon au cours du refroidissement ou de l'échauffement. Pour ce faire, on place sur la tête goniométrique un thermocouple différentiel conçu de façon à ce qu'il serve de porte-échantillon (Fig. I-1 c).

Lorsque la solidification a lieu, le cristal formé a une orientation quelconque par rapport à l'axe de rotation du cristal. La géométrie du porte-échantillon ne permet pas de l'incliner sans l'irradier, et il n'a donc pas été possible d'orienter le cristal. Dans ces conditions, une méthode de dépouillement due à GUINIER et REGOURD | 8 | et déjà utilisée dans l'étude de Ga⁺ | 7 | a permis de reconstituer le réseau réciproque d'un cristal non orienté à partir des données des diagrammes de cristal tournant et de WEISSENBERG.

2 - 2 Méthode de dépouillement

Sur la figure I-3 a, nous représentons les trajets SI d'un rayon du faisceau direct et SP d'un rayon diffracté.

Sur le film cylindrique, on enregistre une tache P' repérée par ses coordonnées x et y. Des relations simples relient ces coordonnées aux angles α et β que font respectivement SP' et SI avec la projection SH' de SP' sur la strate équatoriale. Lorsqu'on exprime x et y en millimètres, le rayon de la chambre valant par construction $180/2\pi$ millimètres, on trouve :

$$\begin{aligned}\alpha &= \text{tg}^{-1} (0,0349 y) \text{ degrés} \\ \beta &= 2 x \text{ degrés}\end{aligned}$$

.../...

Lorsque le cristal situé en S tourne autour de l'axe SZ', le réseau réciproque tourne autour de l'axe OZ. Connaissant la position P d'un noeud sur la sphère de réflexion il reste à déterminer l'angle γ dont ce noeud a tourné lorsqu'il traverse la sphère, à partir d'une position origine du réseau réciproque. Cet angle pourra être calculé en utilisant le fait que, dans un diagramme de WEISSENBERG, le film est animé d'un mouvement de translation proportionnel à l'angle de rotation du cristal. Dans un tel diagramme une tache P" sera enregistrée sur une même génératrice du film que la tache P'. Les taches P' et P" ont la même abscisse x et des ordonnées respectives y' et y. La distance $d=y'-y$ séparant les deux taches est proportionnelle à l'angle de rotation γ . Dans notre dispositif, le film se déplace de 1 millimètre lorsque le cristal tourne de 2 degrés, on a donc : $\gamma = 2 d$ degrés

Il est pratique de réaliser sur les deux moitiés d'un même film successivement un diagramme de cristal tournant, puis un diagramme de WEISSENBERG (Fig. I-4). Les taches de chaque diagramme associées au même plan réflecteur ont le même numéro d'identification. La position des taches du diagramme de WEISSENBERG est déterminée à partir d'une origine arbitraire I' située sur la même génératrice que l'origine I des coordonnées sur le diagramme de cristal tournant. Il en résulte que la distance d définie précédemment et l'angle γ sont connus à une constante près qui sera la même pour tous les noeuds du réseau.

La méthode graphique suivante permet d'obtenir une projection cotée du réseau réciproque : (Fig. I-3 b)

- 1) on représente chaque noeud P au moment où il traverse la sphère de réflexion de rayon R_S par sa projection H sur le plan équatorial. Cette projection est repérée par ses coordonnées polaires : $SH=R_S \cos\alpha$ et β .
- 2) une rotation d'un angle $-\gamma$ autour de l'origine O du réseau réciproque fait passer du point H au point N, projection sur le plan équatorial du noeud P du réseau réciproque de cote $HP=R_S \sin\alpha$.

On peut exprimer les coordonnées cartésiennes du point P dans le système d'axe OXYZ (Fig I-3 a) :

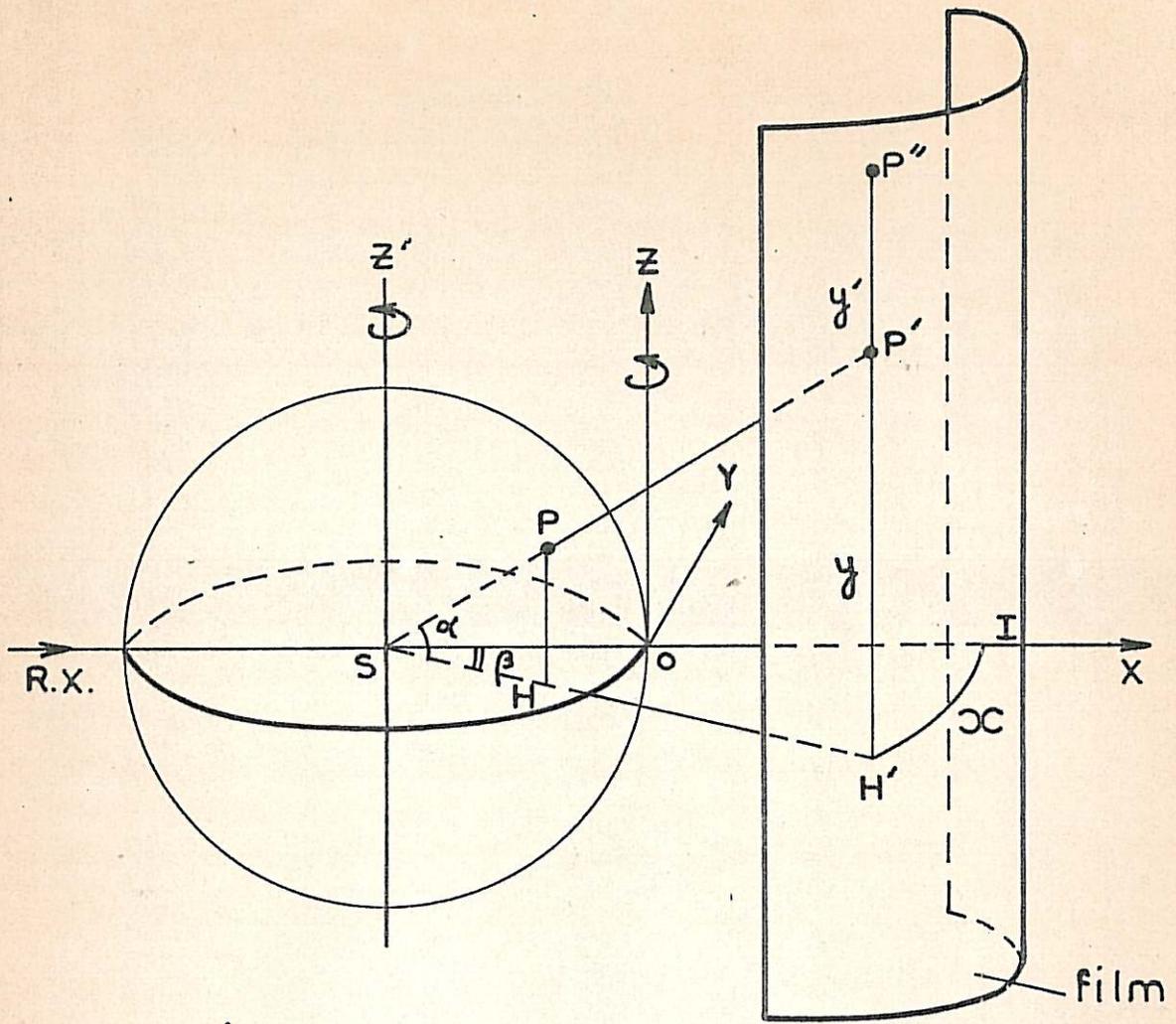
$$\begin{aligned} H_x &= R_S (\cos\alpha \cos\beta - 1) \\ H_y &= R_S \cos\alpha \sin\beta \\ H_z &= R_S \sin\alpha \end{aligned}$$

La rotation d'angle $-\gamma$ autour de OZ se traduit par le produit matriciel

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0 \\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix}$$

où N_x, N_y, N_z sont les coordonnées d'un noeud du réseau réciproque. Les relations précédentes sont explicitées en fonction des paramètres x, y et y' mesurés sur le film. .../...

a,



b,

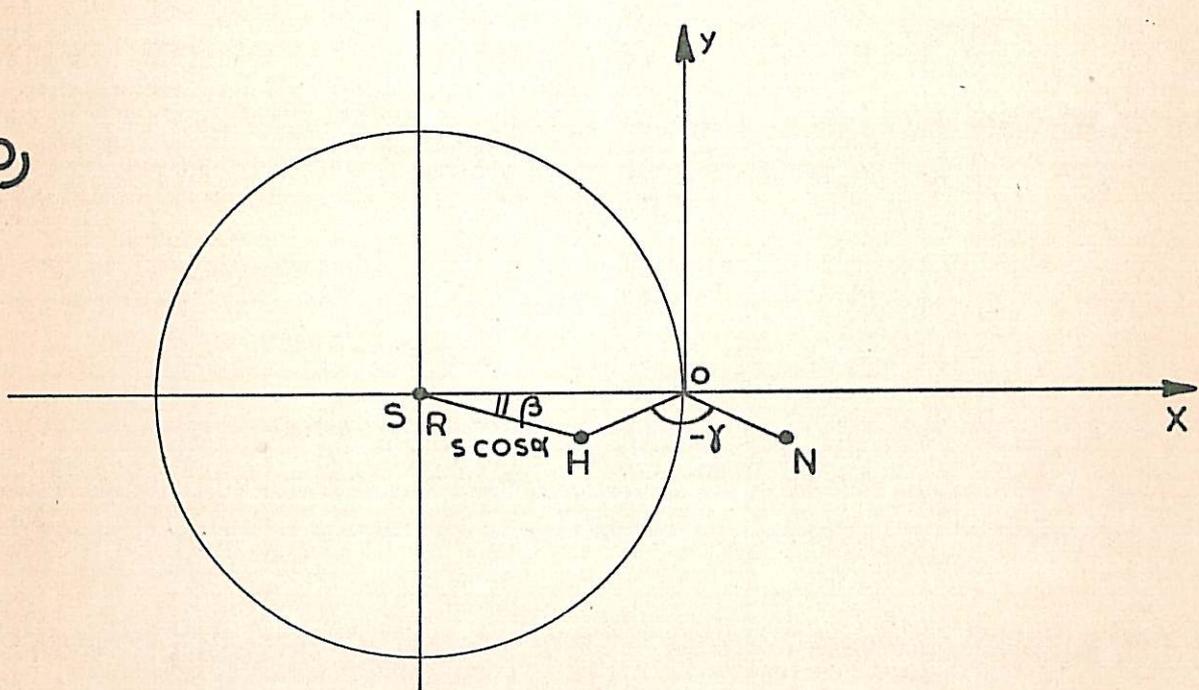


FIG. I- 3

DIAGRAMME DE
WEISSENBERG

DIAGRAMME DE
CRISTAL TOURNANT



FIG. I-4

ENREGISTREMENTS SUCCESSIFS DE DIAGRAMMES DE CRISTAL TOURNANT ET DE WEISSENBERG

Nous avons mis au point un programme de calcul sur ordinateur (annexe 1) qui permet d'exécuter automatiquement sur une table traçante la projection cotée du réseau réciproque sur le plan équatorial de la sphère de réflexion. De plus les distances OP sont calculées dans l'espace réciproque pour chaque réflexion et les distances réticulaires d_{hkl} sont déduites de ces valeurs.

Il reste à déterminer les paramètres et les angles de la maille du réseau réciproque dont on connaît la projection. Pour cela, on cherche à construire, à partir des plus courtes distances entre les noeuds, la maille réciproque qui permet, par translation suivant chacune des trois directions des axes cristallographiques, de rendre compte de tous les noeuds appartenant à la projection. On remarque que la reconstitution du réseau réciproque n'est possible que si le nombre de réflexions est suffisamment grand pour pouvoir mettre en évidence la périodicité du réseau choisi. Il faut d'autre part que le cristal, bien que non orienté, se présente de façon que les noeuds caractérisant des plans réflecteurs différents ne se confondent pas sur la projection puisque la chambre de Weissenberg est ouverte au maximum.

On indexe ensuite à partir de l'origine toutes les réflexions enregistrées. Les formules habituelles de la cristallographie font passer des éléments de la maille réciproque à ceux de la maille directe. Une telle méthode de calcul conduit à une précision médiocre sur les paramètres cristallins. En effet l'indétermination dans la position du "centre de gravité" de certaines taches fait que la mesure des paramètres x, y, z est accompagnée d'une incertitude relative qui peut atteindre 50%

2 - 3 Réalisation d'une expérience

On extrait une goutte que l'on dépose sur le porte-échantillon (fig. I-1c). On laisse évaporer l'alcool pour que l'oléate de sodium séché favorise l'adhérence de la goutte sur son support. La tête goniométrique est ensuite fixée dans la chambre de diffraction. On règle alors la position de la goutte pour que son centre se trouve à la fois sur l'axe de rotation de la tête goniométrique et sur l'axe du faisceau cylindrique de rayons X, sans que le thermocouple soit irradié.

Après avoir placé le porte film et le dispositif de refroidissement, on refroidit la goutte jusqu'à l'obtention du signal exothermique d'A.T.D. qui correspond à la cristallisation. La phase cristalline qui apparaît alors est toujours identifiée par sa température de fusion obtenue par un réchauffement ultérieur de l'échantillon.

Dans ces expériences, les échantillons ont des masses beaucoup plus grandes que celles des gouttelettes utilisées pour les diagrammes de poudre ; on diminue ainsi la probabilité d'apparition des phases solides métastables. Cette probabilité est encore diminuée par les manipulations auxquelles sont soumises les gouttes lors de la préparation d'une expérience, car la pellicule d'oléate de sodium qui les protège est souvent détériorée.

Nous avons cependant pu réaliser une dizaine de clichés de Gay ; la figure I-4 en donne un exemple.

Dans nos conditions expérimentales la cristallisation directe du liquide en Ga δ s'est révélée extrêmement rare ; mais, si on réussit à refroidir à des températures inférieures à 123 K un échantillon ayant cristallisé en Gay sans que la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ se produise, Gay se transforme irréversiblement en Ga δ par réchauffement vers 177 K. L'échantillon peut aussi contenir quelques cristaux et il faut effectuer plusieurs fusions partielles à $T_{\delta} = 253,8$ K suivies de cristallisations pour avoir un monocristal. Nous avons pu seulement enregistrer 2 clichés convenables de Ga δ .

Avec plus de 300 taches de diffraction enregistrées pour chaque phase et les projections cotées résultant de l'utilisation du programme de calcul décrit dans l'annexe 1, les réseaux réciproques de Gay et Ga δ ont été reconstitués.

Gay appartient au système orthorhombique (FigI5) et Ga δ au système rhomboédrique (FigI6). Les moyennes effectuées sur les différentes mesures donnent les paramètres suivants :

$$a = 10,6 \pm 0,2 \text{ \AA} ; b = 13,5 \pm 0,2 \text{ \AA} ; c = 5,2 \pm 0,1 \text{ \AA} \text{ pour Gay}$$

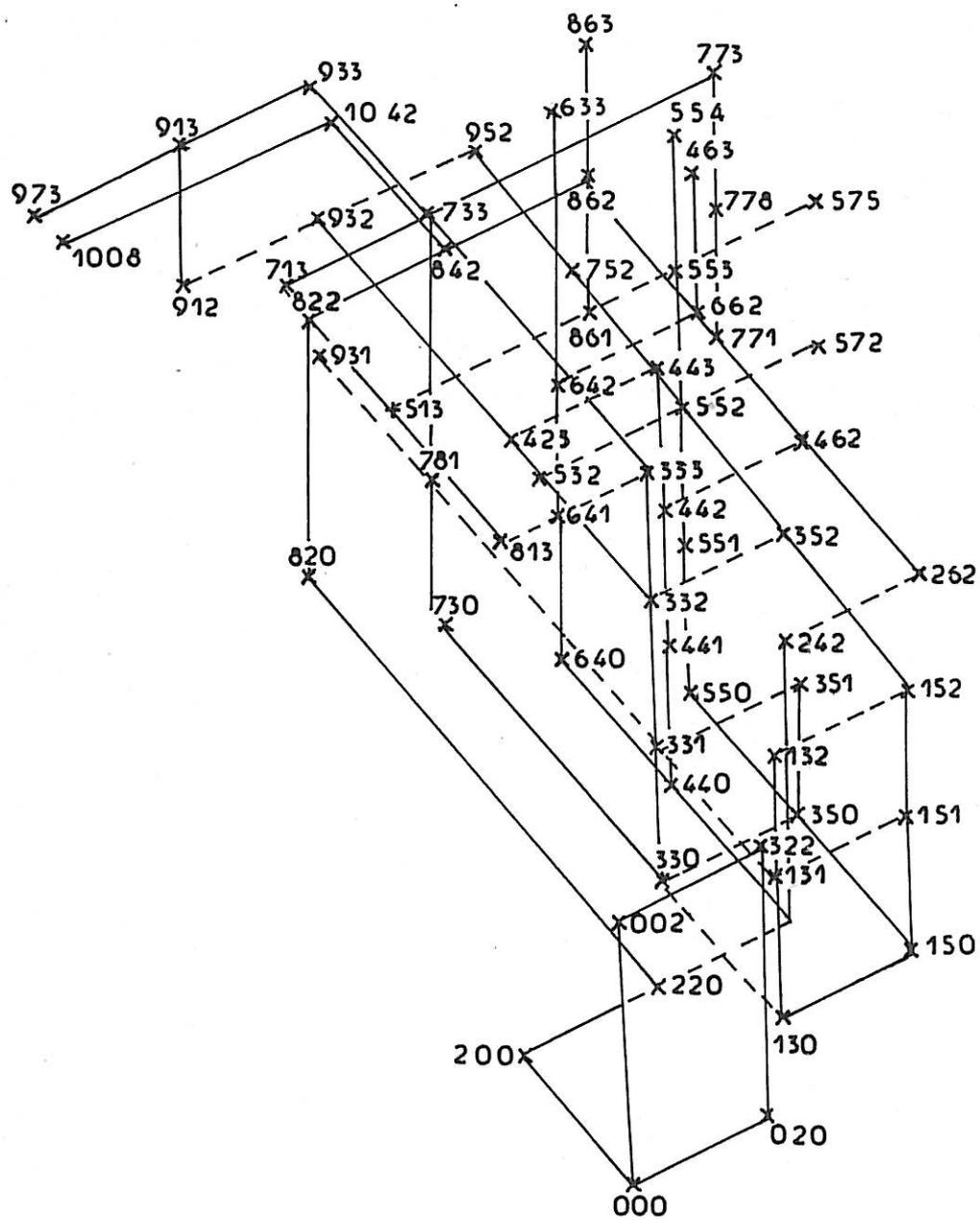
$$a = 7,75 \pm 0,1 \text{ \AA} \text{ et } \alpha = 70 \pm 2^{\circ} \text{ pour Ga}\delta$$

Cette méthode de mesure ne permet d'obtenir ces paramètres qu'avec une précision de l'ordre de 2%

2 - 4 Affinement des paramètres cristallins

L'affinement des paramètres cristallins a été fait en utilisant des diagrammes de poudre réalisés sur un diffractomètre. Il s'agit du diffractomètre θ - θ à l'axe horizontal $|10|$ du laboratoire de Minéralogie - Cristallographie de l'Université Pierre et Marie Curie. Cet appareil convenait particulièrement bien à notre étude car la disposition horizontale du porte-échantillon permettait d'éliminer les réglages préliminaires, et d'utiliser une dispersion de gouttelettes dans un agent émulsifiant.

.../...



RESEAU RECIPROQUE DU GALLIUM γ

FIG. I-5

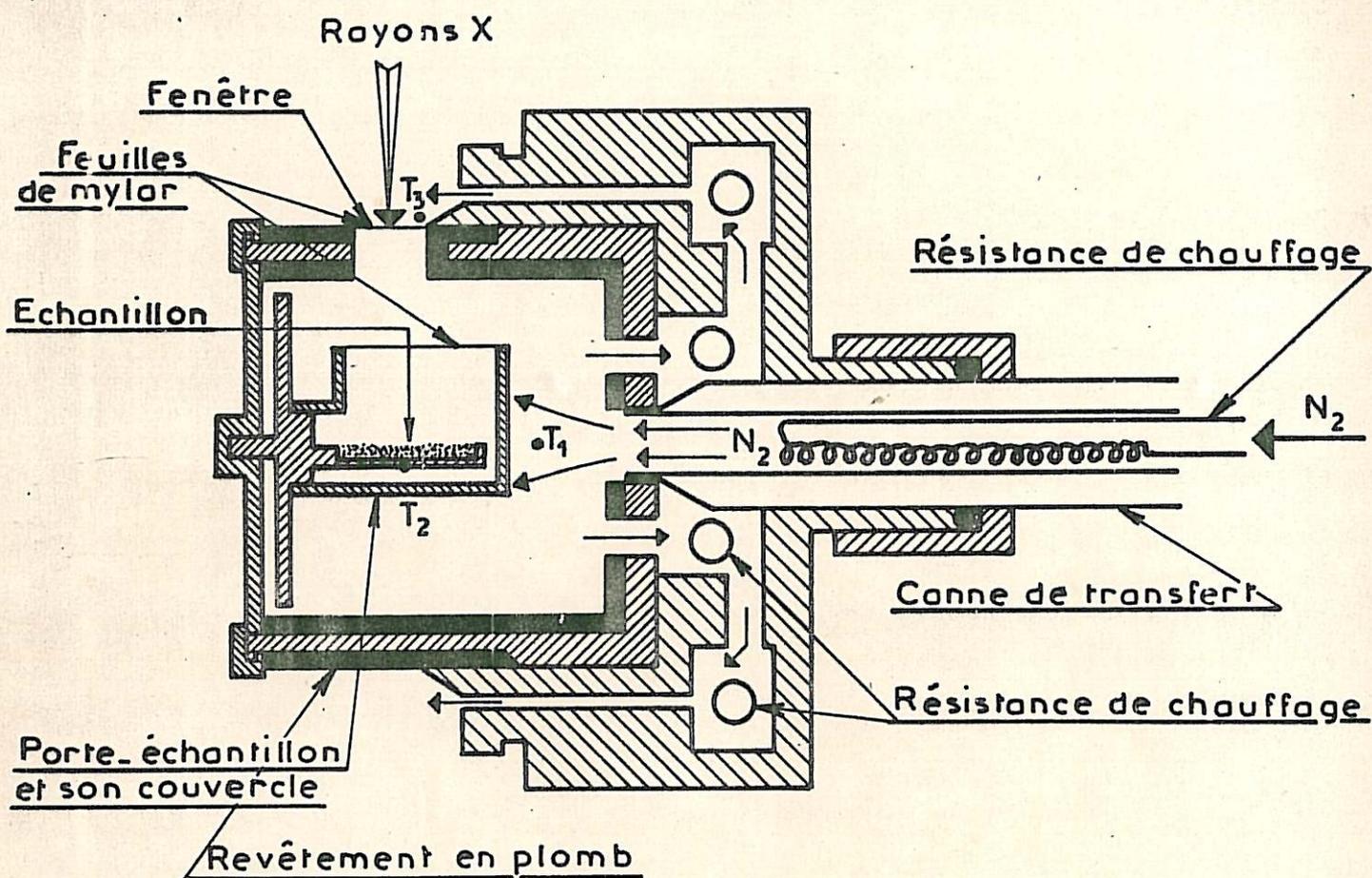


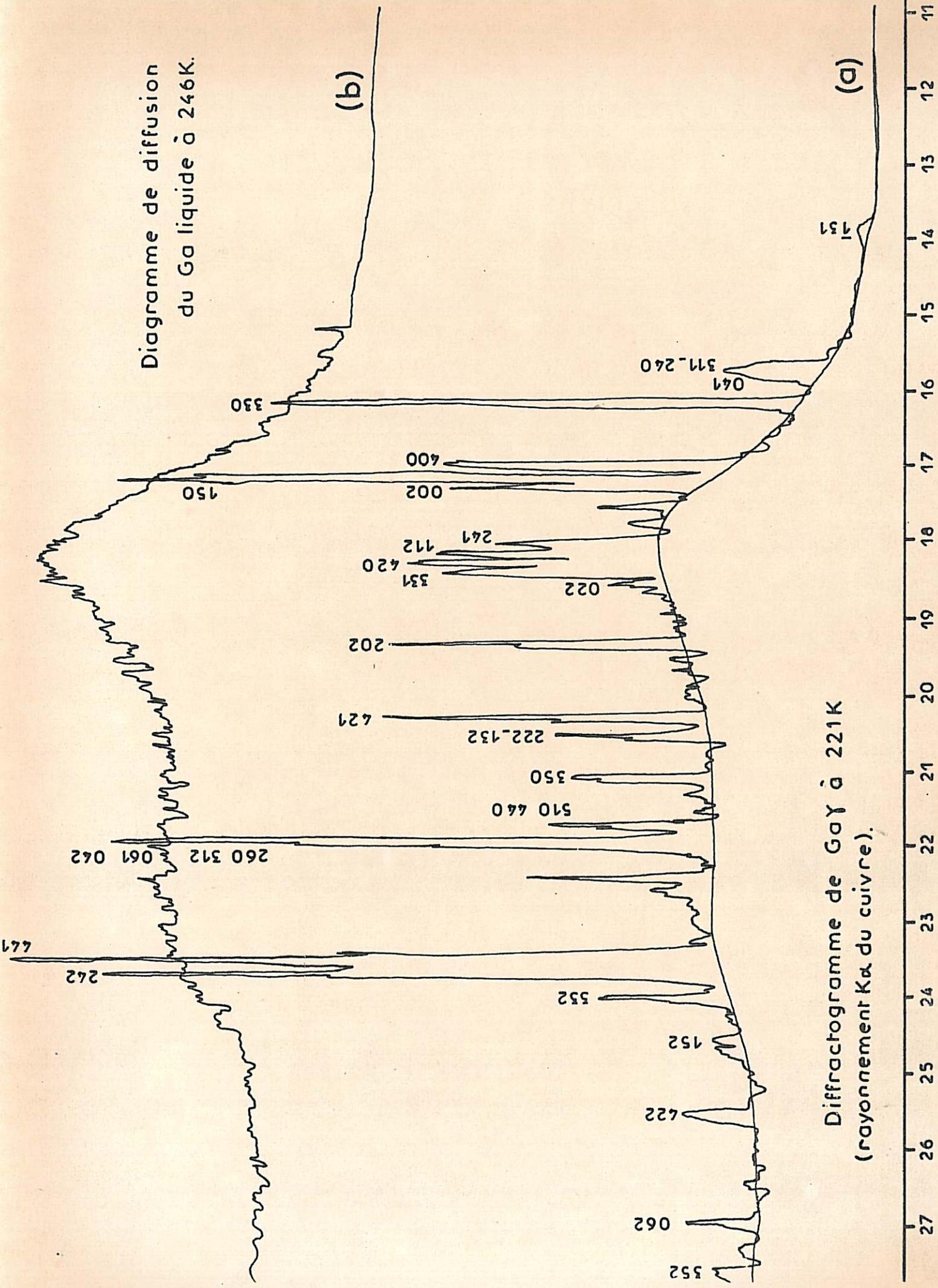
FIG. I-7. Schéma de la chambre "basse température." les flèches indiquent le trajet du courant d'azote gazeux.

T_1 : température du jet gazeux.

T_2 : température de l'échantillon.

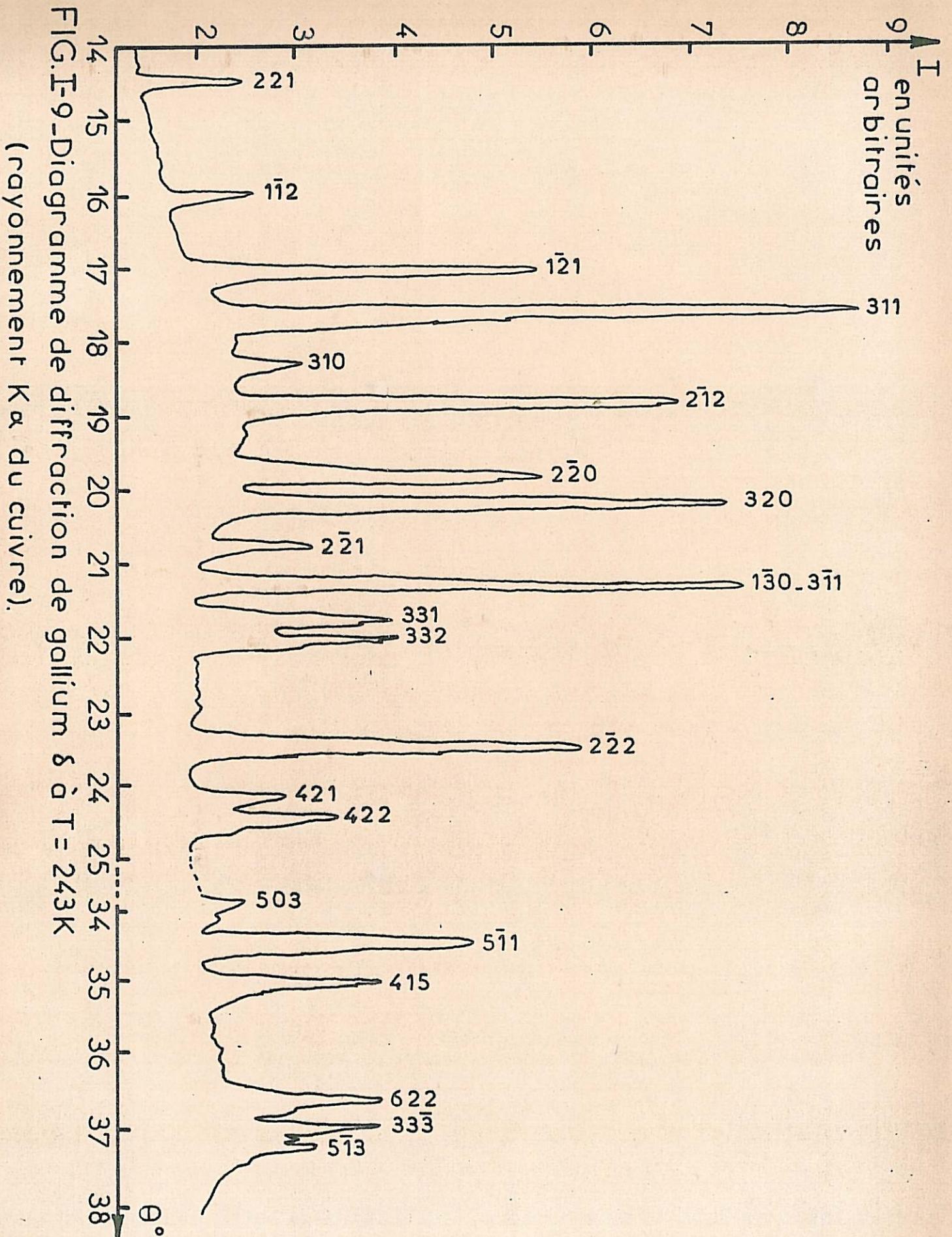
T_3 : température de la fenêtre.

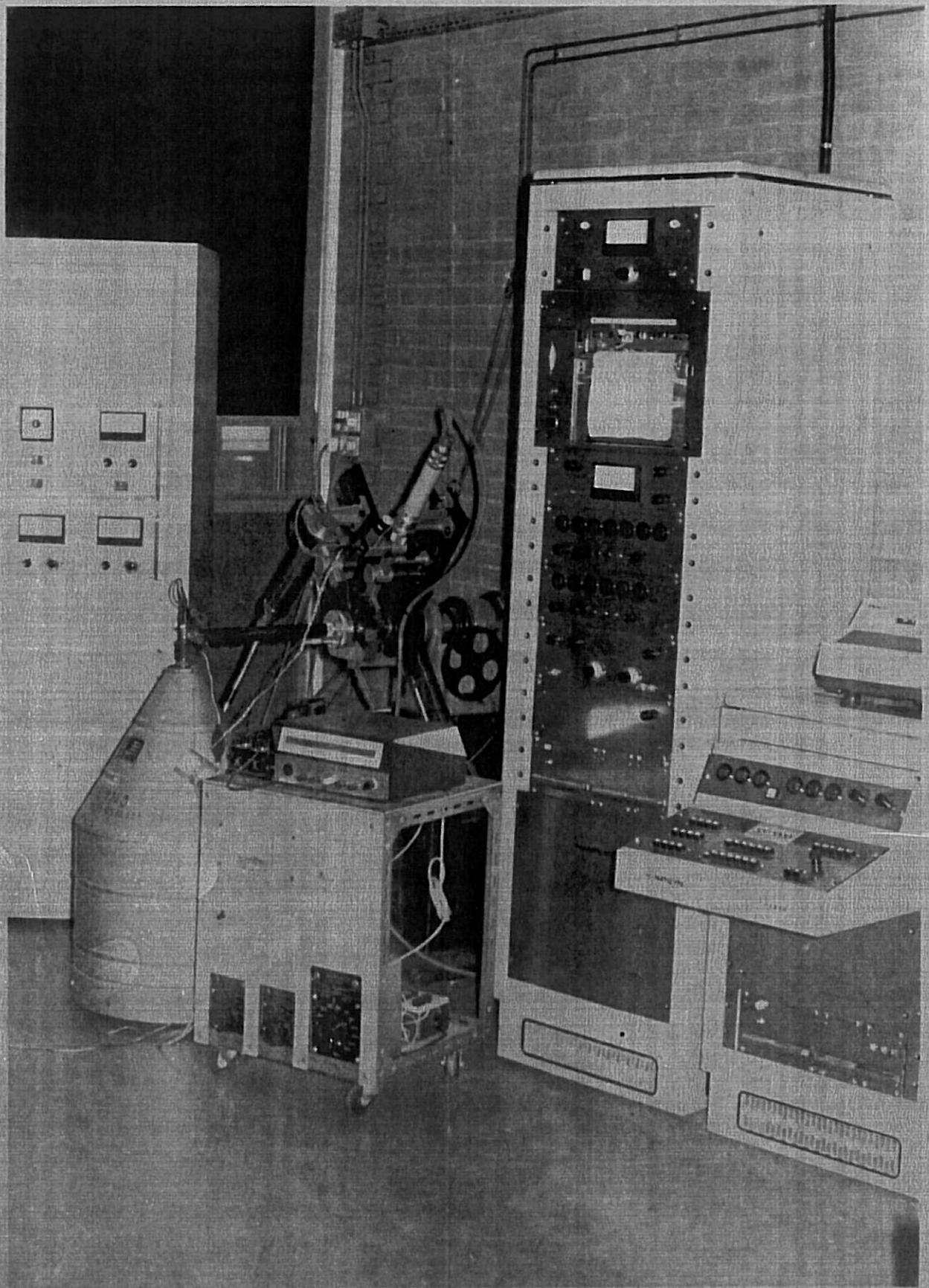
Diagramme de diffusion
du Ga liquide à 246K.



Diffractogramme de Ga à 221K
(rayonnement $K\alpha$ du cuivre).

FIG. I-8





VUE GENERALE DU DIFFRACTOMETRE θ - θ
PLANCHE I-1

Ce diffractomètre a été équipé d'un dispositif de production d'azote gazeux dont le principe est analogue à celui de la figure I-1. Avant d'être évacué, le jet d'azote est réchauffé à la température ambiante dans un passage à chicanes, puis dirigé vers une fenêtre en mylar qui protège l'échantillon du givre (Fig. I-7). La planche I-1 donne une vue générale de l'appareillage.

Nous avons pu suivre l'évolution de l'échantillon en enregistrant des diffractogrammes à différentes températures. Pendant le refroidissement on peut ainsi mettre en évidence l'apparition des premières raies de diffraction ; celles-ci peuvent être identifiées puisqu'on connaît la position des raies caractéristiques de chaque phase (tableau I-2). Lorsque la première phase qui cristallise est Gay ou Gaδ, on continue à refroidir tant que l'intensité des raies qui la caractérisent augmente et qu'aucune autre phase ne cristallise. Nous avons ainsi réalisé des diffractogrammes de ces deux phases. La figure I-8a donne un exemple de diffractogramme de Gay à 221 K. Un autre diffractogramme enregistré à 246 K, après fusion, montre la courbe de diffusion du liquide, et prouve l'absence d'autres phases cristallines dans l'échantillon (Fig. I-8b). L'importance du fond continu de la figure I-8a, comparée à la figure I-8b, montre qu'une grande partie de la préparation est restée liquide. La figure I-9 représente un diffractogramme de Gaδ.

On mesure les angles θ de Bragg, reliés aux distances réticulaires par la relation :

$$\left(\frac{1}{d^2_{hkl}} \right)_{\text{mesuré}} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Par ailleurs les paramètres du réseau réciproque conduisent à :

$$\left(\frac{1}{d^2_{hkl}} \right)_{\text{calculé}} = h^2 a^{\#2} + k^2 b^{\#2} + l^2 c^{\#2} \text{ pour Gay}$$

$$\text{et } \left(\frac{1}{d^2_{hkl}} \right)_{\text{calculé}} = a^{\#2} (h^2 + k^2 + l^2) + 2(hl + lk + hk) \cos \alpha^{\#} \text{ pour Ga}\delta$$

Un programme d'affinement par les moindres carrés permet de minimiser la fonction

$$D = \left(\frac{1}{d^2_{hkl}} \right)_{\text{mesuré}} - \left(\frac{1}{d^2_{hkl}} \right)_{\text{calculé}}$$

Les paramètres géométriques des mailles de Gay et Gaδ sont indiqués dans le tableau I-3 ainsi que les masses volumiques d et le nombre d'atomes par maille N . On a pu alors indexer toutes les distances réticulaires du tableau I-2.

Gay	Gay	Gaδ	Gaδ
$a = 10,583 \pm 0,002 \text{ \AA}$:	$a = 7,529 \pm 0,004 \text{ \AA}$:
$b = 13,523 \pm 0,002 \text{ \AA}$:	" "	:
$c = 5,203 \pm 0,002 \text{ \AA}$:	" "	:
	:	$\alpha = 72^\circ 02' \pm 0,03'$:
$V = 745,3 \text{ \AA}^3$:	$V = 406,0 \text{ \AA}^3$:
$d_{\text{mesure}} = 6,20 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$:	$d = 6,22 \pm 0,30 \text{ g/cm}^3$:
$d_{\text{Rx}} = 6,21 \text{ g/cm}^3$:	$d_{\text{Rx}} = 6,27 \text{ g/cm}^3$:
$N = 40$:	$N = 22$:

TABLEAU 13

Paramètres cristallins de Gay et Gaδ

La densité de Gay a été déterminée expérimentalement par L.BOSIO | 2 | .
 Pour Gaδ, connaissant son enthalpie de fusion | 4 | et le terme $(\frac{dT_f}{dP})_p = 0$
 déduit des mesures sous pression (Tableau I1), nous avons calculé la varia-
 tion de volume à la fusion en utilisant la formule de Clapeyron ; la masse
 volumique de Gaδ est ainsi déterminée avec une précision de 1%.

Le nombre d'atomes par maille, 40 pour Gay et 22 pour Gaδ laisse
 prévoir que ces phases solides ont des structures cristallines beaucoup plus
 complexes que celles des formes α et β. En effet aucun groupe spatial ap-
 partenant aux systèmes orthorhombique et rhomboédrique ne peut posséder une
 multiplicité supérieure à 32 et 12 respectivement. Il sera donc nécessaire
 de trouver les positions de plusieurs atomes indépendants pour décrire les
 structures de ces deux variétés.

Les extinctions systématiques sont caractéristiques des groupes
 spatiaux $Cmcm$, $CmC2_1$, $Cmca$ pour Gay.

L'absence d'extinction pour Gaδ laisse le choix entre les groupes :
 $R3$, $\bar{R}3$, $R32$, $R3m$ et $\bar{R}3m$.

.../...

3 - DETERMINATION DES STRUCTURES

3 - 1 Mesure des intensités - corrections

Les réflexions enregistrées selon la méthode de Weissenberg en incidence normale avec des monocristaux de Ga γ ont pu être intégrées sur une surface de 1 mm² suivant la technique de Wiebenga.

Pour Ga δ les difficultés d'obtention et de conservation des monocristaux nous ont obligés à mesurer les intensités des taches sur les clichés enregistrés pour la construction du réseau réciproque. Ces mesures se sont révélées en bon accord avec celles qui ont pu être faites à partir des diffractogrammes.

Les intensités sont mesurées au microdensitomètre en comparant le noircissement des taches et du fond continu à leur voisinage. Deux films sont séparés par une feuille d'aluminium de 2/10 millimètre d'épaisseur pour diminuer le coefficient de transmission et avoir des mesures des taches intenses. Toutes les mesures sont ensuite mises à l'échelle du premier film.

Les densités optiques sont corrigées du facteur géométrique de Lorentz et du facteur de polarisation. La forme sphérique des monocristaux permet un calcul aisé des corrections d'absorption. Le coefficient d'absorption massique du gallium est de 67,9 cm²/g pour la radiation K α du cuivre. Les densités de Ga γ et Ga δ étant voisines, on prend un coefficient d'absorption linéaire $\mu = 421 \text{ cm}^{-1}$ pour les deux phases. Les corrections d'absorption seraient négligeables si le diamètre de nos échantillons était inférieur à 50 μm , mais les dimensions des cristaux que nous utilisons imposent des corrections importantes sur les intensités mesurées.

3 - 2 Détermination de la structure de Ga γ

L'approche de la structure est réalisée avec la fonction de Patterson $|11|$.

Nous avons calculé les fonctions $P(uv0)$, $P(uv\ 1/4)$ et $P(uv\ 1/2)$, le calcul de sections intermédiaires n'ayant pas révélé de maxima significatifs à d'autres cotes. Les cartes vectorielles de ces trois sections sont données respectivement sur la figure I10 en a, b, c. Seul un quart de maille est représenté, à partir duquel le jeu des éléments de symétrie propres aux trois groupes possibles, permet de reconstituer la structure.

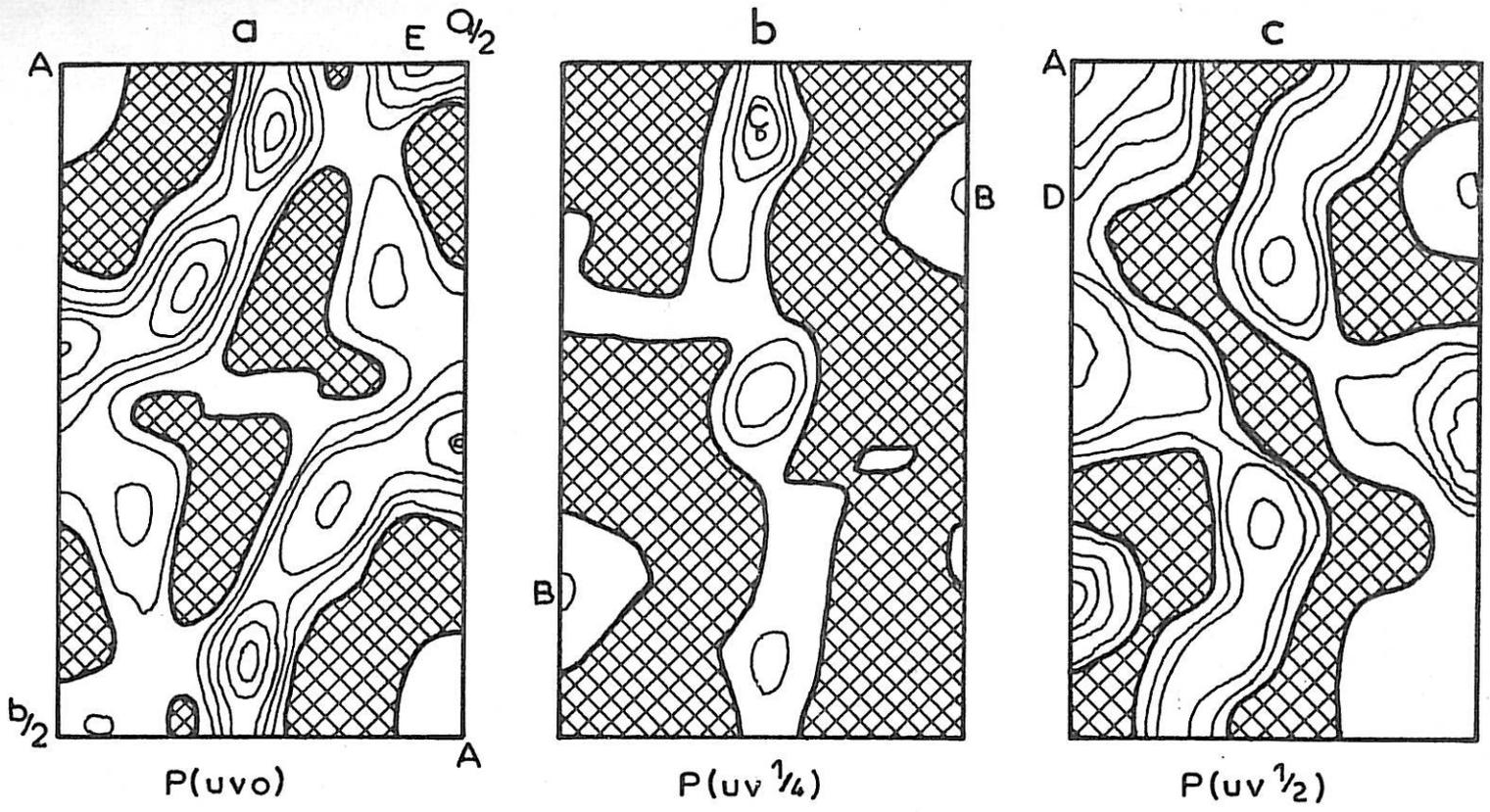
i) Les pics intenses A en 000 et 001/2 suggèrent que certains atomes se distinguent uniquement par une différence de cote de 1/2. Nous plaçons donc un atome Ga1 en $0,0,z$ et $0,0,z + 1/2$ (Fig. I10a).

ii) Les pics B à la section 1/4 (Fig. 10b) peuvent s'interpréter en mettant un atome Ga2 en $0,y,z + 1/4$ et $0,y,z + 3/4$. Ces pics caractérisent les distances entre les atomes Ga1 et Ga2.

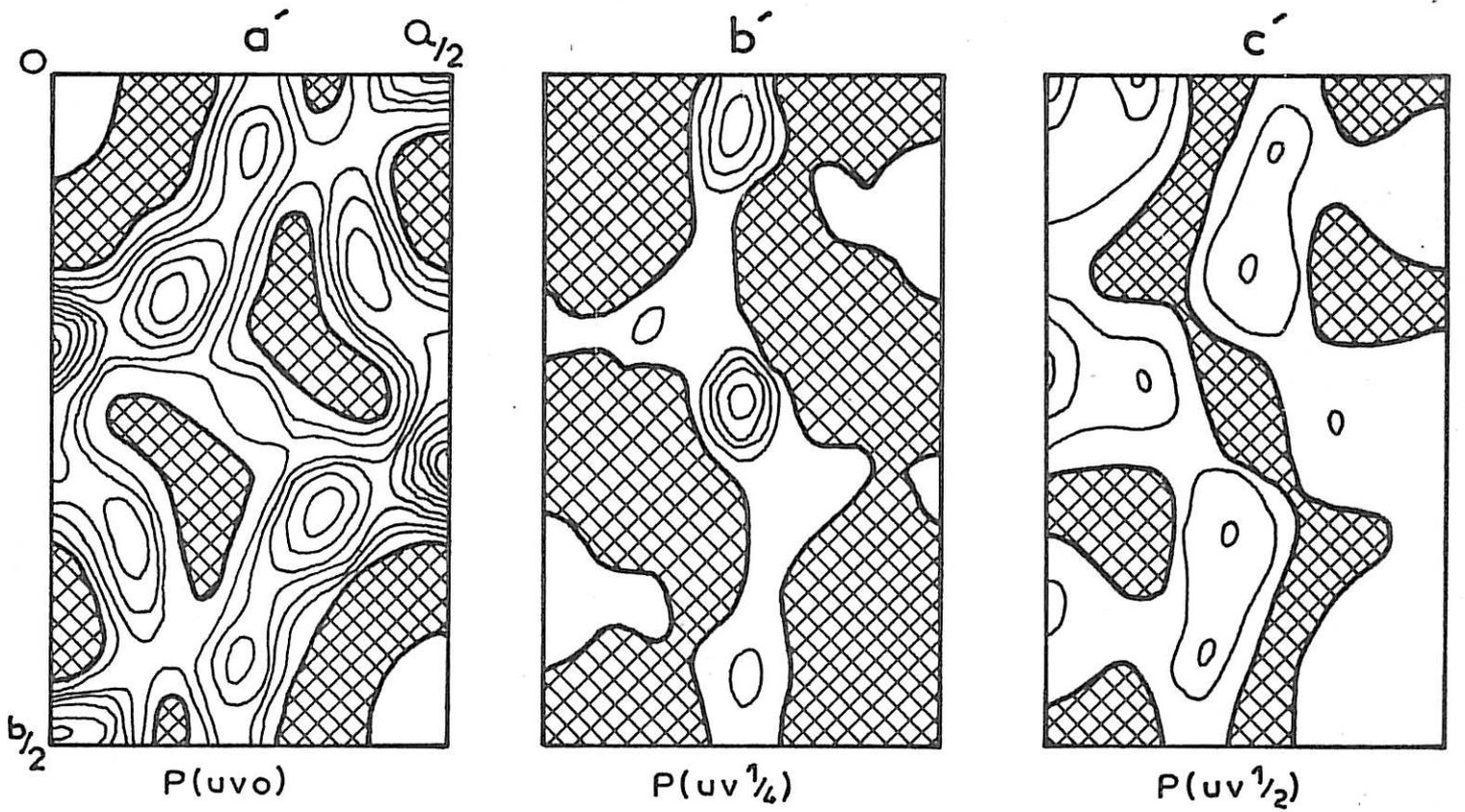
iii) L'interprétation des cartes vectorielles de Patterson peut être rendue plus aisée par l'utilisation de la fonction minimum $|11|$. En effet ces cartes contiennent, avec les pics caractéristiques des vraies distances interatomiques, des pics dits "satellites" générés par la fonction de Patterson elle-même. Lorsque la position de certains atomes est connue, la fonction minimum permet d'éliminer les pics satellites en faveur des maxima propres aux vraies positions atomiques ; on peut ainsi obtenir une image de la structure.

Une méthode pratique pour tracer les cartes de fonction minimum consiste à réaliser un calque transparent de la fonction $P(uvw)$ en traçant principalement les courbes de niveau zéro. Les zones à densité nulle sont visualisées par des hachures. Ce double est alors superposé à la carte d'origine en tenant compte des éléments de symétrie et des positions connues de certains atomes.

Le nombre limité de pics à la section $P(uv\ 1/4)$, seule section autre que $P(uv0)$ et $P(uv\ 1/2)$ à comporter des maxima significatifs, montre que la plupart des atomes sont tous situés à la même cote. En tenant compte de la remarque i) ces atomes génèrent des pics à la section $P(uv0)$ dont on retrouve les homologues sur la carte $P(uv\ 1/2)$. La carte M_A de la figure I11a représente la fonction minimum déduite de la superposition des cartes $P(uv0)$ et $P(uv\ 1/2)$. l'origine des deux cartes étant confondue. Les zones hachurées caractérisant des densités nulles, s'il existe d'autres atomes à la même cote que Ga1, ils sont situés dans les zones non hachurées de la figure. En particulier la zone de densité positive autour du point C (Fig. I11a) correspond au maximum C de la carte $P(uv\ 1/4)$ (Fig. I10b).



PATTERSON des F.obs.(Ga γ).



PATTERSON des F.cal. (Ga γ).

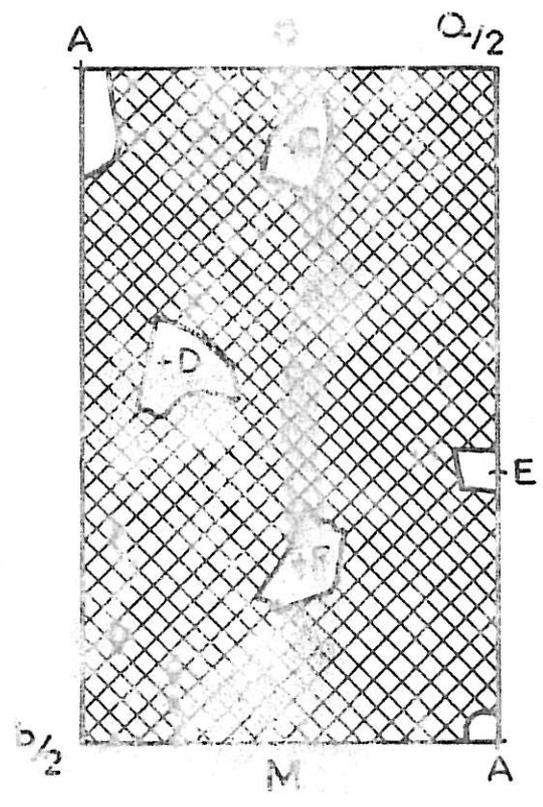
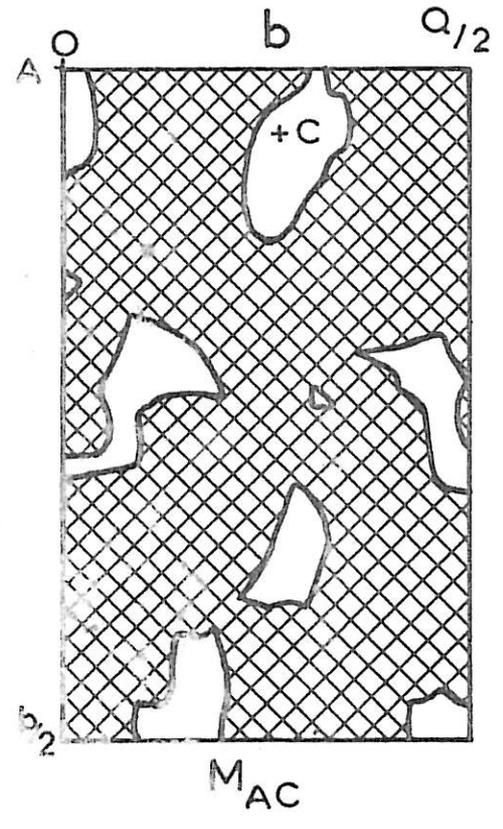
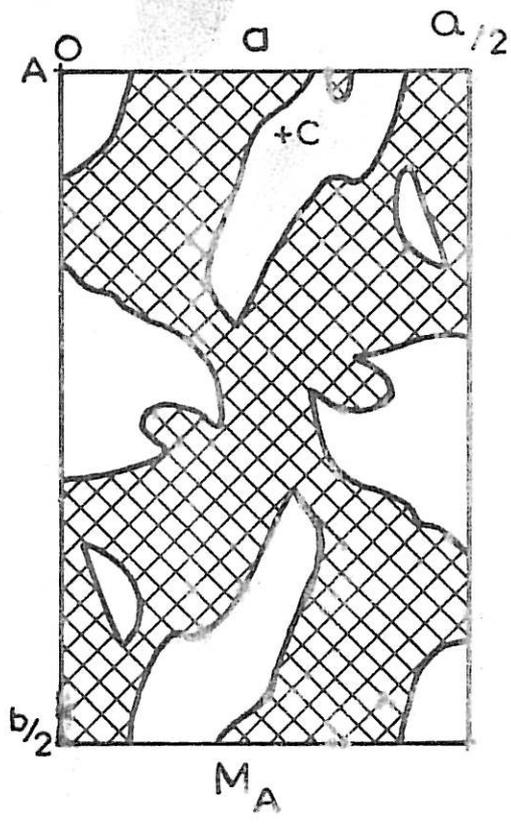


FIG. I-11. Fonctions minimums.

En plaçant au point C un atome Ga³, la présence d'un miroir avec glissement propre aux trois groupes mentionnés (CmCm, CmC₂, Cmca) explique le pic D (Fig.II0c) de la section P (uv 1/2). La fonction minimum relative à cet atome C, obtenue en plaçant l'origine de la carte P(uv0) au point D de la carte P(uv 1/2), est superposée à la carte M_A, pour donner la fonction minimum M_{AC} de la figureII1b.

Le pic satellite E de la section P(uv0) est engendré par le miroir vrai parallèle au plan (100). On applique cet élément de symétrie à la carte M_{AC} (Fig.II1b) avant de la superposer avec la carte P(uv0) en confondant le point C avec le pic E. On obtient la fonction minimum M (Fig.II1c) qui met en évidence les atomes Ga⁴, Ga⁵ et Ga⁶ à la même cote z que Ga¹.

Dans l'hypothèse du groupe CmCm, le plus symétrique, la présence d'un miroir en z = 1/4, la valeur du paramètre c = 5,203 Å et le fait que la plus courte distance Ga - Ga admise est 2,44 Å, imposent que les atomes ne peuvent être situés qu'aux cotes 0, 1/4, 1/2, 3/4 pour ne pas aboutir à un empêchement stérique. Pour placer les 40 atomes de la maille de Ga₄, il est nécessaire de prendre z = 1/4 et de mettre les atomes Ga¹ et Ga⁶ en positions 4e dans la notation de Wyckoff, 1 atome Ga² en position 8f et les trois autres atomes en position 8g.

A partir des positions atomiques données par la fonction minimum, la synthèse de Patterson a été effectuée en remplaçant les facteurs de structure observés par les valeurs calculées. Les trois sections obtenues sont très semblables aux cartes vectorielles de Patterson expérimentales (Fig.II0a'b'c').

Nous avons affiné les coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés |12|. Les facteurs d'agitation thermique isotrope sont introduits dans les calculs en même temps que les coordonnées atomiques. L'évolution des calculs est suivie d'après les valeurs du facteur R défini par :

$$R = \frac{\sum |F_{obs} - F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|}$$

La valeur de R obtenue après quatre cycles d'affinement est 0.09. Nous utilisons alors un programme de calcul qui remplace les facteurs d'agitation thermique isotrope par les facteurs anisotropes β_{ij} : on attribue à chaque atome m à la température T, le facteur de diffusion f_m^T défini par

$$f_m^T = f_m^C \exp |h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + kh\beta_{12} + kl\beta_{23} + hl\beta_{13}|$$

où f_m^0 est le facteur de diffusion de l'atome fixe. Dans le groupe Cmcn, les composantes β_{ij} subissent les restrictions suivantes : $\beta_{12}=\beta_{23}=\beta_{13}=0$ pour les atomes sur les miroirs (position 4c) ; $\beta_{12}=\beta_{13}=0$ pour les atomes en 8f et $\beta_{23}=\beta_{13}=0$ pour les atomes en 8g [13]. Après ce traitement, avec deux cycles d'affinement le facteur R diminue jusqu'à 0,057. Les coordonnées atomiques et les composantes anisotropes de l'agitation thermique ainsi que les écarts type sont donnés dans le tableau I-4 [14].

	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^3$	$\beta_{22} \times 10^3$	$\beta_{33} \times 10^3$	$\beta_{12} \times 10^3$	$\beta_{23} \times 10^3$	$\beta_{31} \times 10^3$
Ga(1)	0	0,0009 ±0,0009	1/4	4±1	2,8±0,7	17±4	0	0	0
Ga(2)	0,2794 ±0,0006	0,0504 ±0,0005	1/4	3,8±0,8	3,0±0,6	23±4	0,4±0,4	0	0
Ga(3)	0	0,3947 ±0,0006	0	8,1±0,7	4,2±0,5	25±3	0	0,3±0,3	0
Ga(4)	0,1256 ±0,0005	0,2062 ±0,0005	1/4	3,4±0,6	0,3±0,5	21±3	0,1±0,4	0	0
Ga(5)	0,2718 ±0,0005	0,3612 ±0,0005	1/4	2,2±0,6	0,4±0,6	20±2	0,3±0,4	0	0
Ga(6)	1/2	0,2853 ±0,0008	1/4	2,4±0,8	1,1±0,6	19±3	0	0	0

TABLEAU I 4

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique de Ga

3 - 3 Description de la structure de Ga

Une représentation de la structure en projection sur le plan (001) Fig II 2 montre la disposition particulière des atomes.

L'environnement des atomes Ga1 et Ga2 est particulièrement bien mis en évidence par cette projection.

Autour des atomes Ga1, il se forme à la même cote (1/4 et 3/4) un motif heptagonal dans lequel la distance moyenne entre atomes proches est de 2,64 Å et ayant pour sommet 2 atomes Ga3, 2 atomes Ga4, 2 atomes Ga5 et 1 atome Ga6.

Les atomes Ga2 qui se situent aux cotes 0 et 1/2 ont comme Ga1 deux proches voisins à 2.60 Å dans la direction parallèle à l'axe c, mais ne possèdent pas de proches voisins à la même cote. Alternativement on trouve de part et d'autre de Ga2 et avec une différence de cote de 1/4, d'une part 3 atomes (2 Ga3 et 1 Ga6) au sommet d'un triangle définissant 3 voisins à une distance moyenne de 2.74 Å de Ga2, d'autre part le même motif heptagonal que pour Ga1 mais dans lequel l'atome Ga6 qui se trouvait dans le plan de l'heptagone en z = 1/4 et z = 3/4, est remplacé par un autre atome Ga2 en 0 et 1/2.

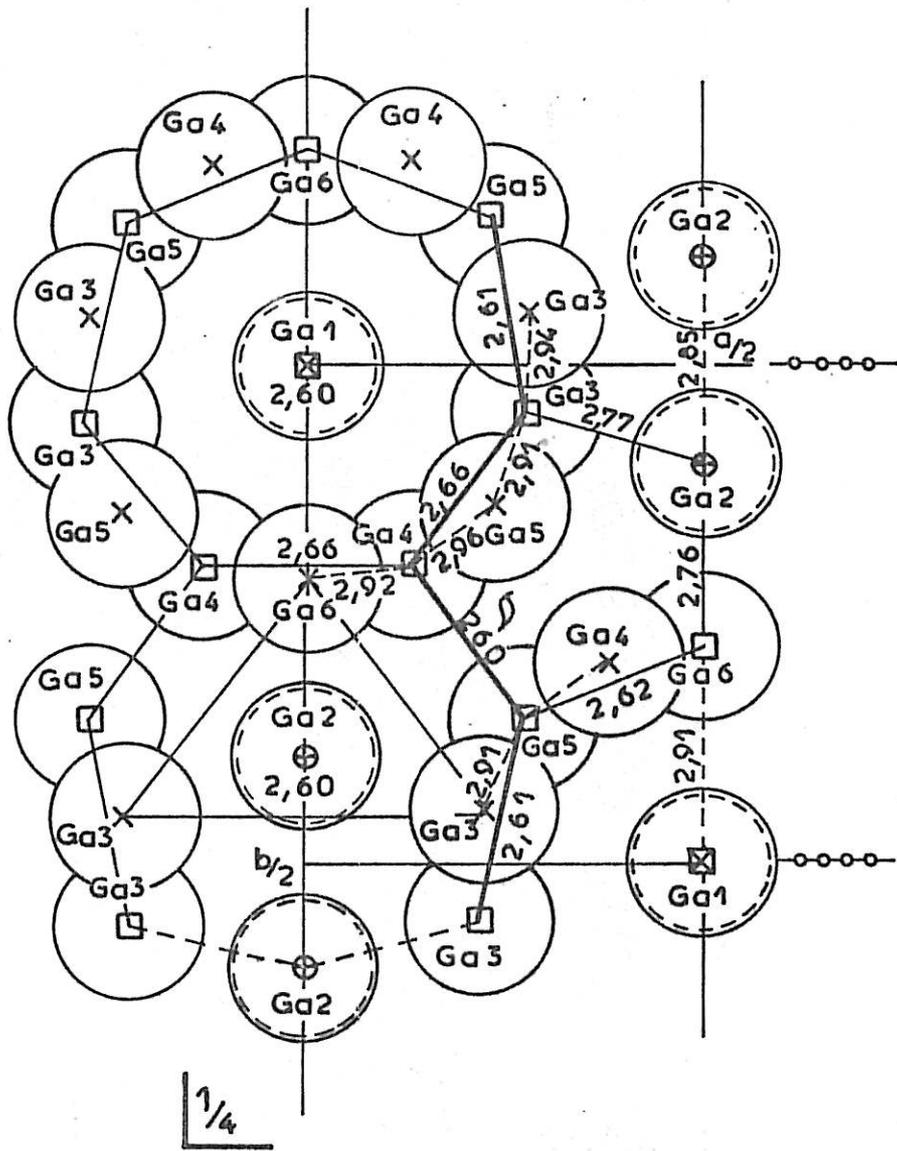


FIG. I-12 - Représentation de la structure de Ga γ .

- z = 0
- z = 1/4
- + z = 1/2
- × z = 3/4

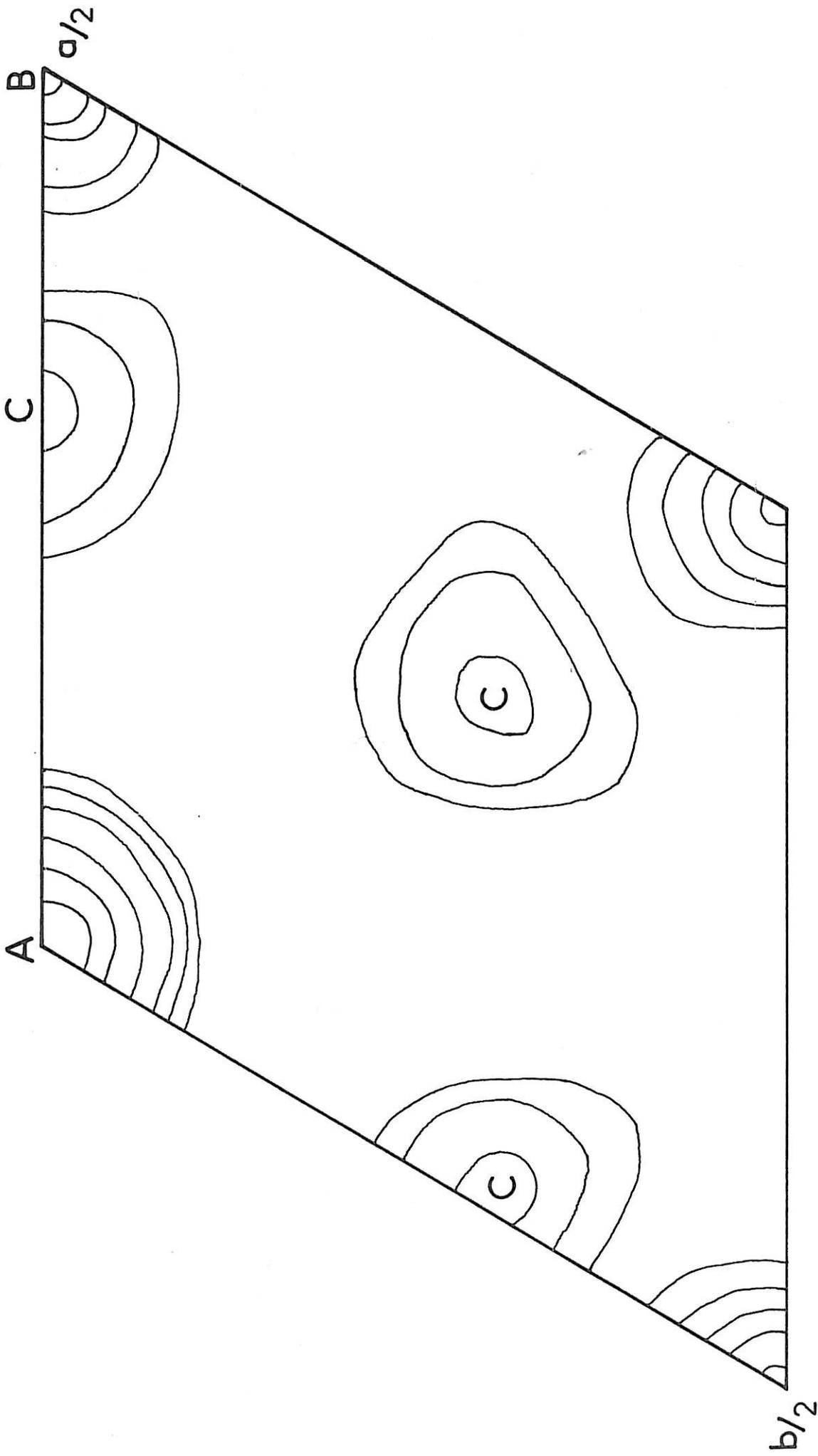


FIG.I-13.Fonction de Patterson ($Ga\delta$).

Le tableau I-5 résume le nombre et la longueur des liaisons pour chacun des atomes indépendants.

Distance :	Nombre de liaisons entre :			
Atomes :	2,60 Å	2,72 Å	2,85 Å	3,03 Å
	et 2,66 Å	et 2,77 Å	et 2,96 Å	et 3,19 Å
Ga1	2	0	1	6
Ga2	2	3	1	4
Ga3	2	2	2	1
Ga4	3	0	2	3
Ga5	3	0	2	3
Ga6	2	2	3	0

TABEAU I5

Nombre et longueur des liaisons dans Gaγ

On remarque la forte densité atomique dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. De même au voisinage du plan $x = 1/4$ où des chaînes en zigzag, visualisées en trait épais sur la figure II2, placent des atomes de part et d'autre de ce plan ; la distance moyenne entre deux atomes d'une chaîne est d'environ 2,64 Å.

3 - 4 Détermination de la structure de Gaδ

Nous utilisons la représentation hexagonale pour laquelle la maille multiple contient 66 atomes. Ses paramètres sont :

$$A = 9,087 \pm 0,006 \text{ Å} \text{ et } C = 17,02 \pm 0,01 \text{ Å}$$

Les cartes vectorielles de Patterson ont été tracées pour différentes sections perpendiculaires à l'axe C et espacées d'environ $1,5/100$ du paramètre.

Sur la figure II3, nous ne reportons que la section $P(uv0)$ qui dans l'hypothèse du groupe $R\bar{3}m$, le plus symétrique, met en évidence la position préférentielle des maxima sur les miroirs passant par les axes ternaires.

Les pics A et B s'interprètent facilement lorsqu'on place un atome Ga1 en position 3a et un atome Ga2 en position 9a dans la notation de Wickoff. Si les autres atomes sont placés sur les miroirs vrais, c'est à dire en position 18h, on peut dresser le tableau I6 des composantes des vecteurs interatomiques \vec{r}_{ij} .

(Atome i	:	x	\bar{y}	z	:	x	2x	z	:	$2\bar{x}$	\bar{x}	z)
(Atome j	:				:				:)
(:				:				:)
(:				:				:)
(x	\bar{y}	z	:		:	x	3x	0	:	3x	0	0)
(:				:				:)
(:				:				:)
(x	2x	z	:	0	$3\bar{x}$	0	:		:	$3\bar{x}$	$3\bar{x}$	0)
(:				:				:)
(:				:				:)
($2\bar{x}$	\bar{x}	z	:	3x	0	0	:	3x	3x	0	:)
(:				:				:)
(:				:				:)

TABLEAU 6

Positions des pics sur la carte de Patterson générées par les miroirs dans le groupe $R\bar{3}m$

Ce tableau permet de justifier les pics C de la figure I-13, ce qui montre que les autres atomes se situent bien sur les miroirs. L'analyse des autres sections de la fonction de Patterson nous a conduits à placer 3 autres atomes indépendants Ga3, Ga4, Ga5 en position 18h. A partir des positions atomiques ainsi déterminées, nous effectuons une synthèse des fonctions de Patterson avec les facteurs de structure calculés. L'accord avec les cartes expérimentales a confirmé les positions atomiques retenues qui ont été affinées en admettant une agitation thermique isotrope. Le facteur R atteint la valeur 0,09 après quatre cycles d'affinement. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes des cinq atomes indépendants sont donnés dans le tableau I7 |15|.

	x_i	y_i	z_i	β
Ga(1)	0	0	0	1,0±0,6
Ga(2)	1/2	0	0	1,9±0,6
Ga(3)	0,1735±0,0008	0,347±0,002	0,7304±0,0009	1,1±0,3
Ga(4)	0,101 ±0,001	0,202±0,002	0,1771±0,0008	1,7±0,3
Ga(5)	0,101 ±0,001	0,201±0,002	0,5770±0,0008	1,2±0,3

TABLEAU 7

Coordonnées atomiques et facteur
d'agitation thermique de Gaδ

3 - 5 Description de la structure de Gaδ

Les coordonnées de chacun des cinq atomes indépendants et la nature des atomes à une distance donnée sont présentées dans le tableau 8.

(:	:	:	:	:	:)
(Atome :	:	:	:	:	:)
(:	Ga1	Ga2	Ga3	Ga4	Ga5)
(Distance:	:	:	:	:	:)
(:	:	:	:	:	:)
(2,57	:	:	:	1 Ga1	1 Ga4)
(2,74	6 Ga3	:	1 Ga1	:	:)
(2,75	:	:	:	:	2 Ga5)
(2,76	:	4 Ga5	:	:	2 Ga2)
(2,77	:	:	:	2 Ga4	:)
(2,85	:	2 Ga4	1 Ga5	1 Ga2	1 Ga3)
(2,86	:	:	2 Ga4	2 Ga3	:)
(2,89	:	4 Ga3	2 Ga2	:	:)
(2,89	:	:	2 Ga4	2 Ga3	:)
(:	:	:	:	:	:)
(:	:	:	:	:	:)

TABLEAU 8

Nombre et longueur des liaisons dans Gaδ

Les indices $i = 1, 2, 3, 4, 5$ affectés aux coordonnées x_i, y_i, z_i se réfèrent aux atomes Ga1, Ga2, Ga3, Ga4, Ga5 respectivement. Ceux-ci peuvent être désignés par les lettres A, B, C, D, E.

Autour d'un atome Ga1, on trouve 6 voisins Ga3 à 2,74 Å au sommet de deux triangles équilatéraux dans des plans perpendiculaires à l'axe C et présentant une différence de cotes de $\pm(2/3-z_3)$ avec l'atome Ga1, on voit sur la figure I14, l'atome Ga1 en (000), trois atomes Ga3 à la cote $z_3-2/3$ (C1, C2, C3) et trois atomes C4, C5, C6 à la cote $(z_3-2/3)$.

Au voisinage de l'atome Ga2 (Fig. I15), on trouve 4 atomes Ga5 à 2,76 Å : E1 et E2 en $(z_5-2/3)$ et, E3 et E4 en $(2/3-z_5)$; puis à 2,85 Å, 2 atomes Ga4 : D1 en $(z_4-1/3)$ et D2 en $(1/3-z_4)$. Enfin 4 atomes Ga3 : C1, C2, C3, C4 à 2,89 Å sont répartis aux cotes $\pm(2/3-z_3)$.

L'atome Ga3 est lié à 8 voisins les plus proches (Fig. I16). On trouve un seul atome Ga5 à 2,85 Å à la cote z_5 , un seul atome Ga1 à 2,74 Å, puis 4 atomes Ga4 répartis à la cote $(2/3-z_4)$: D1 et D2 à 2,86 Å et à la cote $(1-z_4)$: D3 et D4 à 2,95 Å. Deux atomes Ga2 : B1 et B2 se situent à 2,89 Å de Ga3.

L'atome Ga4 possède aussi huit plus proches voisins (Fig. I-17). 1 atome Ga5 en $(2/3-z_5)$ à 2,57 Å, la plus courte distance observée dans la structure.

2 atomes Ga4, D1 et D2 à la même cote z_4 à 2,77 Å.

1 seul atome Ga2 à 2,85 Å.

4 atomes Ga3 : C1 et C2 en $(1-z_3)$ à 2,86 Å ; C3 et C4 en $(z_3-2/3)$ à 2,89 Å.

L'atome Ga5 (Fig. I18) est lié à :

1 atome Ga4 à la cote $(2/3-z_4)$ et distant de 2,57 Å.

2 atomes Ga5 : E1 et E2 à la même cote z_5 distants de 2,75 Å.

2 atomes Ga2 : B1 et B2 à 2,76 Å.

1 atome Ga3 à 2,85 Å à la cote z_3 .

Les principales distances et les coordonnées des proches voisins à l'intérieur d'une sphère de 3 Å de rayon, sont indiquées dans le tableau I9.

La figure I19 donne l'arrangement global des atomes dont les cotes sont comprises entre 0 et $1/6$ dans la maille hexagonale. L'ensemble des positions atomiques se déduit par application des éléments de symétrie.

.../...

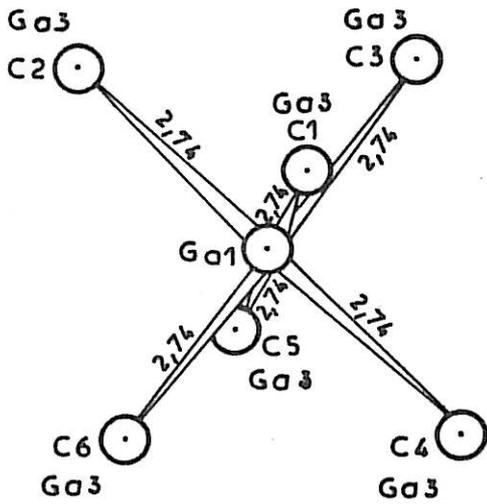


FIG. I-14

Environnement de Ga 1.

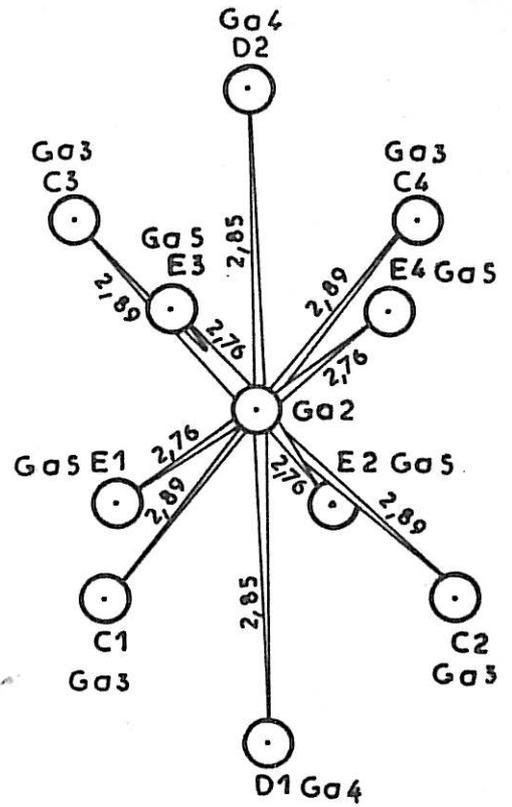


FIG. I-15

Environnement de Ga 2.

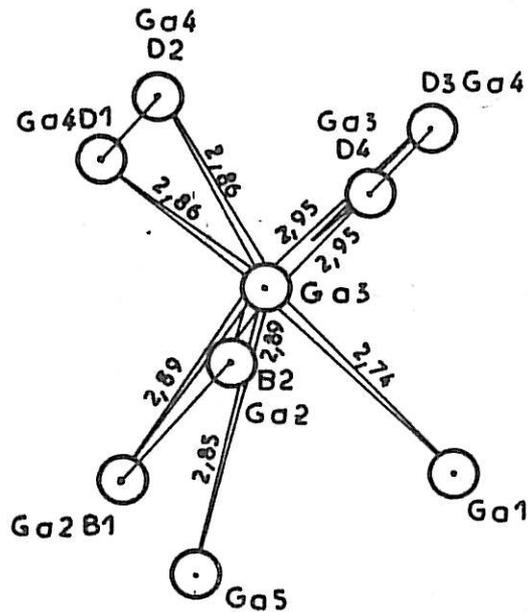


FIG. I-16

Environnement de Ga 3.

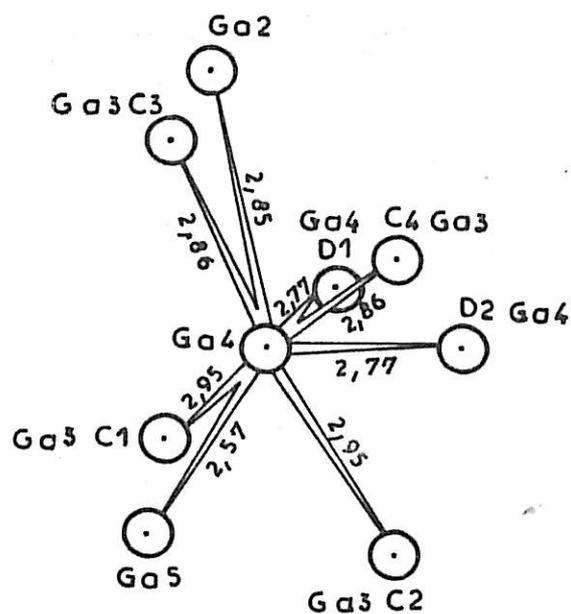


FIG. I-17

Environnement de Ga 4.

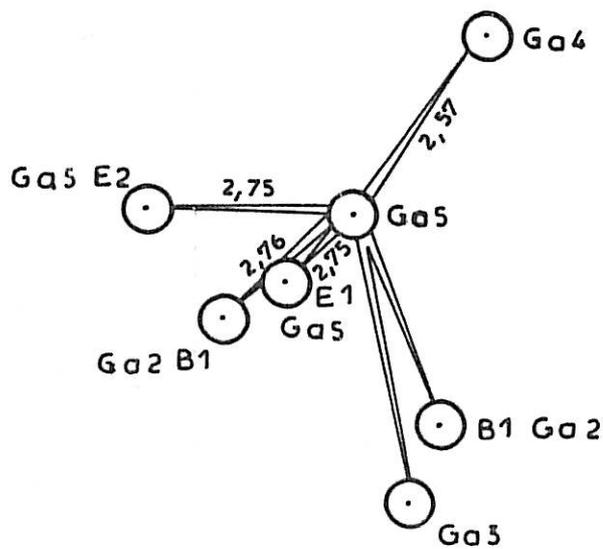


FIG. I-18

Environnement de Ga 5.

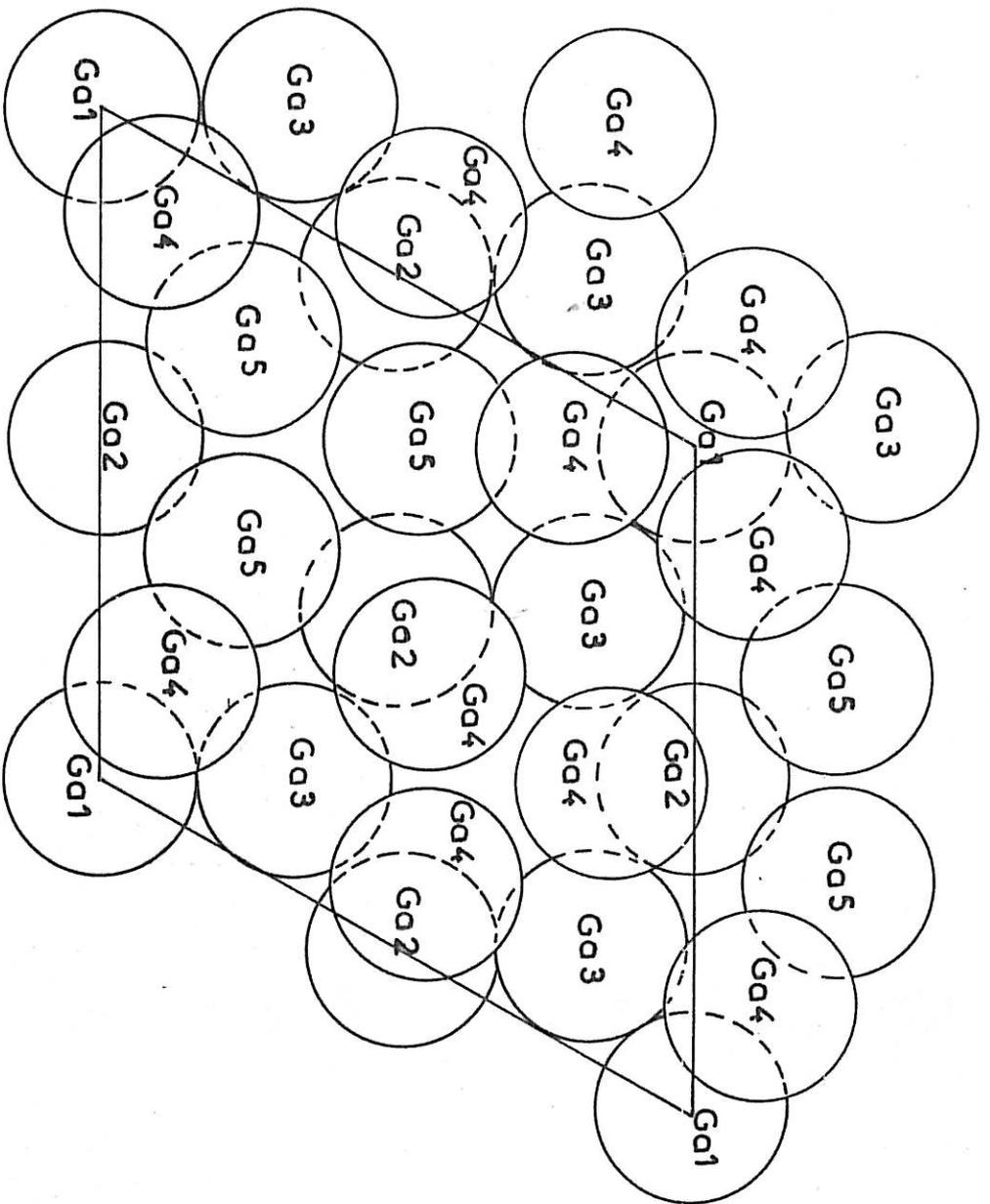


Fig. I-19 _ Représentation de la structure de Ga5 .

Atome 1	Atome 2	x	y	z	Distance 1-2	Atome 2	x	y	z	Distance 1-2	
Ga 1 (0,0,0)	Ga 3 C1	$x_3 - 1/3$	$1/3 - x_3$	$z_3 - 2/3$	2.74	Ga 3 C4	$1/3 - x_3$	$x_3 - 1/3$	$2/3 - z_3$	2.74	
	C2	$x_3 - 1/3$	$2x_3 - 2/3$	$z_3 - 2/3$	2.74		C5	$1/3 - x_3$	$2/3 - 2x_3$	$2/3 - z_3$	2.74
	C3	$2/3 - 2x_3$	$1/3 - x_3$	$z_3 - 2/3$	2.74		C6	$2x_3 - 2/3$	$x_3 - 1/3$	$2/3 - z_3$	2.74
Ga 2 (1/2,0,0)	Ga 5 E1	$2/3 - 2x_5$	$1/3 - x_5$	$z_5 - 2/3$	2.76	Ga 5 E3	$1/3 - x_5$	$x_5 - 1/3$	$2/3 - z_5$	2.76	
	E2	$2/3 - x_5$	$1/3 - x_5$	$z_5 - 2/3$	2.76		E4	$1/3 - 2x_5$	$x_5 - 1/3$	$2/3 - z_5$	2.76
	Ga 4 D1	$1/3 - x_4$	$2x_4 - 1/3$	$z_4 - 1/3$	2.85	Ga 4 D2	$2/3 - x_4$	$1/3 - 2x_4$	$1/3 - z_4$	2.85	
	Ga 3 C1	$2/3 - x_3$	$1/3 - x_3$	$z_3 - 2/3$	2.89		Ga 3 C3	$1/3 - 2x_3$	$x_3 - 1/3$	$2/3 - z_3$	2.89
	C2	$2/3 - 2x_3$	$1/3 - x_3$	$z_3 - 2/3$	2.89	C4	$1/3 - x_3$	$x_3 - 1/3$	$2/3 - z_3$	2.89	
Ga 3 (x_3, y_3, z_3)	Ga 1	$1/3$	$2/3$	$2/3$	2.74						
	Ga 5	x_5	$2x_5$	z_5	2.85						
	B1	$1/3$	$1/6$	$2/3$	2.89						
	B2	$-1/6$	$1/6$	$2/3$	2.89						
	Ga 4 D1	$1/3 - x_4$	$2/3 - x_4$	$2/3 + z_4$	2.95	Ga 4 D3	$2x_4$	x_4	$1 - z_4$	2.86	
	D2	$1/3 - 2x_4$	$2/3 - x_4$	$2/3 + z_4$	2.95		D4	$-x_4$	x_4	$1 - z_4$	2.86
Ga 4 (x_4, y_4, z_4)	Ga 5	$1/3 - x_5$	$2/3 - 2x_5$	$2/3 - z_5$	2.57						
	Ga 4 D1	x_4	$2x_4$	z_4	2.77						
	D2	x_4	$-x_4$	z_4	2.77						
	Ga 2	$1/6$	$1/3$	$1/3$	2.85						
	Ga 3 C1	$x_3 - 1/3$	$1/3 - x_3$	$z_3 - 2/3$	2.95	Ga 3 C3	$-x_3$	x_3	$1 - z_3$	2.86	
	C2	$2/3 - 2x_3$	$1/3 - x_3$	$z_3 - 2/3$	2.95		C4	$2x_3$	x_3	$1 - z_3$	2.86
Ga 5 (x_5, y_5, z_5)	Ga 4	$1/3 - x_4$	$2/3 - x_4$	$2/3 - z_4$	2.57						
	Ga 5 E1	x_5	$-x_5$	z_5	2.75						
	E2	$-2x_5$	$-x_5$	z_5	2.75						
	Ga 2 B1	$1/3$	$1/6$	$2/3$	2.76						
	B2	$-1/6$	$1/6$	$2/3$	2.76						
	Ga 3	x_3	$2x_3$	z_3	2.85						

Tableau I-9

Nous avons pu mener à terme l'étude cristallographique des phases γ et δ du gallium malgré les difficultés inhérentes au caractère métastable de ces variétés. La grande facilité avec laquelle le liquide en petite masse cristallise en $\text{Ga}\beta$, et, lorsqu'une autre phase apparaît, sa transformation fréquente en $\text{Ga}\beta$, ont été les principaux obstacles à surmonter. Aucun palliatif n'a été trouvé du fait de notre ignorance des processus qui conditionnent la germination de ces phases métastables. Nous avons tenté cependant de voir l'influence de paramètres tels que : le traitement chimique subit par le gallium pour éliminer les traces d'oxyde favorables à la cristallisation en $\text{Ga}\alpha$, le mode de fabrication des gouttelettes, leur dimension, le type d'émulsifiant, le traitement thermique. Aucun de ces paramètres ne s'est avéré déterminant, la formation des phases métastables restant aléatoire. La seule étude objective est une étude statistique qui a montré que la fréquence d'apparition de ces phases dans de petits échantillons liquides explique l'ordre chronologique de leur découverte β , γ , δ puis ϵ . Dans nos conditions expérimentales plus de cent clichés ont été enregistrés, développés et dépouillés pour $\text{Ga}\delta$ alors que seuls deux d'entre eux ont été retenus. Rappelons d'autre part que ces phases ont été obtenues sous forme de couches minces résultant de la condensation de la vapeur |16|. Leur identification par diffraction des électrons a confirmé les données cristallographiques que nous avons obtenues par cristallisation du liquide. |17| |18|

En exposant l'exploitation que nous avons faite des fonctions de Patterson, nous n'avons pas insisté sur les difficultés rencontrées dans leur interprétation. Celle-ci a été particulièrement délicate à cause du faible échantillonnage de réflexions (environ 300) dont nous disposions, des pics parasites sur les cartes vectorielles de Patterson provenant de l'insuffisance des informations (effet de coupure de la transformée de Fourier). En outre, les atomes étant tous identiques le poids des pics n'a pas permis de discerner les distances atomiques réelles comme c'est le cas lorsqu'il s'agit d'une structure cristalline possédant des atomes lourds. Compte-tenu du nombre restreint de réflexions nous n'avons pu réaliser l'affinement des facteurs d'agitation thermiques anisotropes de $\text{Ga}\delta$ dans la représentation hexagonale pour laquelle la description de la structure est plus facile mais qui impose une maille multiple hexagonale contenant 66 atomes.

Nos résultats montrent que du point de vue structural le gallium se distingue de la plupart des éléments qui cristallisent dans un système compact. Il faut noter toutefois que des structures présentant des nombres de coordination différents ont déjà été décrites pour le manganèse α |19| et le plutonium α |20|.

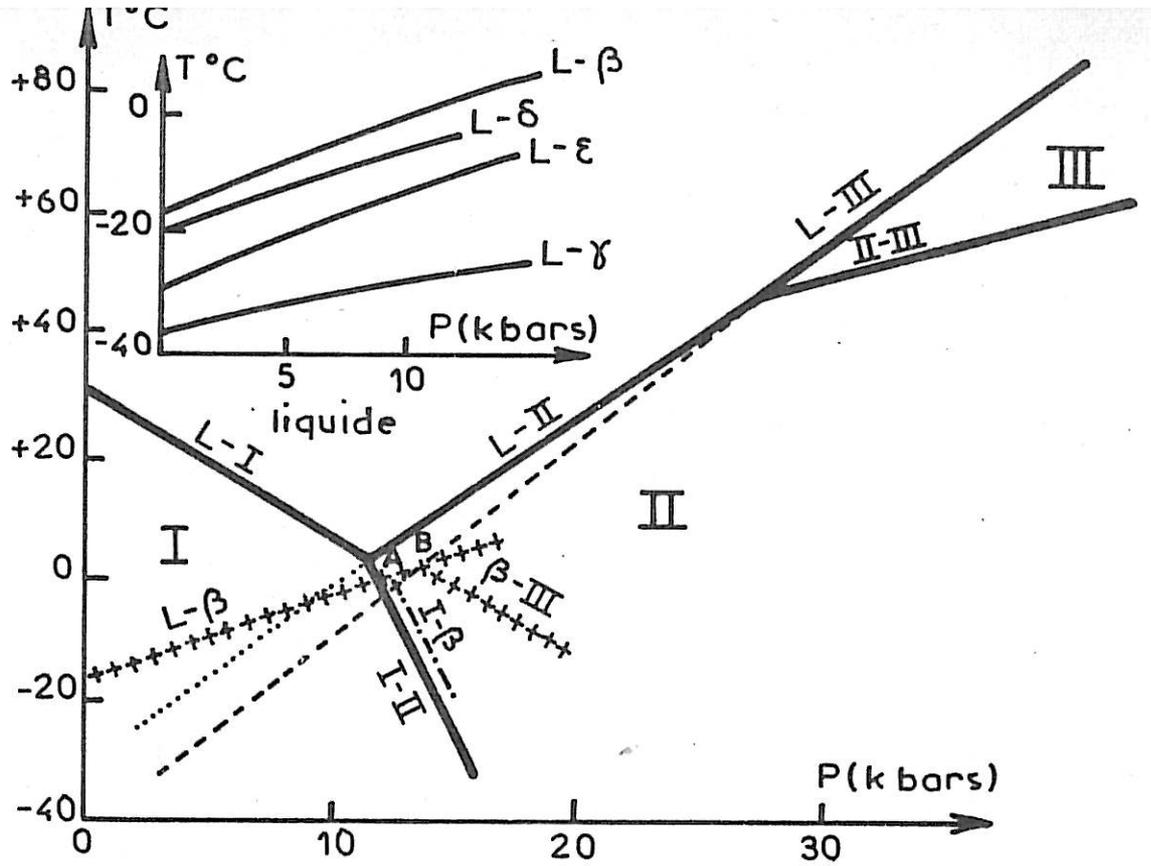


Fig. II-1 - Diagramme Température-Pression du gallium jusqu'à 35 k bars.

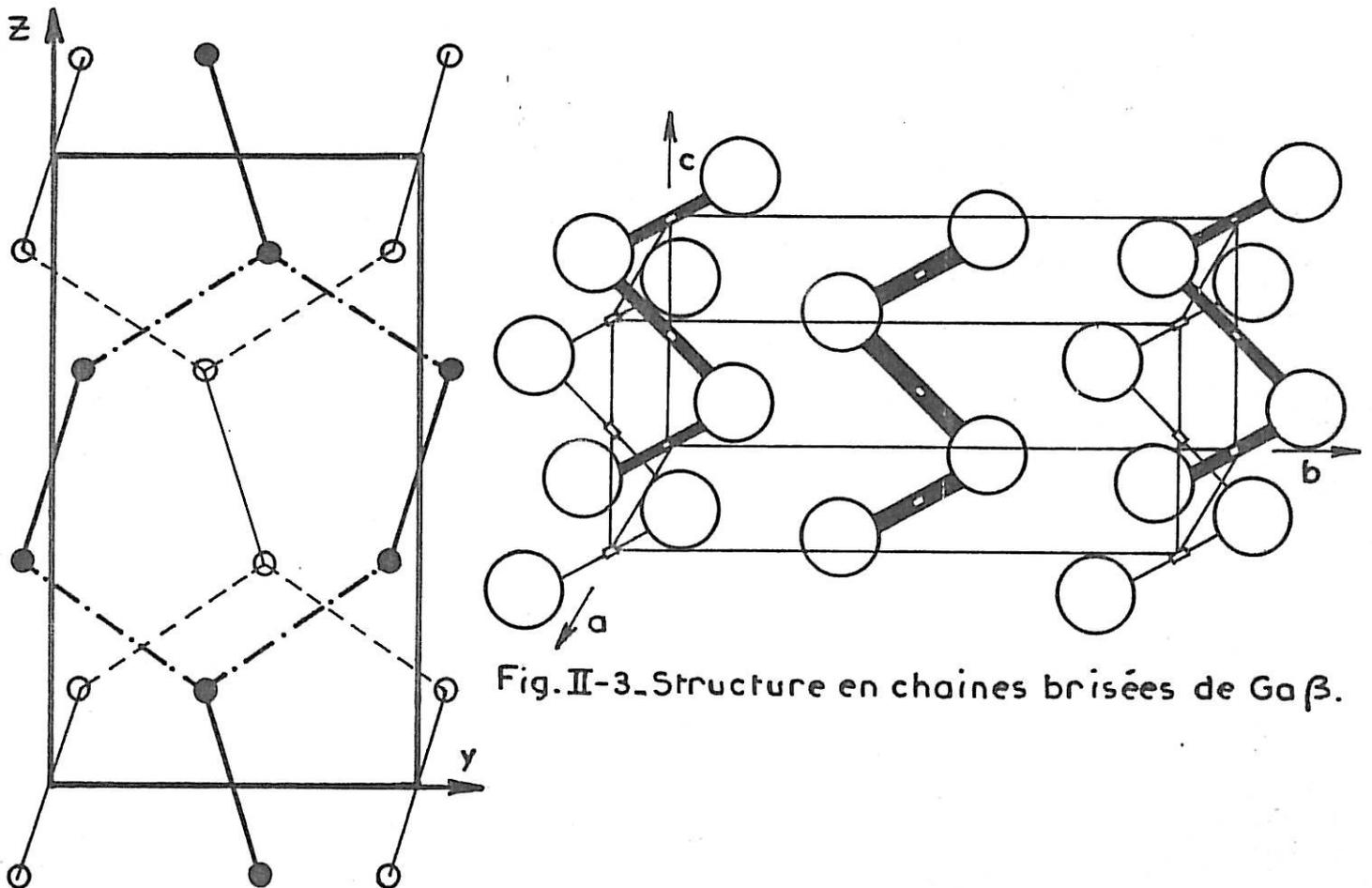


Fig. II-3 - Structure en chaînes brisées de Gaβ.

Fig. II-2 - Structure en "halteres" de Gaα (plan 100).

CHAPITRE II

RAPPEL DE PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES

Nous rappelons dans ce chapitre les paramètres structuraux et les propriétés thermodynamiques connus sur les autres variétés cristallines du gallium et sur la phase liquide. D'une façon très générale, l'étude à OK de l'énergie interne en fonction du volume doit permettre d'obtenir une description quantitative de la stabilité relative des variétés allotropiques d'un métal.

1 - DIAGRAMME D'ETAT

Depuis les travaux de BRIDGMAN [21], JAYARAMAN et AL [22] qui ont permis de définir les domaines de stabilité de GaI (ou Ga α), GaII et Ga III, BOSIO [4] a opéré sur des échantillons de faible masse pour montrer que Ga II et Ga III, stables à des pressions supérieures à 12 kbar et 27 kbar respectivement, s'obtiennent à l'état métastable jusqu'aux environs de la pression atmosphérique. La figure II.1 donne les courbes d'équilibre et les courbes de fusion des phases solides stables et métastables. Les courbes de fusion de formes β , γ , δ et ϵ , tracées jusqu'à 14 kbar environ montrent que ces phases sont distinctes de Ga II et Ga III. Notons la présence d'un point triple A(liquide - GaI métastable - Ga β) à 12,2 kbar. Un autre point triple B(liquide - Ga β - Ga III métastable) se situe à 13,6 kbar. Le tableau II-1 donne les coordonnées des points triples et les pentes des courbes d'équilibre. On déduit les valeurs $P_{\alpha\beta}$ et $P_{\alpha II}$ des pressions de transition GaI métastable - Ga β et GaI - Ga II estimées au zéro absolu par extrapolation des courbes d'équilibre :

$$P_{\alpha\beta} \simeq 30 \text{ kbar}$$

$$P_{\alpha II} \simeq 28 \text{ kbar}$$

.../...

	P (kbar)	T (K)	$\frac{\partial T}{\partial P}$ (K/kbar)
L-I-II	11,4	276,6	L-I - 2,45
			L-II + 2,87
			I-II - 7,8
L-II-III	26,9	318,7	L-II 2,53
			L-III 3,15
			II-III 1,20
L-Imétast-β	12,2	274,1	I métastable -β - 7,7
			L-β 1,28
L-β-III métast	13,6	275,8	L-III métastable 3,28
			β-III métastable - 2,30
			L-β 1,24

TABLEAU II-1

Points Triples du Gallium

2 - DESCRIPTION DES AUTRES STRUCTURES CRISTALLINES CONNUES ET STRUCTURE DU LIQUIDE

2 - 1 Gaα

La structure cristalline de Gaα a été décrite par BRADLEY [6]. Les paramètres structuraux à 4,2 k ont été déterminés par REED et MARCUS [23] et BARRET [24]. La maille orthorhombique appartient au groupe spatial Cmca et contient 8 atomes localisés en position 8f dans la notation de WYCKOFF. La projection des atomes dans le plan (100) sur la figure II-2 montre d'une part la disposition des atomes dans les plans $x = 0$ et $x = 1/2$ pouvant provenir de la déformation d'un motif hexagonal, d'autre part la présence d'un très proche voisin pour chaque atome. La plus courte distance Ga - Ga est alors de 2,44 Å et on ne peut dénombrer 6 autres voisins proches qu'à des distances comprises entre 2,70 et 2,80 Å (Tableau II-2)

.../...

Les atomes groupés par paire semblent être fortement liés et apparaissent comme des pseudo-molécules Ga - Ga. C'est pourquoi, il a été proposé que les angles de liaison et l'arrangement tridimensionnel dans Ga α puissent être interprétés à partir de la notion de covalence [25] [26].

2 - 2 Ga β

Les paramètres structuraux de Ga β sont décrits dans le système monoclinique de groupe spatial C 2/c, la maille contenant 4 atomes en position e [7]. Les paramètres du réseau ont été déterminés jusqu'à 5 K, ce qui a permis de mettre en évidence l'anisotropie de la dilatation thermique de cette phase. Les composantes du tenseur de dilatation thermique sont reportées sur le tableau II-2 [5]. On voit sur la figure II-3 que les atomes forment des chaînes brisées parallèles à l'axe c. La plus courte distance dans la structure est celle de deux atomes successifs d'une même chaîne et vaut 2,68 Å.

2 - 3 GaII

Des deux formes haute pression, seule la structure de GaII a été décrite [27] [28]. Cette phase a été étudiée par diffraction des rayons X dans une micropresse à enclumes en diamant. Des monocristaux ont été obtenus par cristallisation à la température ambiante d'échantillons liquides à des pressions de l'ordre de 30 kbar. A ce propos, ces échantillons sont très comparables à ceux qu'utilise BOSIO [4] pour étudier le diagramme d'état décrit précédemment. Avec des gouttes pesant moins de 5 mg, ce dernier précise que dans ses conditions expérimentales GaII n'apparaît jamais par cristallisation du liquide sous pression, mais seulement par transformation de Ga I ou de GaIII à des températures inférieures à 261 K.

La structure haute pression décrite dans la littérature appartient au système tétragonal, réseau centré, groupe spatial P42/mnm.

2 - 4 Ga liquide

L'état liquide peut subsister à des températures bien inférieures à la température de fusion de Ga α . Nous avons remarqué (CHAPITRE I) qu'à certaines températures, la formation de variétés métastables est plus probable. Cependant, l'étude de la structure du gallium liquide en surfusion jusqu'à 150 K environ n'a pas montré d'évolution de la distribution radiale g(r) avec la température, mais a permis de mettre en évidence une certaine

analogie entre les premières couches de coordination dans le liquide et dans les phases β , γ et δ . De plus, la particularité du facteur de structure du gallium liquide consiste en la présence d'un pic adjoint au pic principal et dont l'importance augmente lorsque la température diminue (figure II-4) [29]. La présence de ce pic a été interprétée comme traduisant l'existence dans le liquide de distances interatomiques courtes [30] [31] [32]. Cette interprétation se base sur le fait que des éléments tels que le germanium, comportant des liaisons covalentes, ont dans l'état liquide un facteur de structure avec la même anomalie. Il semblerait que ce type de liaison subsiste dans la phase cristalline stable $Ga\alpha$ comme il a été suggéré au paragraphe II-2-1. En utilisant la théorie du pseudo-potentiel qui ne contient aucun paramètre pouvant être attribué spécifiquement à la covalence, une autre interprétation est proposée pour expliquer la particularité du facteur de structure du gallium liquide [33] : une structure est d'autant plus probable que la disposition des atomes donne lieu à une intensité diffusée qui présente un minimum à une abscisse s_0 (figure II-4) voisine de celle q_0 du premier zéro du pseudo-potentiel. Pour le gallium, on trouve $s_0 \approx 1,48$ u.a valeur très comparable à celle de q_0 donnée dans la littérature :

$1,4 \leq q_0 \leq 1,6$ u.a [34]. Les principaux paramètres structuraux des phases α , β , II et liquide sont donnés dans le Tableau II-2 : type et paramètres du réseau, groupe spatial, conditions d'extinctions, nombre d'atomes par maille et coordonnées atomiques. On reporte aussi les valeurs des volumes atomiques moyens Ω_α , Ω_β , Ω_{II} et Ω_L de chaque phase, de la compressibilité isotherme χ_α [35], χ_β [5] et χ_L [36] et des constantes de GRUNEISEN γ_G^α et γ_G^β [5].

3 - ENTHALPIE LIBRE A 0K

Des mesures de capacité calorifique ont été effectuées sur les phases solides et liquide [5]. Les phases métastables ont des capacités calorifiques et des propriétés thermodynamiques voisines qui les distinguent de la forme stable α . Les différences d'enthalpie libre ΔG entre $Ga\alpha$ et les phases métastables ont pu être calculées à toute température dans l'approximation de DEBYE et montrent qu'il ne peut exister de transitions réversibles entre ces phases. Le Tableau II-3 donne les valeurs de ΔG à 0K. On reporte aussi sur ce tableau la valeur limite Θ_{∞} du paramètre Θ_c reliée à la capacité calorifique d'après le modèle de DEBYE. Avec ce paramètre, on calcule

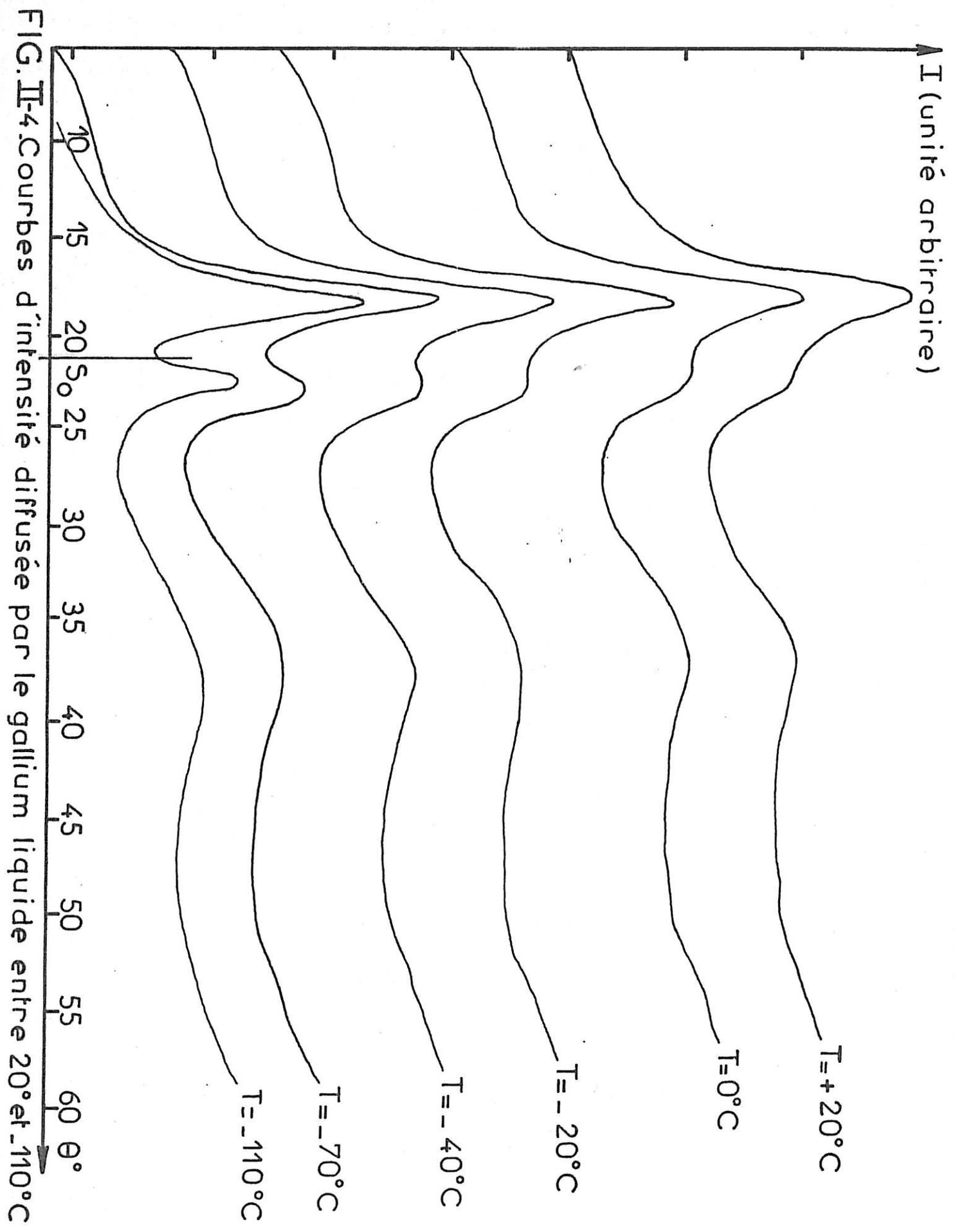


FIG. II-4. Courbes d'intensité diffusée par le gallium liquide entre 20° et -110°C

Ga α T=303K	Ortho. Cm Ca h+k=2n hol; l=2n	a=4,5186 b=7,6570 c=4,5258 $\Omega\alpha=132,1$ ($\mu\alpha$)	α	β	γ	α	β	γ
			0,0	0,1525	0,0785	0,5	0,8475	0,9215
			0,0	0,8475	0,9215	0,5	0,1525	0,4215
			0,0	0,3475	0,5785	0,5	0,6525	0,0785
Ga α T=4,2K	..	a=4,4904 b=7,6328 c=4,5156 $\Omega\alpha=130,5$ ($\mu\alpha$)	Coefficients de dilatation thermique $\alpha_{11} = 9$; $\alpha_{22} = 35$; $\alpha_{33} = 18$					
			Compressibilité: $\chi\alpha = 2,1$ (M bar) ⁻¹ Constante de Gruneisen $\gamma_{\alpha}^G = 1,18$					
Ga β T=250K	Monoclin. C2/c h+k=2n hol; l=2n	a=2,7713 b=8,0606 c=3,314 $\beta=91,574^\circ$ $\Omega\beta=125,4$ ($\mu\beta$)	α	β	γ	α	β	γ
			0,0	0,1310	0,25	0,0	0,869	0,75
Ga β T=5K	..	a=2,7633 b=8,0162 c=3,3095 $\beta=92,269^\circ$ $\Omega\beta=123,72$ ($\mu\beta$)	Coefficients de dilatation thermique $\alpha_{11} = 21$; $\alpha_{22} = 48$; $\alpha_{33} = 48$; $\alpha_{13} = 140$					
			Compressibilité : $\chi\beta = 2,8$ (M bar) ⁻¹ Constante de Gruneisen $\gamma_{\beta}^G = 1,86$					
Ga δ T=250K	Rhomb. R $\bar{3}m$	a=7,729 $\alpha=72,033$ $\Omega\delta=124,5$ ($\mu\delta$)	0,0	0,0	0,0	0,9039	0,9039	0,3854
			0,0	0,5	0,5	0,9039	0,9039	0,3854
			0,5	0,0	0,5	0,9039	0,3854	0,9039
			0,5	0,5	0,0	0,3854	0,9039	0,9039
			0,0961	0,0961	0,6166	0,2781	0,8781	0,9751
			0,0961	0,6166	0,0961	0,2781	0,9751	0,2781
			0,6166	0,0961	0,0961	0,9751	0,2781	0,2781
			0,7219	0,7219	0,0249	0,6780	0,6780	0,3750
			0,7219	0,0249	0,7219	0,6780	0,3750	0,6780
			0,0249	0,7219	0,7219	0,3750	0,6780	0,6780
0,3220	0,6250	0,3220						
0,3220	0,3220	0,6250						
0,6250	0,3220	0,3220						

TABLEAU II -2

			x	y	z	x	y	z
Ga γ T=220K	Ortho. Cm cm h+k=2n hol; l=2n $\Omega \gamma = 125,7$ (u.a.)	a=10,593 b=13,523 c=5,203	0,0	0,0009	0,25	0,0	0,9991	0,75
			0,5	0,5009	0,25	0,5	0,4991	0,75
			0,2794	0,0504	0,25	0,2794	0,9416	0,75
			0,7206	0,0504	0,25	0,7206	0,9496	0,75
			0,2206	0,5504	0,25	0,7794	0,4496	0,75
			0,7794	0,5504	0,25	0,2206	0,4496	0,75
			0,0	0,3947	0,0	0,0	0,3947	0,5
			0,5	0,8947	0,0	0,0	0,6053	0,5
			0,0	0,6053	0,0	0,5	0,8947	0,5
			0,5	0,1053	0,0	0,5	0,1053	0,5
			0,1256	0,2062	0,25	0,1256	0,7938	0,75
			0,8744	0,2062	0,25	0,8744	0,7938	0,75
			0,6256	0,7062	0,25	0,6256	0,2938	0,75
			0,3744	0,7062	0,25	0,3744	0,2938	0,75
			0,2718	0,3612	0,25	0,2718	0,6388	0,75
			0,7282	0,3612	0,25	0,7282	0,6388	0,75
0,7718	0,8612	0,25	0,7718	0,1388	0,75			
0,2282	0,8612	0,25	0,2282	0,1388	0,75			
0,5	0,2853	0,25	0,5	0,7147	0,75			
0,0	0,7853	0,25	0,0	0,2147	0,75			
Ga II T=300K	Tetragonal $D_{14}^{17}h$ h+k+l=2n	a=2,808 c=4,458 $\Omega II = 118,5$ (u.a.)	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,5
Ga liquide 163<T>323K	Rayon de la 1 ^{ère} sphère de coordinance r \approx 2,90 Å	Nombre de 1 ^{ers} voisins 8 \bar{a} 10			Cocfficient de dilatation cubique $\alpha \approx 124$ Compressibilité $\chi_c \approx 2,2(\text{Mbar})^{-1}$			

TABLEAU II-2 (suite)

l'énergie de vibration du point zéro $E_v = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} k \theta_{c\infty}$. On admet que toutes les phases métastables ont même énergie de vibration à 0K et à la pression atmosphérique [5] (k désigne la constante de Boltzman).

	α	β	δ	γ
$\Delta G \times 10^4$ (Unités atomiques)	0	8,19	8,30	8,94
$\theta_{c\infty}$ (K)	266	200	200	200

TABLEAU II-3

Différence d'enthalpie libre à 0K entre les phases cristallines du gallium, à la pression atmosphérique

Lorsqu'on exprime l'enthalpie libre G comme une fonction du volume et de la température, au zéro absolu un système est stable à un volume Ω_m et une pression P définis par

$$P = - \left. \frac{\partial U(\Omega, T=0)}{\partial \Omega} \right|_{\Omega = \Omega_m} \quad (II-1)$$

U (Ω , T) est l'énergie interne.

En particulier à la pression atmosphérique $P = 3,4 \cdot 10^{-9}$ u.a. on peut considérer que les fonctions G et U ont même minimum. Ainsi, s'il existe plusieurs types d'empilement cristallin, la forme la plus stable à 0K et à la pression atmosphérique sera celle pour laquelle la valeur du minimum de l'énergie interne sera la plus faible. Lorsque la pression augmente, un arrangement atomique peut présenter une énergie interne plus élevée que celle de la forme stable à la pression atmosphérique et cependant être la plus stable sous pression. Il peut se produire une transformation entre deux phases d'énergie interne U_1 et U_2 . La pression de transition P_{12} est alors donnée par la relation

$$P_{12} = - \left(\frac{U_1(\Omega_1, T=0) - U_2(\Omega_2, T=0)}{\Omega_1 - \Omega_2} \right) \quad (II-2)$$

Ω_1 et Ω_2 étant les volumes respectifs des phases 1 et 2 tirés de la relation II-1 qui s'écrit

$$P_{12} = - \left(\frac{\partial U_1(\Omega, T=0)}{\partial \Omega} \right)_{\Omega = \Omega_1} = - \left(\frac{\partial U_2(\Omega, T=0)}{\partial \Omega} \right)_{\Omega = \Omega_2} \quad (II-3)$$

.../...

Ainsi la pente de la tangente commune aux courbes $U_1(\Omega)$ et $U_2(\Omega)$ donne la pression de transition.

La compressibilité isotherme se déduit de la relation II-1

$$\chi = \frac{1}{\Omega} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \Omega^2} \right]^{-1} \quad (\text{II-4})$$

En conclusion, l'étude à OK de la stabilité et des transitions sous pression peut se faire lorsqu'on connaît l'énergie interne en fonction du volume. L'ordre de stabilité des phases cristallines du gallium est conservé à OK en l'absence de transitions réversibles ; nous entreprenons donc le calcul de l'énergie interne de ces phases.

CHAPITRE III

EXPRESSION DE L'ENERGIE INTERNE D'UN METAL

Pour tenter de donner une description microscopique du gallium compatible avec les propriétés thermodynamiques et structurales rappelées précédemment, nous avons été amenés à calculer l'énergie interne des diverses formes cristallines à OK. Le principe général du calcul de l'énergie d'un métal sera exposé dans le cadre de la théorie du pseudo-potential. Nous présenterons en particulier les différentes contributions à cette énergie, qui permettent, à partir d'un développement en perturbation limité au deuxième ordre, de donner une description du métal en terme d'interaction effective par paire; sauf spécification, tous les calculs sont effectués en unités atomiques ($m = e = \hbar = 1$).

1 - DECOMPOSITION DE L'ENERGIE INTERNE D'UN METAL | 37 |

Lorsqu'on sépare dans un métal les électrons de conduction et les électrons des couches internes liés au noyau, on peut écrire l'hamiltonien H du cristal sous la forme

$$H = T_i + T_e + E_e + E_i + E_{ie} \quad (\text{III-1-1})$$

Les indices i et e se rapportent respectivement aux ions et aux électrons, T est l'opérateur énergie cinétique et E l'énergie d'interaction.

Le calcul des fonctions d'ondes de (III-1-1) est simplifié lorsqu'on utilise l'approximation adiabatique selon laquelle l'énergie cinétique des ions perturbe peu les fonctions d'onde des électrons de conduction et celles du métal se mettent sous la forme d'un produit de fonctions d'onde ionique et électronique. L'hamiltonien (III-1-1) est remplacé par :

$$H = T_i + E_i + H_e \quad (\text{III-1-2})$$

où H_e représente l'hamiltonien des électrons de conduction :

$$H_e = T_e + E_e + E_{ie} \quad (\text{III-1-3})$$

Dans des conditions très générales les valeurs propres U de (III-1-2) s'écrivent à OK

$$U = E_i^0 + E_e^0 + E_v \quad (\text{III-1-4})$$

où E_i^0 , l'énergie potentielle des ions occupant leurs positions d'équilibre, se calcule facilement en terme d'énergie électrostatique. E_v , l'énergie de vibration des ions à OK peut se calculer à partir d'un modèle tel que celui de DEBYE. Le calcul de U se ramène donc essentiellement à la détermination des valeurs propres E_e^0 de (III-1-3) lorsque les ions sont considérés à leur position d'équilibre.

2 - INTRODUCTION DU PSEUDO-POTENTIEL DANS LA CONTRIBUTION DES ELECTRONS DE CONDUCTION

Les valeurs propres et les fonctions propres de l'hamiltonien (III-1-3) se calculent en remplaçant l'énergie d'interaction entre électrons de conduction, par un potentiel self-consistent $V_e(r)$ qui est le même pour chaque électron. Cette approximation permet de se ramener au calcul d'une équation d'onde mono-électronique :

$$(T + V_e + V_{ie}) \Psi = E \Psi \quad (\text{III-2-1})$$

où V_{ie} est l'énergie d'interaction d'un électron avec l'ensemble des ions, et T l'opérateur énergie cinétique pour cet électron.

Dans l'espace de FOURIER, la relation suivante entre $V_e(q)$ et la densité électronique $\rho_e(q)$, résulte de l'équation de POISSON :

$$V_e(q) = \frac{-4 \pi e^2}{q^2} \rho_e(q) \quad (\text{III-2-2})$$

Cependant, le potentiel V_e ne contient pas uniquement l'effet moyen de la répulsion coulombienne. Il traduit aussi les effets d'échange liés au principe d'exclusion de PAULI, et de corrélation des mouvements des électrons. Ces effets se réduisent généralement à un potentiel effectif relié au potentiel (III-2-2) à l'aide d'une fonction $E(q)$ par la relation :

$$V_e(q) = \frac{-4 \pi e^2}{q^2} (1 - E(q)) \rho_e(q) \quad (\text{III-2-3})$$

.../...

Les fonctions d'onde des électrons des couches internes indexées par $|c\rangle$ doivent être orthogonales aux fonctions propres $|\psi_k\rangle$ de (III-2-1). Ces dernières peuvent être reliées aux fonctions $|c\rangle$ par la relation :

$$|\psi_k\rangle = (1 - P) |\phi_k\rangle \quad (\text{III-2-4})$$

où P est l'opérateur projection sur l'ensemble des états du coeur de l'ion composé du noyau et des électrons liés :

$$P = \sum_c |c\rangle \langle c|$$

On substitue donc au calcul de $|\psi_k\rangle$, celui de pseudo-fonctions d'onde $|\phi_k\rangle$ qui ne se différencient des fonctions vraies qu'à l'intérieur du coeur. Avec la relation (III-2-4) l'équation de SCHRÖDINGER s'écrit sous la forme :

$$(T + W) |\phi_k\rangle = E_k |\phi_k\rangle \quad (\text{III-2-5})$$

qui possède les mêmes valeurs propres. W est l'opérateur pseudo-potentiel.

La relation (III-2-4) ne présente d'intérêt que si l'on peut connaître de façon indépendante les fonctions $|c\rangle$ et $|\psi_k\rangle$. On supposera donc que le voisinage des autres ions et des électrons de conduction ne perturbe pas les fonctions d'onde du coeur $|c\rangle$, mais crée un champ moyen modifiant seulement les valeurs de l'énergie E_c des électrons liés. (Approximation du "small core").

Les pseudo-fonctions d'onde $|\phi_k\rangle$ n'étant définies qu'à une combinaison linéaire près des fonctions d'onde du coeur, elles ne sont pas uniques. On peut donc s'imposer le choix d'un pseudo-potentiel tel que ces fonctions soient le plus possible semblables à des ondes planes. Par exemple PICK et SARMA [38] ont montré que W peut s'écrire alors :

$$W^{PS} = (1 - P) V_1 + V_2 \quad (\text{III-2-6})$$

où $V_1(r)$ est un potentiel présentant de fortes variations dans le coeur et nul au-delà, $V_2(r)$ un potentiel faible qui ne diffère de zéro que dans la région extérieure au coeur. Le pseudo-potentiel W^{PS} se ramène par exemple à $W^{PS} \simeq V_2(r)$ si l'on admet que les électrons de conduction ne peuvent pénétrer dans le coeur ($P \simeq 1$). Avec une telle hypothèse on peut représenter le pseudo-potentiel de l'ion isolé comme étant nul à l'intérieur du

coeur supposé sphérique et de rayon R_c , et coulombien pour $r > R_c$. Il s'agit du "empty core model" d'ASHCROFT [39] sur lequel nous reviendrons par la suite. Cet exemple montre que W peut être considéré comme suffisamment petit devant T pour être traité dans un développement en série de perturbation limité au deuxième ordre [40]. Dans les métaux, la statistique de FERMI indique que le nombre des électrons de conduction est relié à $0K$ au nombre d'états électroniques inférieurs ou égal à l'énergie de FERMI E_F . Avec l'approximation du champ self-consistant, et celle du "small core", une dernière approximation consistera à traiter les électrons de conduction sur la surface de FERMI ou en son voisinage.

3 - PRINCIPALES RELATIONS ISSUES DE L'UTILISATION DU PSEUDO-POTENTIEL

Avec la relation (III-2-4) l'expression du pseudo-potentiel

$$W = V_{ie} + V_e + \sum_c (E_c - E_k) P \quad (III-3-1)$$

montre que W est un opérateur qui dépend de l'énergie E_k que l'on veut calculer. Lorsqu'on écrit que les pseudo-fonctions d'onde $|\phi_k\rangle$ sont des combinaisons linéaires d'ondes planes $|\vec{k}\rangle$, SHAW [41] a explicité la dépendance en énergie de W , et le développement en perturbation limité au deuxième ordre conduit à :

$$E_k = E_k^0 + \sum_{q'} \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | W(E_k^0) | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | W(E_k^0) | \vec{k} + \vec{q} \rangle}{m_e(k) m_e(k+q) [E_k^0 - E_{k+q}^0]} \quad (III-3-2)$$

avec

$$E_k^0 = \frac{k^2}{2m_k m_e(k)} \quad (III-3-3)$$

où $m_e(k)$ et m_k sont des masses effectives définies par :

$$m_e(k) = 1 - \langle \vec{k} | P | \vec{k} \rangle \quad (III-3-4)$$

$$\frac{k^2}{2m_k} = \frac{k^2}{2} + \langle \vec{k} | W(E_k = 0) | \vec{k} \rangle \quad (III-3-5)$$

Par ailleurs, les coefficients du développement des fonctions d'onde obéissent aux relations :

$$|\phi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) |\vec{k}+\vec{q}\rangle \quad (\text{III-3-6})$$

$$\frac{a_{\vec{q}}(\vec{k})}{a_{\vec{0}}(\vec{k})} = \frac{\langle \vec{k}+\vec{q} | W(E_{\vec{k}}^0) | \vec{k} \rangle}{m_e(\vec{k}+\vec{q}) [E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}+\vec{q}}^0]} \quad (\text{III-3-7})$$

et

$$a_{\vec{0}}^2(\vec{k}) = \frac{1}{m_e(\vec{k})} \quad (\text{III-3-8})$$

On exprime la densité électronique $\rho_e(r)$ sous la forme :

$$\rho_e(r) = \sum_{\vec{k} < k_F} [\phi_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}^* + (\psi_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^* - \phi_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}^*)] \quad (\text{III-3-9})$$

pour mettre en évidence la différence

$$\rho(r) = \sum_{\vec{k} < k_F} (\psi_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^* - \phi_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}^*) \quad (\text{III-3-10})$$

définissant une densité de charges fictives $\rho(r)$ centrée sur chaque ion. On considère alors que l'ion est pourvu d'une valence effective Z^* :

$$Z^* = Z + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\langle \vec{k} | P | \vec{k} \rangle}{1 - \langle \vec{k} | P | \vec{k} \rangle} \quad (\text{III-3-11})$$

On explicite $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ dans (III-3-9), on exprime $\rho_e(q)$ relié à $V_e(q)$ par la relation (III-2-2). D'autre part, les définitions (III-3-7) et (III-3-8) permettent d'exprimer les éléments de matrice $\langle \vec{k}+\vec{q} | W | \vec{k} \rangle$ intervenant dans (III-3-2). On remarque que W est la superposition des pseudo-potentiels relatifs à chaque ion w_i : $W = \sum_{i=1}^N w_i$. Il en résulte que si tous les ions sont identiques, on écrit $w = w_i$ et :

$$\langle \vec{k}+\vec{q} | W | \vec{k} \rangle = N S(q) \langle \vec{k}+\vec{q} | w | \vec{k} \rangle \quad (\text{III-3-12})$$

où $S(q)$ est le facteur de structure défini par :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{III-3-13})$$

L'élément de matrice s'écrit alors |41| |42|

$$N \langle \vec{k}+\vec{q} | w | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\epsilon(q)} \left(v_{ie}(q) + \frac{4\pi}{q^2} \rho(q) \right) + g(q) + f(\vec{k}, \vec{q}) \quad (\text{III-3-14})$$

où $\rho(q)$ est la transformée de FOURIER de (III-3-10) et $\epsilon(q)$ la fonction diélectrique. $f(\vec{k}, \vec{q})$ est la contribution des termes non diagonaux. La fonction $g(q)$, bien qu'elle ne dépende pas explicitement de \vec{k} , est reliée à $f(\vec{k}, \vec{q})$ par la relation :

$$g(q) = \frac{8\pi}{q^2 \epsilon(q)} \sum_{k < k_F} \frac{f(\vec{k}, \vec{q})}{m_e(k) m_e(k+q) [E_k^0 - E_{k+q}^0]} \quad (\text{III-3-15})$$

Lorsque l'on tient compte des effets d'échange et de corrélation avec la fonction $E(q)$ de la relation (III-2-3), la fonction diélectrique s'écrit :

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{8\pi}{\Omega q^2} (1 - E(q)) \chi(q) \quad (\text{III-3-16})$$

avec

$$\chi(q) = \sum_{k < k_F} \left[m_e(k) m_e(k+q) (E_k^0 - E_{k+q}^0) \right]^{-1} \quad (\text{III-3-17})$$

4 - EXPRESSION DE L'ENERGIE TOTALE

L'énergie totale telle qu'elle est définie par l'équation III-1-4 s'écrit pour chaque ion :

$$U = \frac{1}{2} Z^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k < k_F} E_k - \frac{1}{2} \int \rho_e(r) V_e(r) d^3r + E_v \quad (\text{III-4-1})$$

Le premier terme de (III-4-1) définit l'énergie coulombienne des ions distants de r_{ij} . Les deux termes suivants décrivent l'énergie des électrons de conduction le terme intégral ayant son origine dans le fait que l'énergie entre électrons de conduction est comptée deux fois dans E_k .

Lorsqu'on étudie en particulier la stabilité de différentes structures cristallines, il est utile de regrouper les diverses contributions à l'énergie U pour séparer les parties qui ne dépendent pas de la structure dans un terme $U_0(\Omega)$. On écrit alors

$$U = E_v + U_0 + U_S \quad (\text{III-4-2})$$

ou
$$U_S = U_e + U_{bS} \quad (\text{III-4-3})$$

.../...

L'énergie de structure U_S dépend de la position des ions par l'intermédiaire de l'énergie électrostatique U_e déduite du potentiel coulombien, de l'énergie de structure de bande U_{bS} liée au pseudo-potentiel, et de l'énergie de répulsion entre les coeurs U_{BM} , traduisant les échanges entre les électrons liés. Cette énergie U_{BM} sera négligée dans notre étude du fait que les distances entre premiers voisins dans le gallium α sont très supérieures au diamètre de l'ion Ga^{+++} .

4 - 1 Energie $U_0(\Omega)$ indépendante de la structure

En utilisant la séparation des différents potentiels préconisés par HARRISON [40] et SHAW [42], on obtient :

$$\begin{aligned}
 U_0(\Omega) = & E_{ec} + \sum_{k < k_F} \frac{k^2}{2} \frac{1}{1 - \langle k | P | k \rangle} \\
 & + Z^* (V_o^b + V_o^c) + \frac{1}{2} \rho V_o p w \qquad \qquad \qquad (III-4-4) \\
 & - \frac{0,9 Z^{*2}}{R_A} \\
 & + \sum_{k < k_F} \sum_c \frac{E_c \langle \vec{k} | c \rangle \langle c | \vec{k} \rangle}{1 - \langle \vec{k} | c \rangle \langle c | \vec{k} \rangle}
 \end{aligned}$$

E_{ec} représente l'énergie d'échange et de corrélation dans le gaz d'électrons libres. Le second terme de (III-4-4) montre que la contribution de l'énergie cinétique subit l'influence du projecteur P. V_o^c caractérise l'échange entre électron de conduction et électron lié, et V_o^b l'interaction d'un électron avec l'ion en excluant le potentiel coulombien. $\frac{1}{2} \rho V_{opw}$ est l'énergie due à la densité fictive de charge définie par la relation (III-3-10). Le terme $-\frac{0,9 Z^{*2}}{R_A}$ provient du fait qu'on assimile l'atome à une charge ponctuelle centrée dans un fond continu d'électrons répartis dans une sphère de rayon R_A . La présence de l'opérateur P dépendant des états du coeur introduit un terme qui dépend des valeurs propres E_c .

4 - 2 Energie électrostatique U_e

U_e est la différence entre l'énergie électrostatique calculée en considérant les ions comme des charges ponctuelles Z^* neutralisées par un fond continu d'électrons et le terme $\frac{0,9 Z^{*2}}{R_A}$. Le calcul de U_e s'effectue en utilisant la méthode d'EWALD-FUCHS qui permet de calculer plus rapidement la somme des termes coulombiens [40].

$$U_e = \frac{Z^{*2} \alpha_I}{2 R_A} + \frac{0,9 Z^{*2}}{R_A} \quad (\text{III-4-5})$$

où α_I est un paramètre caractéristique d'une structure donnée.

4 - 3 Energie de vibration E_v

Avec le modèle harmonique de DEBYE, l'énergie de vibration à OK s'exprime par :

$$E_v = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} k \theta_{c\infty} \quad (\text{III-4-6})$$

$\theta_{c\infty}$ est relié au volume Ω par la relation

$$\frac{\theta_{c\infty}(\Omega_0)}{\theta_{c\infty}(\Omega)} = \left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{\gamma_G} \quad (\text{III-4-7})$$

où γ_G est la constante de GRUNEISEN et k la constante de BOLTZMAN.

4 - 4 Energie de structure de bande U_{bS}

On regroupe le deuxième terme de (III-3-2) avec le terme intégral de (III-4-1) ; U_{bS} s'écrit :

$$U_{bS} = \sum_q |S(q)|^2 \cdot \phi_{bS}(q) \quad (\text{III-4-8})$$

$S(q)$ étant défini en (III-3-13), $\phi_{bS}(q)$ est appelée la fonction caractéristique de structure de bande.

On décompose la fonction $f(\vec{k}, \vec{q})$ (III-3-14) sous la forme

$$f(\vec{k}, \vec{q}) = f_0(q) + \delta f(\vec{k}, \vec{q}) \quad (\text{III-4-9})$$

.../...

pour écrire

$$\phi_{bS}(q) = \frac{\chi(q)}{\epsilon(q)} u_o^2(q) + \Delta\phi_{bS} \quad (\text{III-4-10})$$

avec

$$u_o(q) = V_{ie}(q) + \frac{4\pi}{q} \rho(q) + f_o(q) \quad (\text{III-4-11})$$

$u_o(q)$ est la transformée de FOURIER d'un pseudo-potential dans lequel ne sont pas intégrés les effets d'écran dûs à la répulsion coulombienne entre électrons.

L'énergie U_{bS} peut s'écrire sous la forme

$$U_{bS} = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \sum_q \exp(i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \phi_{bS}(q) \quad (\text{III-4-12})$$

On remarque que la somme sur q est la transformée de FOURIER de $\phi_{bS}(q)$. U_{bS} s'écrit alors comme une somme d'interactions par paire :

$$U_{bS} = \frac{1}{2N} \sum_i \sum_j \phi_{bS}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (\text{III-4-13})$$

En ajoutant la répulsion coulombienne, on obtient un potentiel effectif interionique $\phi(r)$:

$$\phi(r) = \frac{Z^{*2}}{r} + \frac{2 Z^{*2}}{\pi} \int_0^\infty \phi_{bS}^N(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (\text{III-4-14})$$

avec
$$\phi_{bS}^N(q) = \frac{\Omega q^2}{4 \pi Z^{*2}} \phi_{bS}(q)$$

4 - 5 Modèles "locaux" de pseudo-potentiels

Lorsqu'on suppose que le pseudo-potential n'est pas un opérateur, mais simplement une fonction $w(\vec{r})$ de la distance à l'origine de l'ion, celui-ci est dit "local". Dans ce cas, $\rho(q) = 0$ et $Z^* = Z$. On montre aussi que

$m_e = 1$ et que les fonctions $\delta f(\vec{k}, \vec{q})$ et $\Delta\phi_{bS}$ sont nulles. Ainsi dans l'approximation locale, les différentes contributions à l'énergie qui dépendent du pseudo-potential ont des expressions simples et se calculent rigoureusement. Par exemple, dans la partie $U_o(\Omega)$ (relation III-4-4), la contribution au premier ordre dans le développement de l'énergie s'écrit

$$U_h = \lim_{q \rightarrow 0} \left[\frac{4 \pi Z}{-\Omega q^2} + u_o(q) \right] \quad (\text{III-4-15})$$

avec
$$u_o(q) = \langle \vec{k} + \vec{q} | w(r) | \vec{k} \rangle$$

Plusieurs modèles de pseudo-potentiels locaux sont proposés dans la littérature.

.../...

Le modèle E.C.P. d'ASHCROFT (Empty core potentiel) se déduit de l'hypothèse selon laquelle les fonctions d'onde $|\phi_k\rangle$ sont nulles dans le coeur, et ne contiennent avec la valeur Z qu'un seul paramètre R_c spécifique de l'ion considéré. R_c est voisin du rayon ionique. On écrit alors pour l'ion isolé

$$\begin{aligned} u_o(r) &= 0 & r < R_c \\ u_o(r) &= -\frac{Z}{r} & r > R_c \end{aligned} \quad \text{(III-4-16)}$$

Dans l'espace de FOURIER on obtient

$$u_o(q) = -\frac{4 \pi Z}{\Omega q^2} \cos(qR_c) \quad \text{(III-4-17)}$$

Si on suppose que le pseudo-potentiel est une constante non nulle A à l'intérieur d'une sphère de rayon R_m , on obtient une autre forme locale avec deux paramètres A et R_m , proposée par ABARENKOV et HEINE [43]. Le rayon du modèle R_m vaut environ deux fois le rayon ionique et $u_o(q)$ s'écrit :

$$u_o(q) = -\frac{4 \pi Z}{\Omega q^2} \left[\left(1 + \frac{AR_m}{Z}\right) \cos(qR_m) - \frac{AR_m}{Z} \frac{\sin(qR_m)}{qR_m} \right] \quad \text{(III-4-18)}$$

On obtient la relation (III-4-17) lorsque $A = 0$ et $R_m = R_c$.

Lorsque la profondeur A du puits dépend de l'énergie, une forme semi-locale est calculée par HEINE-ANIMALU [40] :

$$\begin{aligned} u_o(r) &= \sum_1 A_1(E) P_1 & r < R_m \\ u_o(r) &= -\frac{Z}{r} & r > R_m \end{aligned} \quad \text{(III-4-19)}$$

P_1 est l'opérateur projection qui permet d'extraire la 1 ième composante du moment angulaire des fonctions d'onde sur lesquelles il opère. Les auteurs se sont libérés de la dépendance en k du pseudo-potentiel en posant $k = k_F$ et $E = E_F$. On obtient alors

$$\begin{aligned} u_o(r) &= A_2 + (A_0 - A_2) P_0 + (A_1 - A_2) P_1 & r < R_m \\ u_o(r) &= -\frac{Z}{r} & r > R_m \end{aligned} \quad \text{(III-4-20)}$$

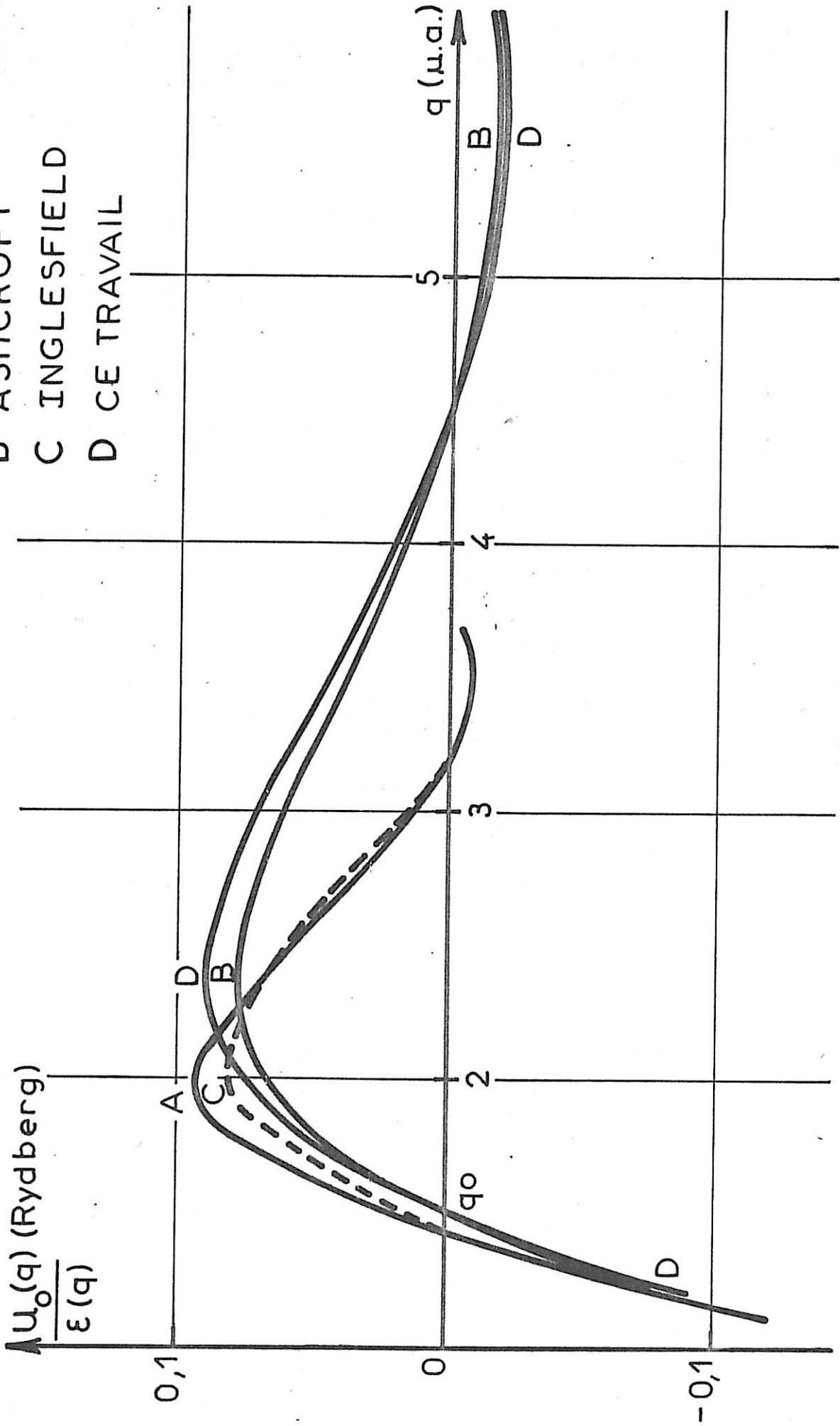
Par exemple les paramètres suivants sont proposés pour le gallium

$$A_0 = 1,44 ; A_1 = 1,58 ; A_2 = 1,41 ; R_m = 2,40$$

.../...

- A HEINE-ABARENKOV
- B ASHCROFT
- C INGLESFIELD
- D CE TRAVAIL

FIG. III-1



Tous ces modèles ont comme caractéristique de présenter un premier zéro à une abscisse q_0 comme le montre la figure III-1 sur laquelle on représente la fonction $V_{pS}(q) = u_0(q) / \varepsilon(q)$. Les courbes A et B correspondent aux modèles d'ASHCROFT (relation III-4-17) et d'ABARENKOV et al. (relation III-4-18). Les courbes C et D seront discutées dans le chapitre V.

Une forme théorique plus complète a été élaborée par SHAW [44] qui impose que la profondeur $A(1)$ du puits et le rayon du modèle $R_m(1)$ dépendent simultanément de la composante l . L'auteur montre alors que la fonction caractéristique de structure de bande $\phi_{bS}(q)$ ne s'annule plus en q_0 comme c'est le cas pour les autres modèles [42]. Il propose cependant une forme locale [45] lorsque $\frac{R_m A}{z} = -1$ dans l'expression III-4-8 :

$$u_0(q) = \frac{-4\pi z}{\Omega q^2} \frac{\sin(q R_m)}{q R_m} \quad \text{III-4-21}$$

CHAPITRE IV

METHODE D'AJUSTEMENT D'UN MODELE DE PSEUDO-POTENTIEL LOCAL AUX DONNEES EXPERIMENTALES

En exposant les grandes lignes de la théorie du pseudo-potentiel, nous avons vu que moyennant certaines approximations, on peut calculer l'énergie d'un métal si l'on se donne l'ensemble des potentiels d'interaction et les fonctions d'onde du coeur $|c\rangle$.

A partir de cette théorie, et d'un certain nombre de données expérimentales, deux démarches sont possibles. La première consisterait à rechercher les expressions exactes des différents potentiels et les fonctions $|c\rangle$ pour calculer l'énergie. Cette démarche revient, si l'on est certain des potentiels, à tester les approximations de la théorie (champ self-consistent, "small core", approximation au voisinage de la sphère de FERMI, développement limité au second ordre, corrections d'échange et de corrélation). Un tel travail a été entrepris par KLEINMAN [46] qui a jugé ses résultats sur l'aluminium relativement satisfaisants. Dans la seconde démarche, qui sera la nôtre, on considère la théorie du pseudo-potentiel et ses diverses approximations comme exactes ; il reste donc à faire le choix d'un pseudo-potentiel conduisant à des valeurs de l'énergie interne compatibles avec les données expérimentales.

Partant du pseudo-potentiel défini par la relation III-4-19, INGLESFIELD [47] s'est proposé d'étudier la stabilité relative des phases α , β et II du gallium. Bien qu'il utilise des données expérimentales inexactes concernant la structure de $\text{Ga}\beta$, il montre que le polymorphisme du gallium permet de choisir entre plusieurs formes acceptables de pseudo-potentiels. La forme la plus probable qu'il propose résulte de modifications empiriques du modèle de HEINE-ANIMALU pour des valeurs de q supérieures au premier zéro q_0 de la fonction $u_0(q)$.

.../...

Aujourd'hui, nous disposons de données expérimentales plus complètes, grâce notamment aux structures des phases γ et δ que nous avons déterminées. On peut donc espérer définir une forme plus précise de pseudo-potentiel.

Aucun des modèles locaux que nous avons présentés au chapitre précédent ne permet de rendre compte de l'ensemble des propriétés du gallium.

Le développement du calcul de l'énergie présenté dans le chapitre III définit de façon univoque la dépendance en q et en Ω de fonctions telles que $\phi_{bS}(q)$ et $U_0(\Omega)$ par exemple. La nécessité d'adapter le modèle de pseudo-potentiel à l'expérience a pour conséquence l'utilisation de paramètres d'ajustement d'une part, et d'hypothèses sur leur variation avec q et Ω d'autre part. Nous nous sommes efforcés de trouver des paramètres qui pouvaient être considérés comme indépendants en première approximation et dont les valeurs peuvent être contrôlées à partir d'un modèle local.

L'énergie de vibration E_v est déterminée à partir des données expérimentales. Quant à l'énergie électrostatique U_e , sa valeur se calcule exactement lorsque l'on se donne la valence effective. Dans $U_0(\Omega)$ et $U_{bS}(\Omega)$, on trouve respectivement la contribution au premier et second ordre du pseudo-potentiel. L'ajustement de celui-ci implique de modifier ces deux termes ; pour ce faire, nous proposons des formes approchées de la fonction caractéristique de structure de bande $\phi_{bS}(q)$, et du terme $U_0(\Omega)$.

1 - VALENCE ET MASSES EFFECTIVES - FORME APPROCHEE DE LA FONCTION CARACTERISTIQUE DE STRUCTURE DE BANDE

On suppose que le terme $\langle \vec{k} | P | \vec{k} \rangle$ dans la relation III-3-1) est petit devant 1. La valence effective Z^* s'écrit alors [40]

$$Z^* = Z + \frac{1}{N} \sum_k \langle \vec{k} | P | \vec{k} \rangle \quad (\text{IV-1-1})$$

Les fonctions d'onde du coeur étant localisées dans le volume Ω_c on a :

$$Z^* \approx Z \left(1 + \frac{\Omega_c}{\Omega} \right) \quad (\text{IV-1-2})$$

Nous prenons Z^* comme un paramètre ajustable en posant

$$Z^* = Z \left(1 + \frac{\Lambda}{\Omega} \right) = Z (1 + \alpha) \quad (\text{IV-1-3})$$

Si la masse effective $m_e(k)$ (relation III-3-4) varie peu avec k , on peut la considérer comme constante et égale à la valeur moyenne sur les différents états k .

.../...

On obtient alors :

$$m_e \approx 1 - \alpha \quad (\text{IV-1-4})$$

Les deux masses m_e et m_k interviennent simultanément dans le calcul de la fonction diélectrique $\epsilon(q)$ (relations III-3-16 et III-3-17). L'approximation (IV-1-4) permet de sortir m_e de la somme (III-3-17) qu'on écrit sous la forme intégrale

$$\chi(q) = \frac{1}{m_e} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k_F} \frac{d^3k}{\frac{1}{2} \left[\frac{k^2}{m_k} - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{m_{k+q}} \right]} \quad (\text{IV-1-5})$$

Le calcul de $\chi(q)$ nécessite de connaître la forme explicite de m_k et m_{k+q} .

Cependant, lorsque le pseudo-potentiel est un scalaire, alors

$\langle \vec{k} | W(E_k=0) | \vec{k} \rangle$ dans (III-3-5) est indépendant de \vec{k} et la contribution de la masse m_k disparaît dans le dénominateur de l'intégrant de (IV-1-5).

Dans l'approximation strictement locale, on trouve [34]

$$\chi^L(q) = -\frac{1}{2} z \left(-\frac{2}{3} E_F\right)^{-1} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4K_F^2 - q^2}{8q K_F} \text{Log} \frac{|2K_F + q|}{|2K_F - q|} \right\} \quad (\text{IV-1-6})$$

où l'énergie de FERMI $E_F = \frac{K_F^2}{2}$ et $K_F^3 = \frac{3\pi^2 z}{\Omega}$

Dans le cas général, l'intégrant de (IV-1-5) contient les variations de $\langle \vec{k} | W(E_k=0) | \vec{k} \rangle$ avec \vec{k} . Il a été proposé de tenir compte de cet effet en utilisant une masse effective constante, ajustable. Ainsi :

$$\chi(q) = \frac{m_k}{m_e} \chi^L(q) \quad (\text{IV-1-7})$$

La fonction diélectrique s'écrit alors :

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{8\pi}{\Omega q^2} \left[1 - E(q) \right] \frac{m_k}{m_e} \chi^L(q) \quad (\text{IV-1-8})$$

que nous écrirons $\epsilon\left(\frac{mk}{m_e}\right)$.

L'expression des effets d'échange et de corrélation introduit une autre indétermination dans le calcul de $\epsilon(q)$. Plusieurs fonctions $E(q)$ ont été proposées dans la littérature.

Nous utiliserons celle de ANIMALU [48]

$$E(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + K_F^2 + k_S^2} \quad (\text{IV-1-9})$$

avec $k_S^2 = \frac{2k_F}{\pi}$

.../...

Les relations (IV-1-7) et (IV-1-8) sont introduites dans (III-4-10) qui devient :

$$\phi_{bS}(q) = \frac{m_k}{m_e} u_o^2(q) \frac{\chi^L}{\epsilon(\frac{m_k}{m_e})} + \Delta\phi_{bS} \quad (IV-1-10)$$

Cette expression de la fonction $\phi_{bS}(q)$ s'obtient en isolant d'une part les parties scalaires du pseudo-potentiel, d'autre part les parties non scalaires donnant pour les éléments de matrice $\langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle$ une contribution ne dépendant que de la variable q . On montre ainsi que le calcul de $\phi_{bS}(q)$ peut se faire en première approximation à partir d'un modèle purement local sur lequel on effectue les corrections de masses effectives (IV-1-14) et de valence introduite dans (III-4-11) par la densité fictive $\rho(q)$.

Comme il a été conseillé par COHEN et HEINE [34] dans une procédure d'ajustement on peut faire $m_k = 1$. Dans ce cas, $u_o(q)$ doit être modifié pour que la relation (IV-1-10) soit équivalente à :

$$\phi_{bS}(q) = \frac{1}{m_e} (u_o + \Delta u_o)^2 \frac{\chi^L}{\epsilon(\frac{1}{m_e})} + \Delta\phi_{bS} \quad (IV-1-11)$$

où

$$\Delta u_o = u_o \left[\left(\frac{m_k}{\epsilon(\frac{1}{m_e})} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (IV-1-12)$$

que l'on écrit $\Delta u_o = u_o \Delta(q)$

Lorsque l'on considère les variations de Δu_o avec le volume, une correction de masse m_k ne se ramène à une perturbation du pseudo-potentiel u_o que si le crochet de (IV-1-12) est indépendant du volume. Nous supposons qu'il en est ainsi, ce qui revient à considérer que m_k et m_e sont des constantes $K1$ et $K2$, et que, dans les fonctions diélectriques, à la place du volume Ω s'introduit un paramètre ajustable $\Omega 1$.

Ainsi en écrivant :

$$\Delta(q) = \left(K1 \frac{\epsilon(\frac{1}{K2}, \Omega 1)}{\epsilon(\frac{K1}{K2}, \Omega 1)} \right)^{1/2} - 1 \quad (IV-1-13)$$

La fonction caractéristique de structure de bande devient

$$\phi_{bS}(q) = \frac{1}{m_e} u_o^2 (1 + \Delta(q))^2 \frac{\chi^L}{\epsilon(\frac{1}{m_e})} + \Delta\phi_{bS} \quad (IV-1-14)$$

.../...

2 - EXPRESSION APPROCHÉE DE $U_0(\Omega)$

Dans la relation (III-4-4) des grandeurs telles que V_0^b , V_0^c , V_{opw} sont reliées aux états du coeur et sont des valeurs moyennes de certains potentiels ; nous considèrerons que la somme

$$U_h = Z^* (V_0^b + V_0^c) + \frac{1}{2} \rho \cdot V_{opw} + \sum_k \sum_c \frac{E_c \langle \vec{k} | c \rangle \langle c | \vec{k} \rangle}{1 - \langle k | c \rangle \langle c | k \rangle} \quad (IV-2-1)$$

peut être ajustée indépendamment du pseudo-potential.

Nous analysons la variation en fonction du volume des différents termes de (IV-2-1).

Le potentiel du coeur neutre V^b se définit par $V^b = (V - \frac{Z}{r})$ où V est le potentiel dû à l'ion isolé. V^b n'est différent de zéro qu'à l'intérieur du coeur. Il en résulte que la contribution de ce potentiel au terme du premier ordre du développement de l'énergie, peut se mettre sous la forme

$$Z^* V_{q=0}^b = Z^* \frac{\lambda_0^b}{\Omega} \quad (IV-2-2)$$

Le terme dû aux échanges entre électrons du coeur et électrons de conduction est estimé dans l'approximation de SLATER par un potentiel effectif

$V^c = K (\rho_0(r))^{1/3}$, si $\rho_0(r)$ est la densité électronique dans le coeur et K une constante de normalisation [40]. La contribution d'un tel potentiel dans le calcul de l'élément diagonal $\langle \vec{k} | W(E_k^0) | \vec{k} \rangle$ s'écrit

$$Z^* V_{q=0}^c = Z^* \frac{\lambda_0^c}{\Omega} \quad (IV-2-3)$$

$$\lambda_0^c = K \int_{\Omega_c} 4\pi \rho_0(r) r^2 dr^3$$

Le potentiel V_{opw} est aussi localisé sur chaque ion et l'énergie $\frac{1}{2} \rho V_{opw}$ est considérée comme proportionnelle à $(Z^* - Z)^2 \lambda_{opw}$.

On a une estimation du troisième terme de (IV-2-1) lorsque E_c varie peu avec $|c\rangle$ et peut être remplacé par sa valeur moyenne \bar{E}_c , et en supposant comme nous l'avons déjà fait que $\langle \vec{k} | c \rangle \langle c | \vec{k} \rangle$ est petit pour chaque $|k\rangle$. On écrit alors

$$\bar{E}_c \sum_k \langle \vec{k} | \sum_c | c \rangle \langle c | \vec{k} \rangle \sim (Z^* - Z) \lambda_E \quad (IV-2-4)$$

Avec les approximations précédentes, on peut écrire (IV-2-1) sous la forme

$$U_h = z^* \frac{\lambda_o^c + \lambda_o^b + \Lambda \lambda_E}{\Omega} + \left(\frac{\lambda_{opw} z - \Lambda^2 \lambda_E}{\Omega^2} \right) \Lambda^2 \quad (IV-2-5)$$

que nous réduisons à

$$U_h = z^* \left(\frac{\omega_1}{\Omega} + \frac{\omega_2}{\Omega^2} \right) \quad (IV-2-6)$$

ω_1 et ω_2 se définissent en identifiant terme à terme (IV-2-5) et (IV-2-6), et ne contiennent pas les mêmes effets. Nous les considèrerons comme des paramètres ajustables indépendants.

On utilise l'expression donnée par PINES et NOZIERES [49] pour l'énergie E_{ec} :

$$E_{ec} = - \frac{0,458}{r_s} z^* - \frac{z^*}{2} [0,115 - 0,031 \log(r_s)] \quad (IV-2-7)$$

où r_s est le rayon d'une sphère de volume Ω/z .

La contribution de l'énergie cinétique du gaz d'électrons libres s'écrit

$$E_{cin} = \sum_k \frac{k^2}{2} \left(1 + \frac{\langle \vec{k} | P | \vec{k} \rangle}{1 - \langle \vec{k} | P | \vec{k} \rangle} \right) \approx \sum_k \frac{k^2}{2} (1 + \alpha) \quad (IV-2-8)$$

En prenant la moyenne sur tous les états $k < k_F$ on trouve $E_{cin} = \frac{3}{5} z^* E_F$

Finalement $U_o(\Omega)$ aura pour expression :

$$U_o(\Omega) = \frac{3}{5} E_F z^* - \frac{0,458 z^*}{r_s} - \frac{z^*}{2} [0,115 - 0,031 \log(r_s)] + z^* \left(\frac{\omega_1}{\Omega} + \frac{\omega_2}{\Omega^2} \right) - 0,9 \frac{z^{*2}}{R_A} \quad (IV-2-9)$$

En conclusion, nous suggérons d'ajuster indépendamment, mise à part la valence effective qui intervient dans les deux termes, la partie de l'énergie $U_o(\Omega)$ qui ne dépend pas de la structure, et l'énergie de structure de bande $U_{bS}(\Omega)$ qui en dépend. Dans $U_o(\Omega)$, la contribution au premier ordre du pseudo-potential peut être estimée en utilisant deux paramètres ω_1 et ω_2 qui traduisent les variations au premier et au second ordre par rapport au volume. Dans $U_{bS}(\Omega)$, l'influence de la masse effective m_k , qui corrige la fonction caractéristique de structure de bande $\phi_{bS}(q)$ et la fonction diélectrique $\epsilon(q)$, est traduite en terme de variation d'un pseudo-potential local. En outre, nous proposons

.../...

d'écrire la contribution explicitement non locale, à la fonction $\phi_{bS}(q)$, avec une fonction $\Delta\phi_{bS}(q)$ qui sera déterminée sans corrélation avec le pseudo-potentiel. Tous ces paramètres apparaissent obligatoirement dans l'expression de l'énergie lorsqu'on tient compte du caractère opérationnel du pseudo-potentiel, mais ne sont pas indépendants. Aussi la procédure d'ajustement que nous proposons modifie-t-elle globalement les fonctions $U_0(\Omega)$ et $\phi_{bS}(q)$ et leur attribue des valeurs "effectives" en ce qui concerne leurs variations avec q et Ω . Nous nous limitons à un développement de l'énergie au second ordre, ce qui permet d'obtenir un potentiel effectif isotrope, bien que de telles corrections peuvent inclure implicitement des effets d'ordre supérieur. Il a été montré, en effet, qu'un développement au troisième ordre impose des modifications au potentiel effectif de paire. |50|

CHAPITRE V

CALCUL A 0K DE L'ENERGIE INTERNE DES DIFFERENTES PHASES CRISTALLINES DU GALLIUM

Nous avons vu au chapitre II que l'on peut obtenir certaines grandeurs thermodynamiques lorsqu'on connaît l'énergie interne U en fonction du volume à 0K. Il résulte des chapitres III et IV que pour calculer cette énergie, il faut disposer de données structurales à très basse température et à toute pression, ainsi que de la température de DEBYE intervenant dans l'énergie de vibration du point zéro, et du pseudo-potentiel.

Seules les structures de $Ga\alpha$ et $Ga\beta$ sont connues aux environs de 5K. Les coefficients de dilatation thermique de ces variétés donnés dans le tableau II-2 montrent l'importance de l'anisotropie. En ce qui concerne $Ga\gamma$, $Ga\delta$ et $GaII$, leurs structures ont été déterminées à des températures supérieures à 200K. Il est possible que ces phases présentent une aussi forte anisotropie de la dilatation thermique que $Ga\alpha$ et $Ga\beta$. En outre, on ne dispose d'aucune information concernant l'action de la pression sur les arrangements atomiques. Nous supposons donc que ceux-ci varient de façon isotrope en fonction de la température et de la pression pour les phases γ , δ et II.

En ce qui concerne le pseudo-potentiel, les différents modèles locaux que nous avons présentés précédemment se sont tous avérés insuffisants pour décrire les propriétés du gallium. De plus, le travail d'INGLESFIELD [47] a montré la nécessité de modifier la forme plus élaborée de HEINE-ANIMALU. C'est pourquoi dans la procédure d'ajustement que nous adoptons, nous prendrons comme modèle de départ celui d'ASHCROFT dont l'expression analytique est simple.

1 - ENERGIE ELECTROSTATIQUE - ENERGIE DE VIBRATION

Nous avons présenté au chapitre III, l'énergie totale à OK d'un système d'ions appartenant à une structure donnée, comme une somme de quatre termes :

(V-1-1)

$$U = E_v + U_e + U_{bS} + U_o$$

représentant respectivement les énergies de vibration, d'interaction coulombienne entre les ions, de structure de bande, et un terme indépendant de la structure considérée.

Le calcul de E_v (relation III-4-10) ne présente pas de difficulté quand on connaît le paramètre Θ_{c^∞} (relation III-4-4). La figure (V-1) donne, pour les 4 phases α β γ et δ , les variations de E_v avec le volume, ainsi que celles des dérivés première et seconde qui interviennent dans le calcul de la pression et de la compressibilité.

Dans le calcul de U_e on utilise les distances interatomiques r_{ij} , ainsi que les modules des vecteurs de diffusion q et des facteurs de structure $S(q)$. Pour déterminer r_{ij} et $S(q)$, il a fallu élaborer un programme de calcul suffisamment général pour être applicable aux différents systèmes cristallins étudiés ; celui-ci sera décrit en annexe. Par exemple, le paramètre α_I utilisé dans le calcul de U_e a pour expression (relation III-4-5) :

(V-1-2)

$$\alpha_I = \frac{3}{R_A} \sum_{q \neq 0} |S(q)|^2 q^{-2} \exp(-q^2 / 4\eta) + \frac{R_A}{N_o} \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-1} \operatorname{erfc}(\eta^{1/2} r_{ij}) - 2 R_A \eta^{1/2} \pi^{-1/2} + 3/4 R_A^{-2} \eta^{-1}$$

On effectue conjointement une somme dans l'espace direct et dans l'espace réciproque. L'une ou l'autre peut devenir prépondérante suivant la valeur du paramètre de convergence η . Pour obtenir les distances interatomiques r_{ij} , on considère une maille origine et on déduit toutes les positions

.../...

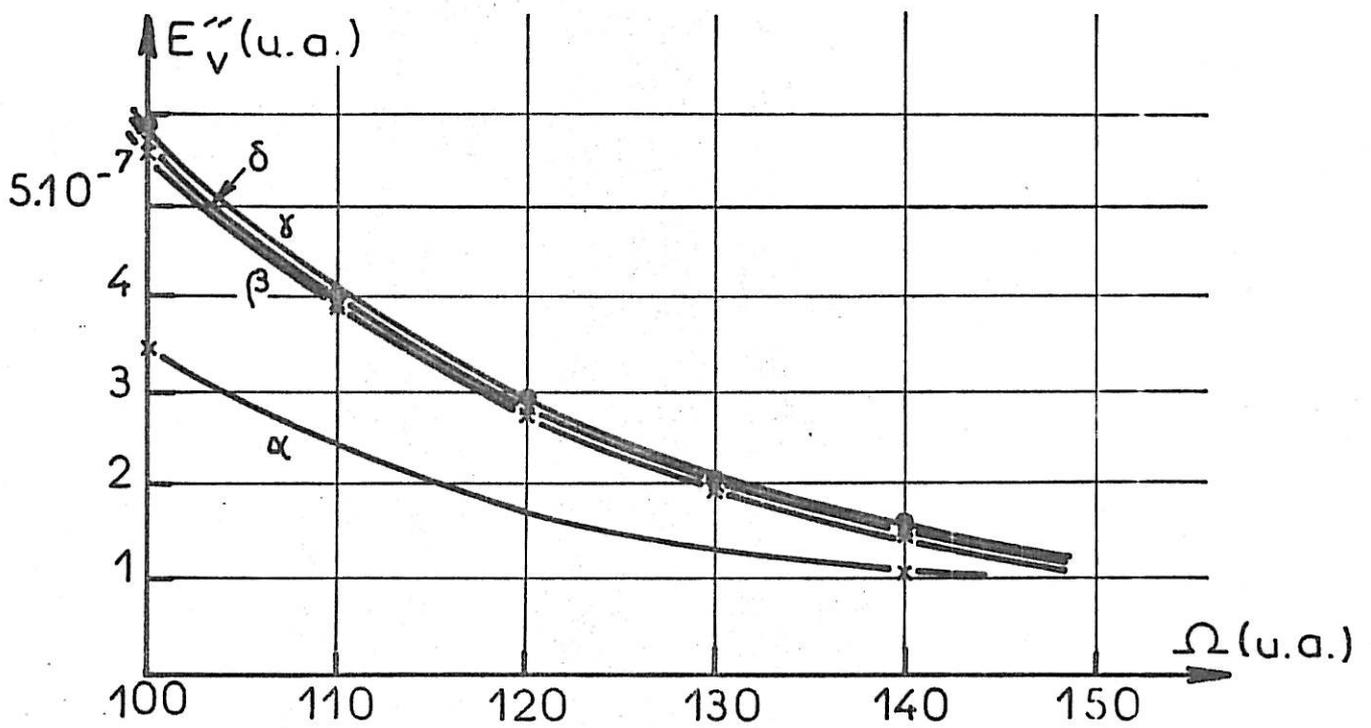
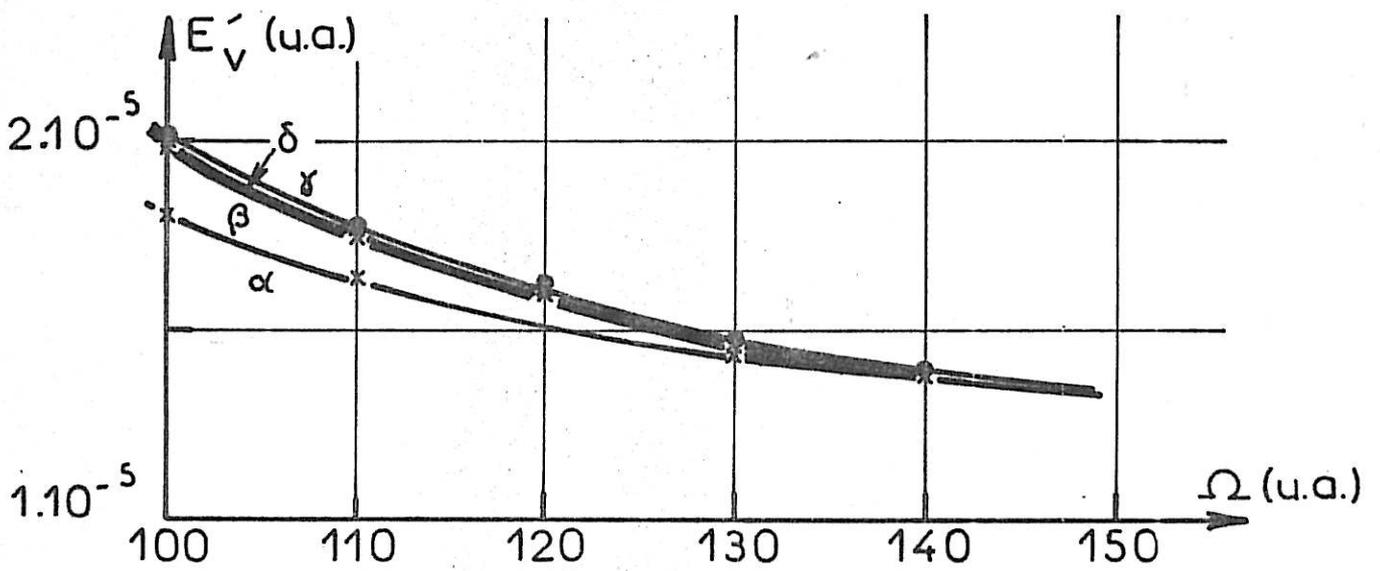
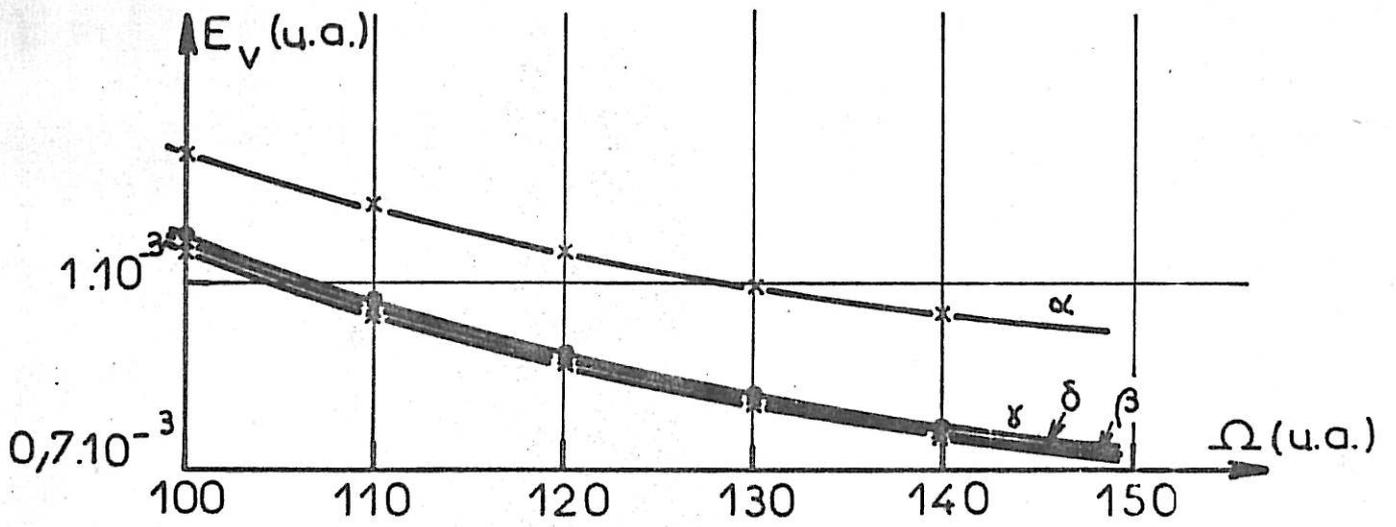


FIG.V-1

atomiques par simple translation dans les trois directions parallèles aux trois axes cristallographiques. Lorsque les atomes ne sont pas tous équivalents, comme cela se produit pour Gay et Gaδ, on diminue le nombre de termes de la somme dans l'espace direct en introduisant la multiplicité de chaque atome dans la maille. Par exemple, si celle-ci contient k atomes non équivalents, le second terme de la relation (V-1-2) s'écrit :

(V-1-3)

$$\frac{1}{N_0} R_a \sum_{i=1}^k n_i \sum_j r_{ij} \operatorname{erfc}(\eta^{1/2} r_{ij})$$

où n_i est la multiplicité de l'atome i et N_0 le nombre d'atomes de la maille : $N_0 = k \sum_i n_i$. Dans l'espace réciproque on tient compte des conditions d'extinction spécifiques de chaque type de réseau, et des poids structuraux $P(q)$ définis par

(V-1-4)

$$P(q) = n_q |S(q)|^2$$

Lorsqu'on effectue les calculs jusqu'à $q = 8,3$ u.a, plus de 10 000 plans avec leur multiplicité n_q sont utilisés pour Gay ; il en faut environ 8 000 pour Gaδ, moins de 3 000 pour Gaα et Gaβ. Les valeurs des paramètres α_I sont données dans le tableau V-1 ainsi que les énergies U_e et E_v au volume d'existence de chaque phase à la pression atmosphérique.

PHASE	α	β	γ	δ	II	cfc	ce	cs
Ω	130,5	123,6	125,7	124,5	118,5			
- α _I	1,73035	1,77418	1,76779	1,77114	1,79108	1,79175	1,79186	1,76012
U _e (Ω)u.a	0,09961	0,03759	0,04664	0,04192	0,01317			
E _v (Ω)u.a x10 ⁴	9,79	7,36	7,36	7,36				
P _e kbar	74,8	29,8	36,3	47,3	10,9			

Tableau V-1

Energie électrostatique et de vibration

On calcule la contribution U_{ev} des énergies U_e et E_v à l'enthalpie libre à OK : $U_{ev} = U_e + \frac{\Omega dU_e}{d\Omega} + E_v + \frac{\Omega dE_v}{d\Omega}$; on obtient le classement suivant pour toute valeur de Ω :

$$U_{ev}^{\beta} < U_{ev}^{\delta} < U_{ev}^{\gamma} < U_{ev}^{\alpha}$$

Ainsi en terme d'énergie électrostatique et d'énergie de vibration, l'ordre de stabilité expérimental est respecté pour les phases métastables. Au contraire $Ga\alpha$ présente toujours l'énergie la plus élevée.

Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement de phases fictives possédant des modèles structuraux plus simples que ceux qui ont été observés jusqu'ici pour le gallium. Par exemple, nous avons comparé les structures réelles aux structures cubiques : face centrée (cfc), centrée (cc), simple (cs). L'énergie électrostatique étant une fonction linéaire de α_I , les valeurs de ce paramètre données dans le tableau V-1 conduisent au classement suivant en ce qui concerne l'énergie U_e :

$$U_e^{cc} < U_e^{cfc} < U_e^{II} < U_e^{\beta} < U_e^{\delta} < U_e^{\gamma} < U_e^{cs} < U_e^{\alpha}$$

On a reporté aussi sur le tableau V-1 la valeur de la pression

$$P_e = -\left(\frac{\partial U_e}{\partial \Omega}\right) . \text{ Aux volumes considérés, la pression atmosphérique}$$

vaut $F_a = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ u.a} \approx 1 \text{ bar}$; les valeurs de P_e sont beaucoup plus élevées.

Toutes ces remarques montrent que les autres termes de l'énergie : U_o et U_{bs} doivent jouer un rôle déterminant pour permettre une description des propriétés du gallium

Seule l'énergie $E=U-E_v$ peut être calculée pour $GaII$ et pour les "phases fictives", car on ne dispose d'aucune information sur l'énergie de vibration E_v . La figure (V-1-1) met en évidence la faible contribution de E_v à la pression et à la compressibilité ; on peut donc faire l'approximation suivante : E_v sera considéré comme indépendant du volume et hormis

la valeur absolue de l'énergie totale U , les propriétés thermodynamiques que nous chercherons à décrire peuvent se calculer à partir de la fonction

$$E(\Omega) = U_o(\Omega) + U_s(\Omega)$$

2 - UTILISATION DU MODELE D'ASHCROFT

2 - 1 Modèle local d'ASHCROFT

Le pseudo-potentiel d'ASHCROFT défini par la relation :
 $u_o(q) = - \frac{4\pi Z}{2} \cos(qR_c)$, ne contient qu'un seul paramètre, le rayon R_c du coeur. R_c est relié au premier zéro q_o de $u_o(q)$ par la relation : $q_o = \frac{\pi}{2R_c}$. La littérature fournit plusieurs valeurs de q_o comprises entre 1,4 et 1,6 u.a. |34|. Le rayon R_c ne correspond pas nécessairement au rayon ionique $R_i = 1,23$ u.a. |51| puisque pour $R_c = R_i$ on trouve $q_c = 1,28$ u.a., valeur en dehors de l'intervalle précédent ; il s'avère que R_c doit être inférieur à R_i .

On étudie avec ce modèle l'influence de q_o sur l'énergie $E(\Omega) = U_o(\Omega) + U_s(\Omega)$. Pour tout modèle local on ne tient pas compte des corrections dues au caractère d'opérateur du pseudo-potentiel ; on a $m_e = 1$ et $Z^* = Z$. Dans $U_o(\Omega)$ (relation IV-1.27) la contribution au premier ordre du pseudo-potentiel est donnée par la relation (III-4-15) :

$$U_h = \frac{\pi^3 Z^2}{2\Omega q_o^2} \quad (V-2-1)$$

Dans $U_s(\Omega)$ (relation III-4-3) l'énergie de structure de bande U_{bS} définie par l'équation (III-4-8) se calcule avec la fonction suivante :

$$\phi_{bS}(q) = \left(- \frac{4\pi Z}{\Omega q^2} \cos(qR_c) \right)^2 \frac{\chi^L}{\epsilon(q)} \quad (V-2-2)$$

où la fonction diélectrique s'écrit en utilisant la relation (IV-1-6) :

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{8\pi}{\Omega q^2} \left[1 - E(q) \right] \chi^L \quad (V-2-3)$$

.../...

Dans l'expression de l'énergie de structure de bande $U_{bS} = \sum_q |S(q)|^2 \phi_{bS}(q)$, la somme à calculer converge lentement. INGLESFIELD [47] dans une étude sur le gallium a utilisé un pseudo-potentiel défini dans l'espace de FOURIER jusqu'aux environs de 3,5 u.a, et nul au-delà (Figure III-1). Les oscillations du pseudo-potentiel pour les grandes valeurs des vecteurs de diffusion proviennent principalement de la discontinuité introduite par le modèle lorsque dans l'espace direct, on définit un potentiel constant à l'intérieur du coeur [34], [52]. Il faut noter alors que lorsque celui-ci est défini de façon détaillée comme l'a fait SHAW [42], la fonction $\phi_{bS}(q)$ tend beaucoup plus vite vers zéro que celle déduite du modèle d'ASHCROFT [39] ou de HEINE-ABARENKOV [43] par exemple. En ce qui nous concerne, nous sommes intéressés principalement aux différences entre les énergies totales à la pression atmosphérique. Celles-ci sont de l'ordre de 10^{-5} u.a entre phases métastables (Tableau II-3) ; nous avons donc arrêté le calcul de la somme III-4-6) lorsque l'écart d'énergie entre les phases reste constant à 10^{-6} u.a près, ce qui a nécessité d'effectuer la somme jusqu'à $q = 8,3$ u.a .

On représente sur la figure (V-2) les variations de U_S et U_O avec le volume pour trois valeurs de q_0 comprises dans l'intervalle $1,4 < q_0 < 1,6$ u.a. Lorsqu'on ajoute U_O à U_S , la condition d'équilibre à pression nulle :

$(\frac{\partial E(\Omega)}{\partial \Omega})_{\Omega_m} = 0$ tirée de la relation II-1, n'est jamais vérifiée pour des valeurs de Ω_m proches de celles des volumes d'équilibre des phases cristallines du gallium à la pression atmosphérique $P_a \approx 0$.

2 - 2 Ajustement de $U_O(\Omega)$

En posant $U_h = \frac{Z\omega_1}{\Omega}$, ce qui revient à écrire $Z^* = Z$

et $\omega_2 = 0$ dans la relation (IV-2-6), on a pu trouver pour chaque valeur de q_0 une valeur de ω_1 avec laquelle $E(\Omega)$ est minimum pour $G\alpha$ à des volumes voisins de $\Omega_\alpha = 130$ u.a (Fig. V-3). On calcule alors avec ces deux paramètres q_0 et ω_1 l'énergie $E(\Omega)$ des autres phases cristallines. Ainsi, lorsqu'il y a une augmentation d'environ 20% de la valeur de U_h défini par la relation V-2-1 :

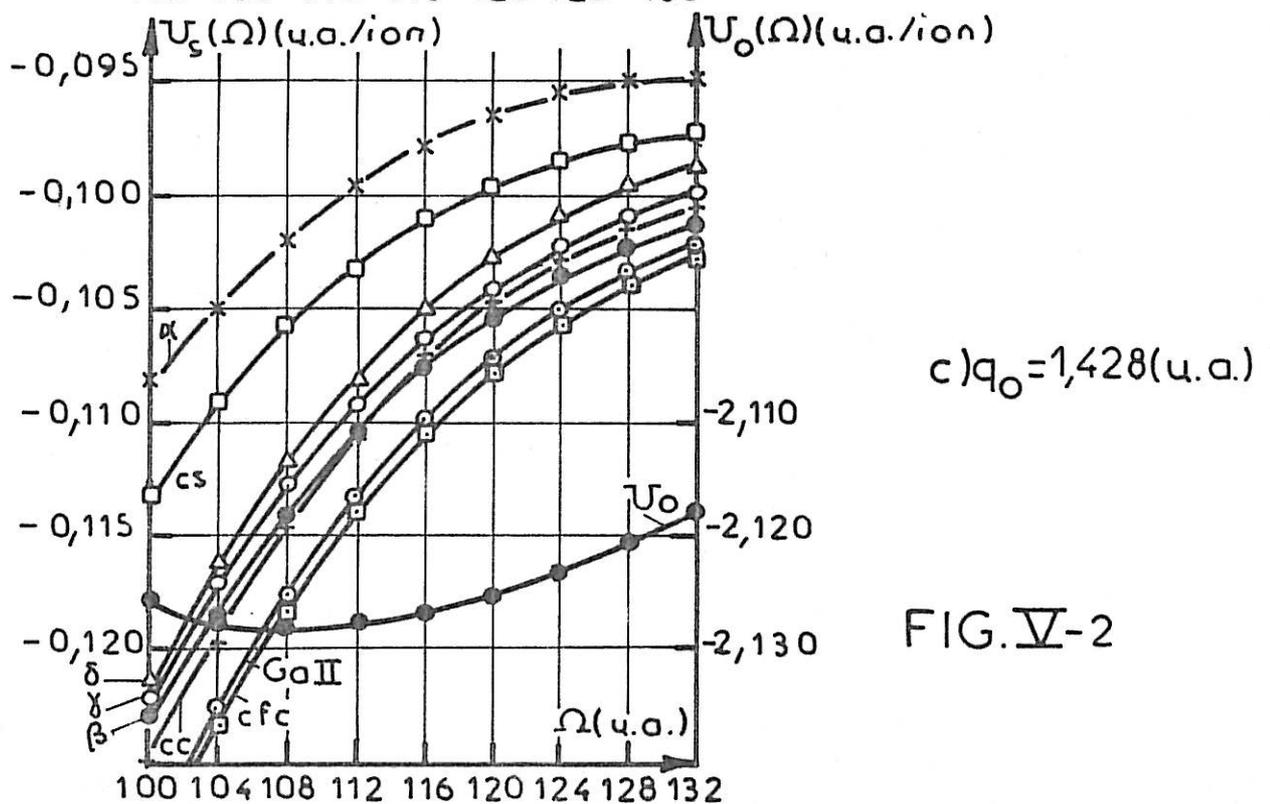
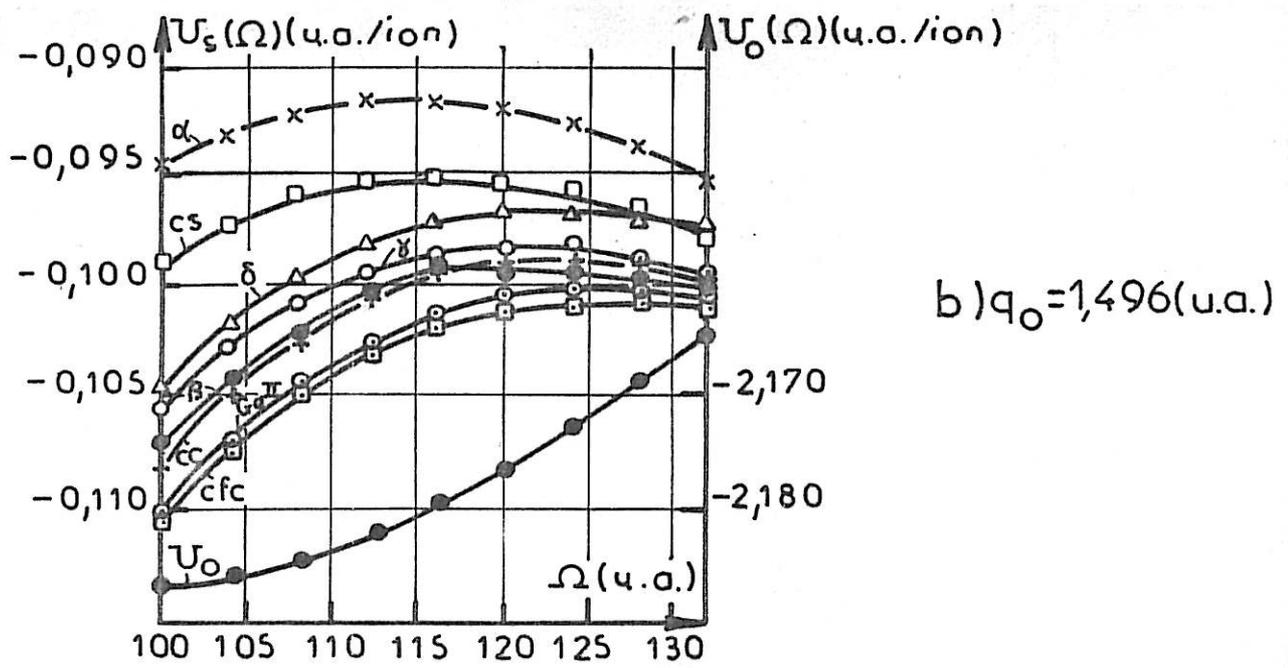
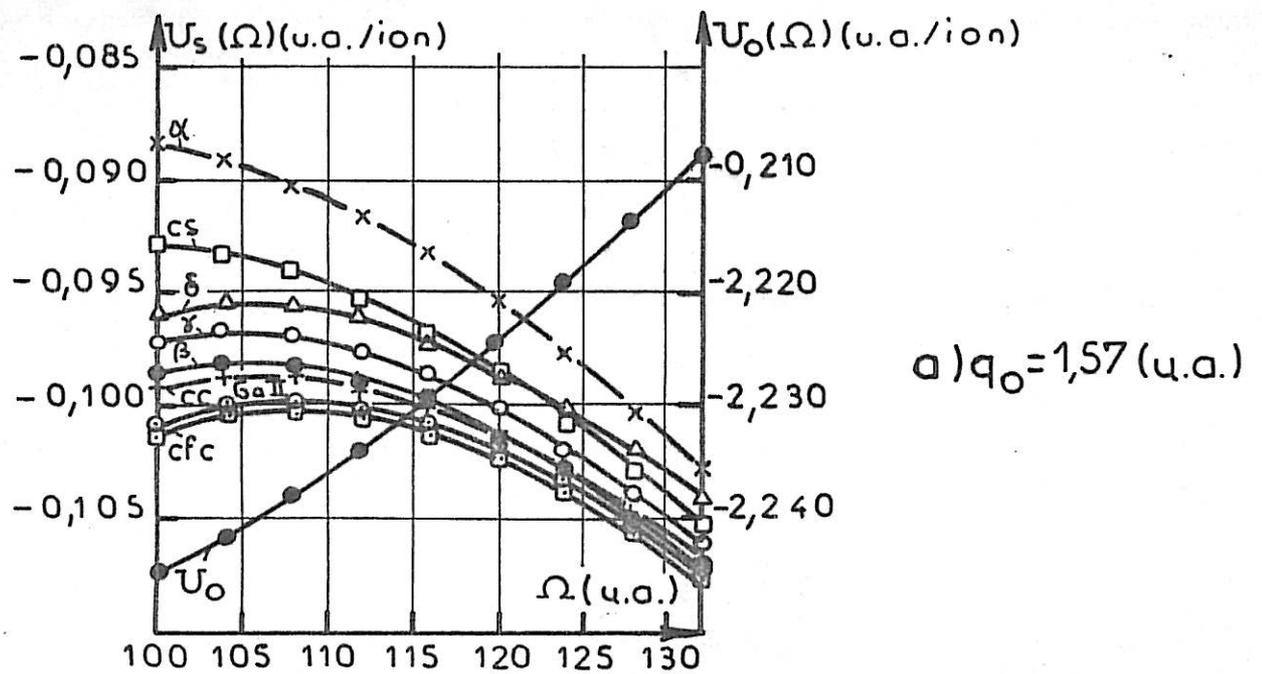


FIG. V-2

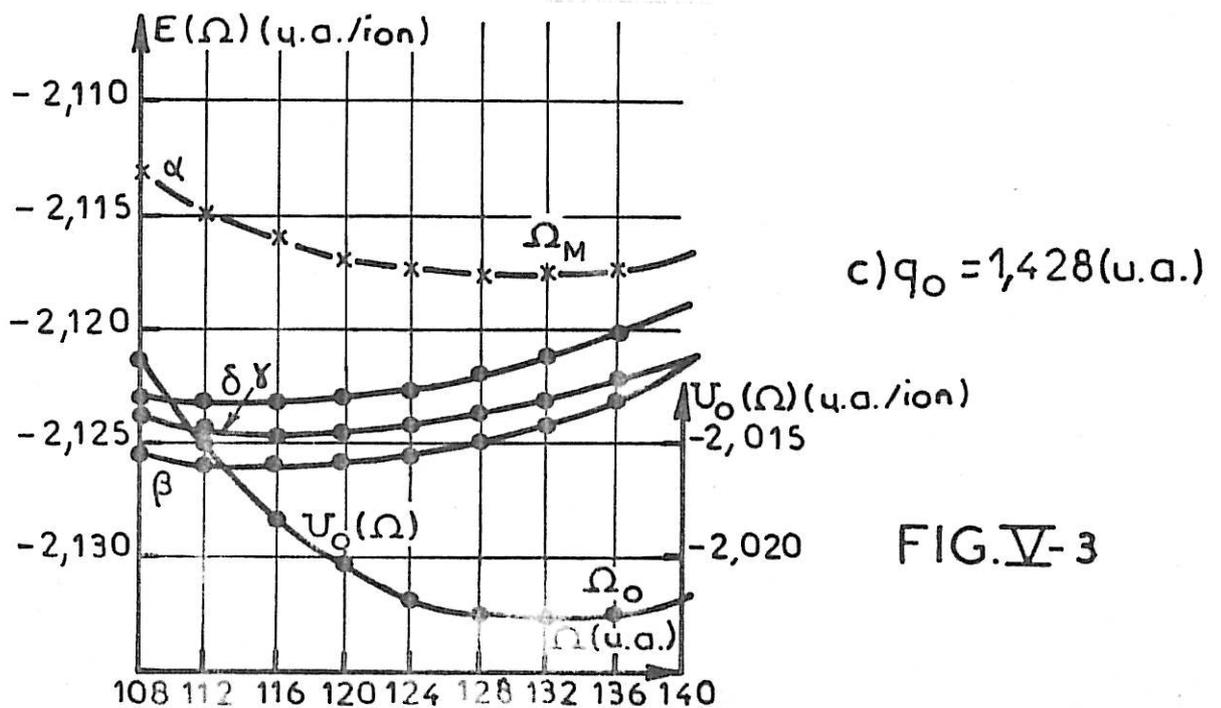
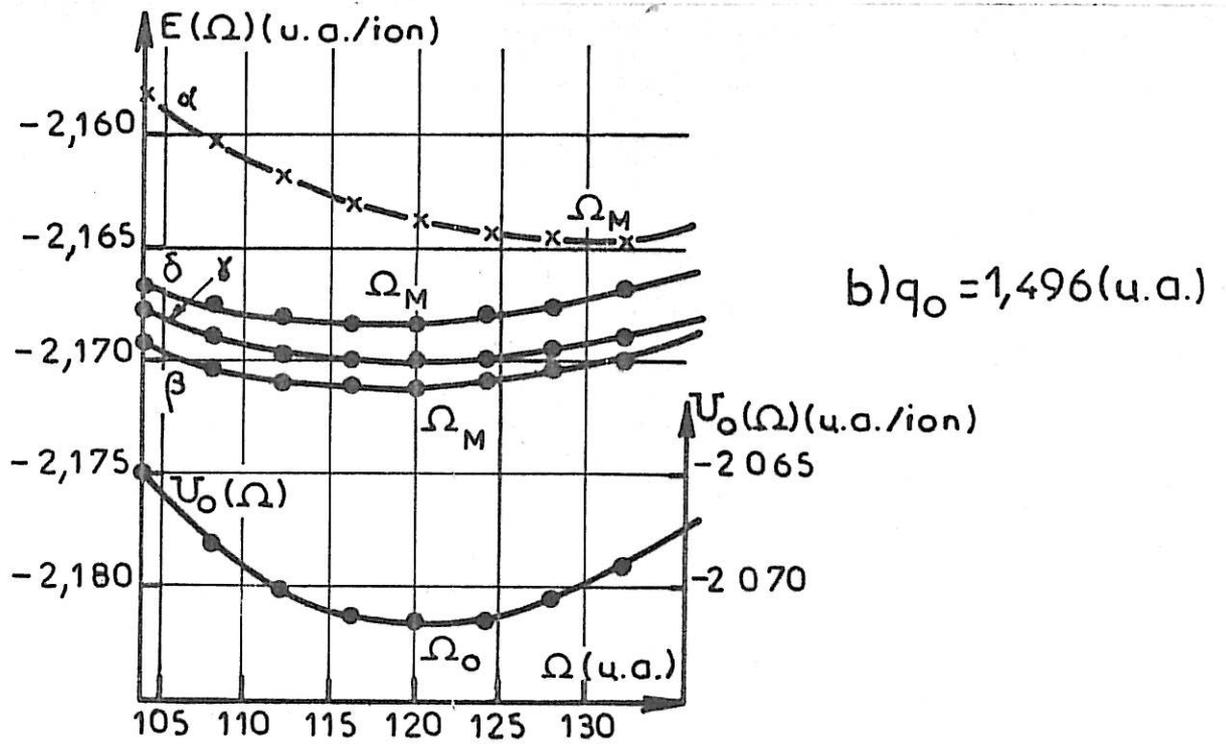
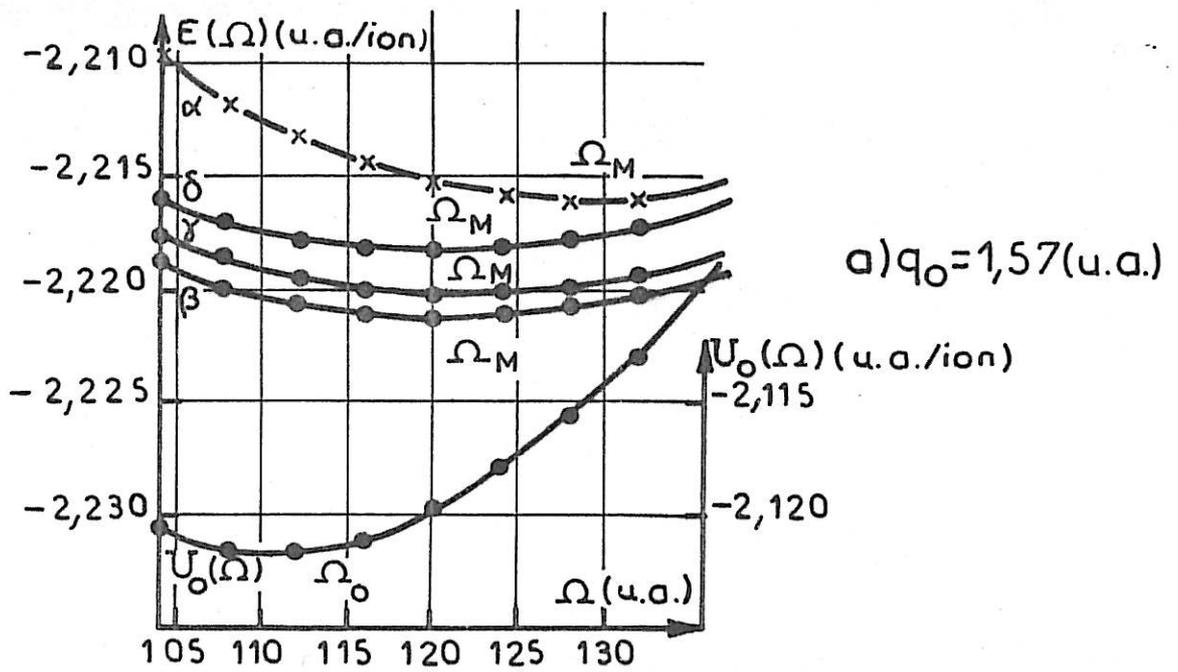


FIG.V-3

- i) On décrit assez bien pour Ga α la condition d'équilibre à la pression atmosphérique ; cependant les densités des autres phases sont d'autant moins bien décrites que q_0 est petit. En effet, la différence entre les volumes atomiques de Ga α et des phases métastables doit être inférieure à 7 u.a. On trouve 8 u.a pour $q_0 = 1,57$; 9 u.a pour $q_0 = 1,496$; 11 u.a pour $q_0 = 1,428$.
- ii) Contrairement aux données de l'expérience, toutes les phases métastables ont des énergies plus faibles que Ga α .

Remarquons que suivant la valeur de q_0 , le terme $U_0(\Omega)$ (Fig. V-3) peut présenter un minimum à un volume Ω_0 très différent de celui des phases de gallium à la pression P_a . Pour les métaux $U_0(\Omega)$ représente 95% environ de l'énergie totale [34]. De façon que cette partie de l'énergie caractérise une densité macroscopique voisine de celle des phases étudiées, on s'imposera la condition suivante :

$$\left[\frac{\partial U_0(\Omega)}{\partial \Omega} \right]_{\Omega = \Omega_0} = 0 \quad \text{lorsque} \quad \Omega_\beta < \Omega < \Omega_\alpha \quad (\text{V-2-4})$$

D'après la figure V-3, cette condition peut être réalisée si $q_0 = 1,49$ u.a.

Parallèlement aux phases du gallium on reporte sur la figure V-2 les énergies U_S des "phases fictives". Avec le modèle utilisé c'est la "phase fictive" cfc, si elle existait qui aurait l'énergie E la plus faible dans l'intervalle de volume étudié.

En résumé, on peut, à partir du modèle d'ACHCROFT, rendre compte des volumes d'équilibre des phases du gallium, en modifiant l'énergie $U_0(\Omega)$ indépendante de la structure. Nous poserons dorénavant $R_c = 1,05$ u.a ($q_0 = 1,496$) et nous chercherons à ajuster le terme U_S qui dépend de la structure, pour décrire la stabilité relative de ces phases.

3 - CORRECTIONS DE MASSES ET VALENCE EFFECTIVES-PROPRIETES
DE Ga α et Ga β

Considérons les différences d'enthalpies libres entre les phases métastables (Tableau II-3). On peut admettre qu'elles sont égales, à P = 0 et à OK. Si on néglige les différences entre les énergies de vibration du point zéro on écrit : $E^\beta(\Omega) = E^\delta(\Omega) = E^\gamma(\Omega)$

Lorsque

$$\Omega_\beta < \Omega < \Omega_\gamma$$

(V-3-1)

on néglige la variation de $U_o(\Omega)$ avec le volume, donc :

$$U_e^\beta - U_e^\delta = - (U_{bS}^\beta - U_{bS}^\delta) \quad \text{et} \quad U_e^\beta - U_e^\gamma = - (U_{bS}^\beta - U_{bS}^\gamma)$$

(V-3-2)

Par exemple au volume $\Omega = 124$ u.a, on calcule les différences d'énergies ΔU_e entre Ga β et les deux autres phases métastables avec la relation III-4-5

$$\Delta U_e = z^2 \left(\frac{4\pi}{3\Omega} \right)^{1/3} (\alpha_i^\beta - \alpha_i^\gamma \text{ ou } \delta)$$

on trouve $\Delta U_e^{\beta\gamma} = 9,3 \cdot 10^{-3}$ u.a avec Ga γ

$$\text{et} \quad \Delta U_e^{\beta\delta} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ u.a avec Ga}\delta$$

Les différences des énergies de structure de bande calculées avec le modèle d'ASHCROFT sont respectivement :

$\Delta U_{bS}^{\beta\gamma} = 8,2 \cdot 10^{-3}$ u.a et $\Delta U_{bS}^{\beta\delta} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ u.a ; la relation V-3-2 n'est donc pas vérifiée. On a vu dans les chapitres III et IV qu'il est nécessaire de tenir compte du caractère d'opérateur du pseudo-potentiel en apportant des modifications à la partie scalaire. Pour ce faire, ont été introduites les masses et valence effectives, ainsi qu'une contribution explicitement non locale dans la fonction caractéristique de structure de bande (relation IV-1-10). Nous introduirons d'abord les corrections des masses et valence effectives sur le pseudo-potentiel d'ASHCROFT.

La valence effective z^* et la masse m_e sont liées par la relation :

$$z^* = \frac{z}{m_e} = z \left(1 + \frac{\Lambda}{\Omega} \right) = z (1 + \alpha)$$

(V-3-3)

Le tableau V-2 donne les valeurs de m_k et m_e trouvées dans la littérature. z^* est déduit de la relation V-3-3.

.../...

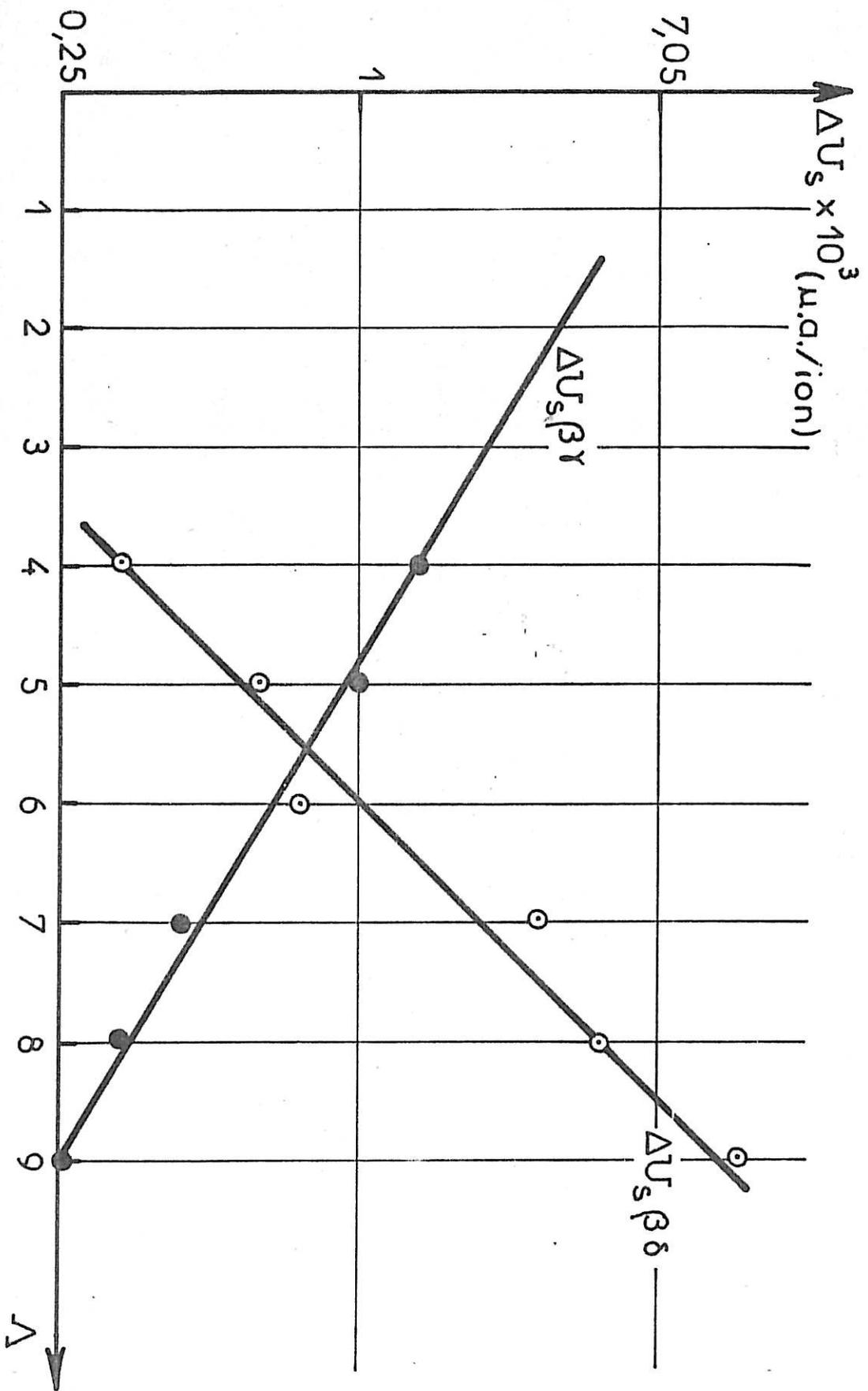


FIG. V-4

m_k	m_e	Z^*	Références
1,02	0,94	3,19	34
	0,91	3,29	34
1,0259	0,9391	3,1957	64

Tableau V-2

Valence et Masses effectives

En posant $m_k = 1$, $\Delta\phi_{bS} = 0$ dans la relation IV-1, nous analysons d'abord l'influence de Z^* et m_e sur l'énergie des phases métastables, ce qui revient d'après V-3-3 à étudier l'influence du paramètre Λ ; $\phi_{bS}(q)$ s'écrit sous la forme :

$$\phi_{bS}(q) = \left[\frac{4 \pi Z^*}{\Omega q^2} \cos(qR_c) \right]^2 \frac{\chi^L(1+\alpha)}{\epsilon\left(\frac{1}{m_e}\right)} \tag{V-3-4}$$

La figure V-4 donne en fonction du paramètre Λ l'écart ΔU_S entre les énergies $U_S = U_e + U_{bS}$ des phases métastables au volume $\Omega = 125$ u.a. La relation (V-3-1), qui se résume par $\Delta U_S = 0$ peut être vérifiée entre Gaß et Gay lorsque $\Lambda = 85$. D'une part, cette valeur est trop élevée puisqu'elle conduit à une valence effective de $Z^* = 5,04$ trop grande, d'autre part l'écart ΔU_S entre les phases β et δ augmente avec Λ . Ainsi les corrections apportées par Z^* et m_e ne suffisent pas pour réduire les écarts d'énergie entre toutes les phases métastables.

Nous faisons maintenant intervenir la masse m_k comme il a été discuté au paragraphe IV-1 avec l'expression suivante de $\phi_{bS}(q)$

$$\phi_{bS}^o(q) = \left[\frac{4\pi Z^*}{\Omega q^2} \cos(qR_c) \right]^2 \left[1 + \Delta(q) \right]^2 \frac{\chi^L(1+\alpha)}{\epsilon\left(\frac{1}{m_e}\right)} \tag{V-3-5}$$

où $\Delta(q)$ est défini par la relation IV-1-13 dans laquelle on réduit le nombre de paramètres ajustables en posant $k_2 = 1$.

Pour conserver la même variation en fonction du volume que celle qui correspond à l'utilisation d'un pseudo-potentiel strictement local, on néglige la variation de Z^* avec Ω dans le calcul de l'énergie. Dans cette approximation, on prend $Z^* = 3,1496$, valeur tirée du travail d'INGLESFIELD [47]. On se limite d'abord aux phases α et β pour déterminer les paramètres k_1 et ω_1 de la fonction $\Delta(q)$ corrigeant U_S , ainsi que le paramètre ω_1 pour ajuster U_0 . La figure V-5 illustre le comportement de l'énergie $E(\Omega)$ calculée avec les valeurs de ces paramètres reportés dans le tableau V-3 [53]. On déduit de cette figure

i) le volume atomique moyen Ω_m de chaque phase à la pression atmosphérique à partir de la relation :

$$\left[\frac{d E(\Omega)}{d(\Omega)} \right]_{\Omega=\Omega_m} = 0$$

ii) la valeur de la compressibilité isotherme

iii) par construction de la tangente commune (chapitre II) les pressions de transition entre phases.

iiii) les différences d'enthalpie libre entre les phases.

Toutes ces grandeurs sont reportées dans le tableau V-4 et comparées aux valeurs expérimentales. L'accord est relativement satisfaisant en ce qui concerne les volumes Ω_m , la compressibilité de $Ga\alpha$ et $Ga\beta$. La pression $P_{\alpha\beta}$ de transition α métastable $\rightarrow \beta$ dans l'hypothèse où ces deux phases ont même énergie de vibration, est mal décrite du fait que la différence d'énergie calculée vaut environ 50% de la valeur expérimentale. La variété $GaII$ présente une énergie beaucoup plus élevée que celle de $Ga\alpha$ et $Ga\beta$; la construction d'une tangente commune aux courbes $E(\Omega)$ de $Ga\alpha$ et $GaII$ n'étant pas possible, cet ajustement du pseudo-potentiel ne permet pas de décrire le changement de phase $\alpha \rightarrow II$. Par contre le volume atomique moyen trouvé pour $GaII$ est très près de la valeur expérimentale. De plus, les "phases fictives cubiques" apparaissent maintenant toutes moins stables à la pression atmosphérique que les variétés cristallines réelles.

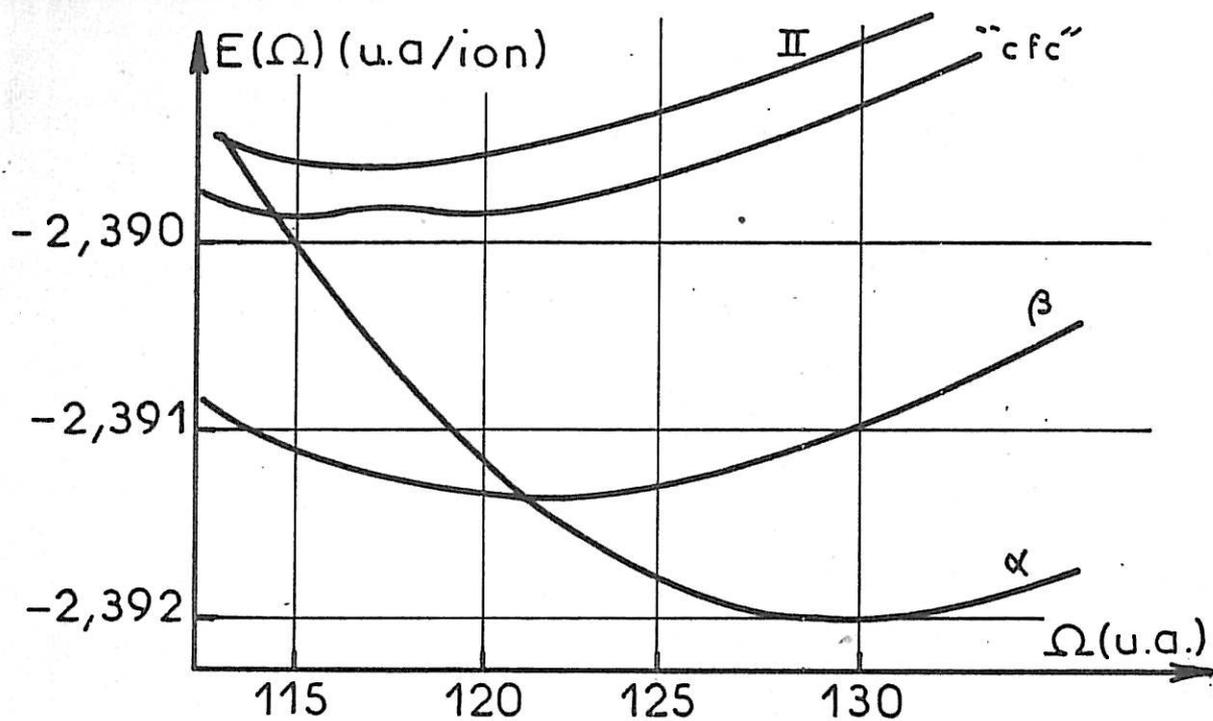


FIG.V 5

Energie $E(\Omega)$ après ajustement du pseudo-potential d'ASHCROFT

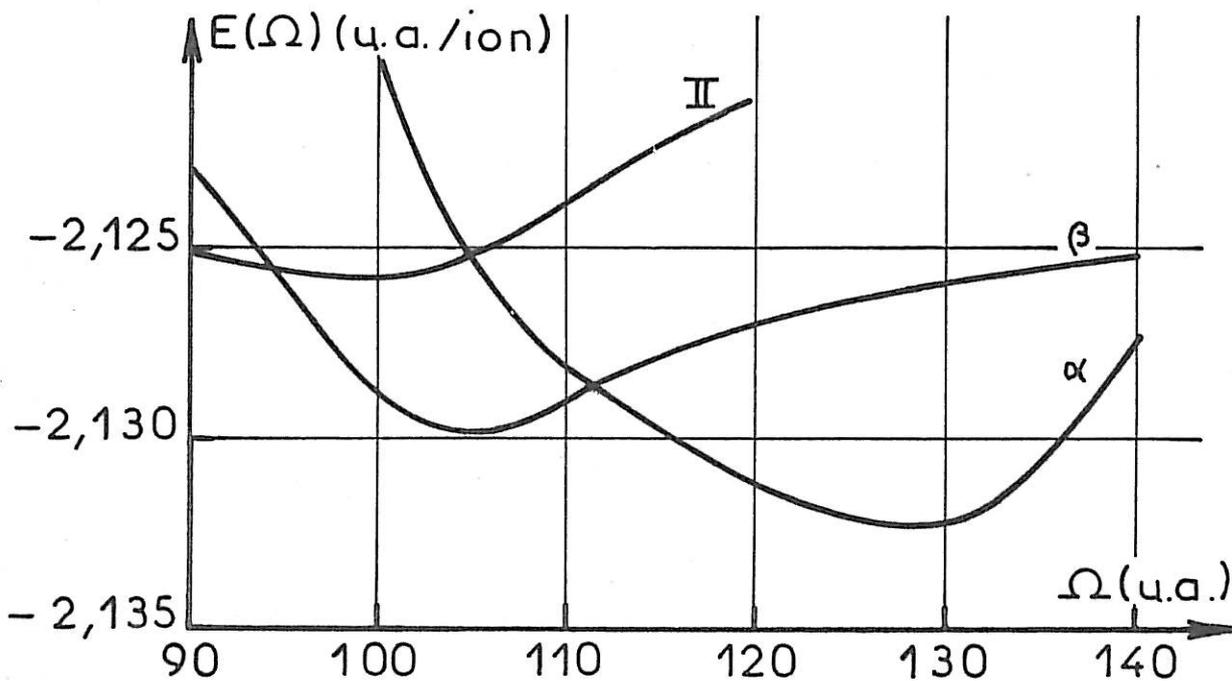


FIG.V-6

Energie $E(\Omega)$ tirée du travail d'INGLESFIELD

q_0	ω_1	z^*	k_1	Ω_1
1,496	27,42	3,1496	1,18	131,4

Tableau V-3

Paramètres d'ajustement du pseudo-potentiel
d'ASHCROFT propriétés de Ga α et Ga β

	valeurs expérimentales	valeurs calculées
$\Omega\alpha$ (u.a.)	130,5	130,4
$\Omega\beta$ (u.a.)	123,7	122,5
$\chi\alpha$ (Mbar) ⁻¹	2,1	2,2
$\chi\beta$ (Mbar) ⁻¹	2,7	3,0
$P\alpha-\beta$ (kbar)	30,0	20,0
$\Delta^{\alpha\beta}_E \times 10^4$ (u.a.)	12,6	6,4
Ω_{II} (u.a.)	117,5	115,0
$P\alpha - II$ (kbar)	28,0	non déterminé

Tableau V-4

Principales grandeurs thermodynamiques
décrites pour Ga α et Ga β

A titre de comparaison, nous reproduisons sur la figure V-6 les résultats d'INGLESFIELD en précisant qu'il a utilisé une description de la structure de Ga β dans un système orthorhombique . L'auteur étudie surtout l'influence de modifications de certaines parties du pseudo-potentiel sur l'énergie sans chercher à décrire en détail les propriétés du gallium. Si on compare le pseudo-potentiel ajusté par INGLESFIELD et le nôtre (Fig. III-1), les figures V-5 et V-6 montrent qu'en se limitant à la stabilité relative des phases α et β , plusieurs pseudo-potentiels peuvent convenir. Toutefois, celui que nous proposons rend mieux compte des propriétés connues ; il est représenté sur la figure III-1. Les différences

.../...

avec le modèle d'ASHCROFT sont aussi mises en évidence : d'une part, l'amplitude de ses oscillations est inférieure d'environ 10% pour $q > q_0$, d'autre part, la pente de la courbe en q_0 est inférieure de 30%. Signalons à ce sujet que HEINE et WEARE [35] avaient déjà mentionné que la pente en q_0 des pseudo-potentiele calculés ou ajustés est plus grande pour le gallium que pour les autres métaux.

En conclusion, l'étude des phases α et β dont les structures sont connues à très basse température, nous a permis de proposer des modifications au modèle de pseudo-potentiel d'ASHCROFT. En introduisant les corrections de masses et valence effectives, traduites sous forme de variation du pseudo-potentiel, on a pu diminuer l'énergie de $G\alpha$ de façon à rendre compte de sa stabilité. Nous envisageons maintenant l'étude des phases γ et δ .

4 - PROPRIETES DE $G\gamma$ et $G\delta$

Nous supposons que la dilatation thermique de $G\gamma$ et $G\delta$ est isotrope. Ceci nous permet de calculer l'énergie interne à 0K, pour des paramètres structuraux vraisemblablement entachées d'erreurs. Pour estimer l'erreur commise sur l'énergie, on fait la même hypothèse pour les phases α et β dont on connaît les structures à des températures de l'ordre de 250 K (Tableau II-2) ; on trouve alors des énergies supérieures d'environ 10^{-4} u.a à celles calculées précédemment. On admet que l'erreur est du même ordre pour $G\gamma$ et $G\delta$.

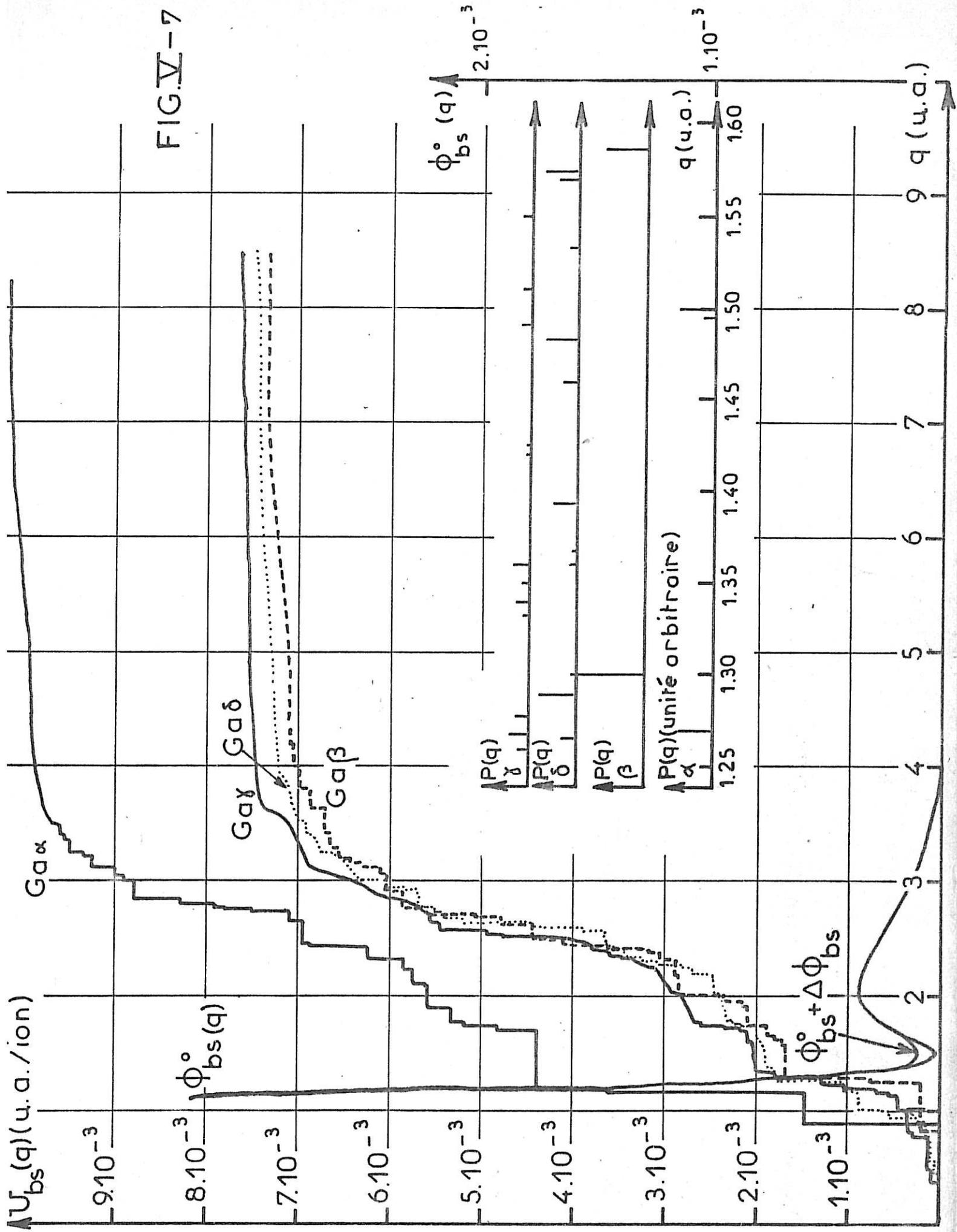
Avec le pseudo-potentiel ajusté sur les propriétés de $G\alpha$ et $G\beta$, on trouve à $P = 0$ les écarts d'énergie suivants entre les phases métastables :

$$E^\beta - E^\gamma = 4,8 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad E^\beta - E^\delta = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ u.a. . Avec une}$$

correction de 10^{-4} u.a, ces différences restent supérieures aux valeurs déduites du Tableau II-3. Il est donc nécessaire de procéder à un nouvel ajustement.

Pour déterminer le type de modifications à apporter à la fonction $\phi_{bS}(q)$, nous avons analysé la contribution des facteurs de structure à l'énergie

FIG.V-7



de structure de bande U_{bS} . On présente sur la figure V-7 la somme partielle :

$$U_{bS}(q') = \sum_{q' < q} |S(q')|^2 \phi_{bS}^{\circ}(q')$$

les poids structuraux $P(q)$, et la fonction $\phi_{bS}^{\circ}(q)$. On fait ressortir sur cette figure l'importance des premiers vecteurs réciproques ; pour $q < q_0$ on atteint 40% de l'énergie U_{bS} pour $Ga\alpha$ et environ 20% pour les trois variétés métastables. Remarquons que seul $Ga\beta$ ne possède pas de vecteurs réciproques au voisinage de q_0 . Ceci est mis en évidence sur le tableau V-5 où sont reportées les sommes de poids structuraux $P(q)$ pour les quatre formes cristallines :

	α	β	γ	δ
1,55				
$\sum_{q=1,45} P(q)$	2,6	0	1,19	2,3

Tableau V-5

Contribution des poids structuraux au voisinage de q_0

On observe une variation d'environ 20% de U_{bS} vers $q = 2,5$ u.a, puis une variation quasi-continue pour $q > 3,5$ u.a, due à l'accumulation de vecteurs réciproques et à la faible valeur de $\phi_{bS}(q)$. Nous nous sommes limités aux valeurs de q inférieures à 8,3 u.a de façon que l'écart entre les énergies de structure de bande reste constant à 10^{-6} u.a près.

Compte tenu de ces remarques, si l'on veut retrouver les écarts d'énergies entre les phases métastables compatibles avec l'expérience, il apparaît que plusieurs modifications empiriques de la fonction $\phi_{bS}(q)$ sont possibles. Toutefois, l'intervalle que nous avons mis en évidence (Tableau V-5) et dans lequel $Ga\beta$ ne représente pas de vecteurs réciproques, définit une zone dans laquelle on peut intervenir de façon significative. Nous écrivons alors $\phi_{bS}(q)$ sous la forme :

(V-4-1)

$$\phi_{bS}(q) = \phi_{bS}^{\circ}(q) + \Delta\phi_{bS}(q)$$

.../...

où $\Delta\phi_{bS}(q)$ est une perturbation positive localisée au voisinage de q_0 (relation III-4-8). $\Delta\phi_{bS}(q)$ peut être interprétée comme provenant de la contribution explicitement non locale du pseudo-potentiel [44]. Ne pouvant expliciter la dépendance en volume de $\Delta\phi_{bS}(q)$, nous conservons pour l'ensemble de la fonction $\phi_{bS}(q)$ la dépendance en volume d'une forme locale. Nous supposons donc dans une première approximation que Z^* ne dépend pas du volume et que $\Delta\phi_{bS}(q)$ varie en fonction du volume comme $\phi_{bS}^0(q)$ en écrivant :

$$\Delta\phi_{bS}(q) = F(q) \left(\frac{4\pi Z^*}{\Omega q} \right)^2 \frac{\chi^L}{\epsilon \left(\frac{1}{m_e} \right)}$$

(V-4-2)

En prenant pour $F(q)$ une gaussienne, il a été possible de décrire au mieux les données expérimentales avec :

(V-4-3)

$$F(q) = 5,3 \cdot 10^{-3} \exp \left(- \left(\frac{q - q_0}{0,0598} \right)^2 \right)$$

et les paramètres du tableau V-6

q_0	ω_1	Z^*	kl	Ωl
1,496	27,42	3,1496	1,17	131,4

Tableau V-6

Paramètres d'ajustement sur les propriétés des quatre phases α , β , γ et δ

La figure V-8 illustre les variations en fonction du volume de l'énergie $E(\Omega)$. Comme précédemment, on reporte sur le tableau V-7 les grandeurs thermodynamiques déduites de notre ajustement.

	valeurs expérimentales	valeurs calculées	
		$Z^*(\Omega)$	$Z^* = 3,1496$
$\Omega\alpha$ (u.a.)	130,5	130,8	130,0
$\Omega\beta$ (u.a.)	123,6	124,3	121,8
$\Omega\delta$ (u.a.)	124,5	125,1	121,0
$\Omega\gamma$ (u.a.)	125,7	125,8	122,0
Ω_{II} (u.a.)	118,4	117,0	104,0
$\chi^\alpha = \frac{1}{\Omega} \left \frac{\partial^2 U}{\partial \Omega^2} \right ^{-1}$	2,1	0,5	0,9
χ^β (Mbar) ⁻¹	2,8	1,1	2,5
$E^\beta - E^\alpha$ x 10 ⁴ u.a.	12,6	10,65	11,0
$E^\delta - E^\alpha$ x 10 ⁴ u.a.	12,7	10,7	11,4
$E^\gamma - E^\alpha$ x 10 ⁴ u.a.	13,1	10,8	11,5
$P_{\alpha\beta}$ (kbar)	30	26,3	27,5
$P_{\alpha - II}$ (kbar)	23	23 < $P_{\alpha II}$ < 43	non déterminé

Tableau V-7

Principales grandeurs thermodynamiques décrites
pour les phases α , β , γ , δ , II.

.../...

Sur la figure V-7, on peut comparer les fonctions ϕ_{bS}° et ϕ_{bS} . L'ajustement sur les propriétés des phases γ et δ , a nécessité une faible perturbation de $\phi_{bS}^{\circ}(q)$. La principale caractéristique de cette perturbation consiste à supprimer le premier noeud de cette fonction. Les valeurs relatives des énergies $E(\Omega)$ des diverses variétés étudiées, tirées des figures V-5 et V-8, montrent que $E(\Omega)$ est très sensible à de faibles perturbations de la fonction caractéristique de structure de bande ; aussi il est remarquable qu'avec la perturbation que nous proposons on décrit simultanément un ensemble de données expérimentales. Les résultats des deux ajustements que nous présentons successivement (Fig. V-5 et Tableau V-4, Fig V-8 et Tableau V-7) exigent quelques commentaires :

1°) la condition d'équilibre à pression nulle est convenablement décrite pour toutes les phases sauf pour GaII pour lequel le second ajustement donne un volume d'équilibre $\Omega_m = 104$ u.a au lieu de 118. Rappelons que cette variété stable à des pressions supérieures à 12 kbar a été amenée à l'état métastable jusqu'aux environs de la pression atmosphérique [4].

2°) il résulte de la remarque précédente que la transition α -II ne peut être correctement décrite, à partir de la figure V-8, car il lui correspond une variation de volume trop importante.

3°) on note que les énergies des "phases cubiques fictives" ont été suffisamment abaissées avec le second ajustement pour permettre de décrire une transition α - "cfc". Cependant si cette structure existait, elle aurait une densité beaucoup plus élevée que celle des phases connues et le changement de phase α - "cfc" se produirait avec une variation de volume de 30%. Une telle transition est évidemment très peu probable.

4°) la valeur de la compressibilité de $Ga\alpha$ est moins satisfaisante qu'avec l'ajustement effectué sur $Ga\alpha$ et $Ga\beta$. Rappelons que pour décrire les propriétés de $Ga\gamma$ et $Ga\delta$, il a été nécessaire de modifier la fonction $\phi_{bS}(q)$ au voisinage de q_0 dans une zone où $Ga\beta$ ne possède pas de vecteurs réciproques, contrairement à $Ga\alpha$.

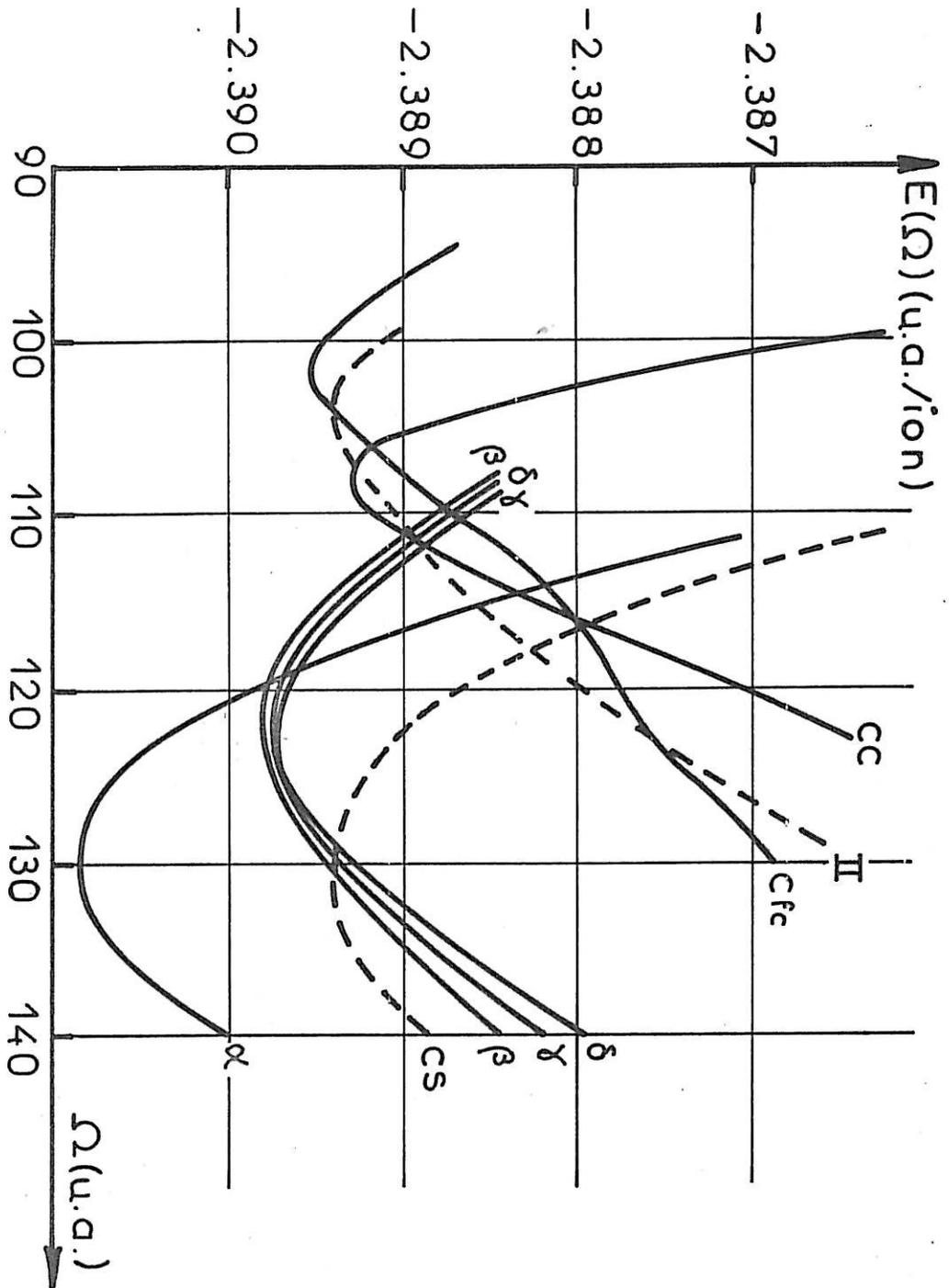


FIG.V-8

Energie $E = U - E_V$ calculée avec $Z^* = 3,1496$.

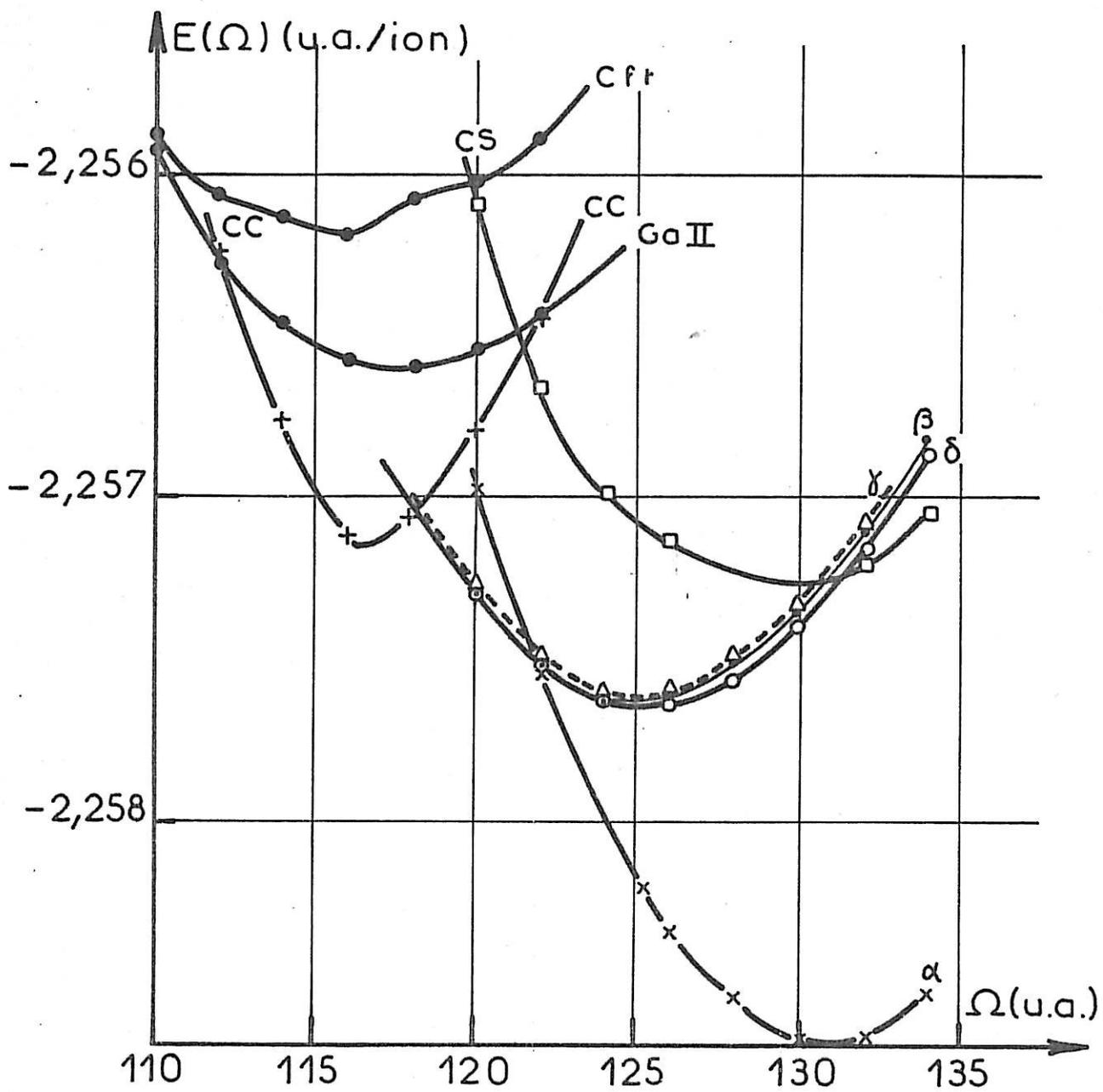


FIG.V-9

Energie $E = U - E_v$ calculée avec $Z^*(\Omega)$

Ainsi, la mauvaise détermination de la compressibilité de $G\alpha$ peut être imputée à la fonction $\Delta\phi_{bS}(q)$. Nous avons déjà chiffré l'ordre de grandeur de l'erreur sur la valeur de l'énergie trouvée dans l'hypothèse d'une dilatation thermique isotrope ; soit 10^{-4} u.a. Il en résulte que la contribution de $\Delta\phi_{bS}(q)$ pour ajuster les énergies de Gay et $G\delta$, pourrait être plus faible si on disposait des structures réelles de ces phases à OK, ce qui diminuerait l'écart entre les valeurs obtenues pour la compressibilité de $G\alpha$. Il est intéressant de mentionner que l'on peut déduire de nos résultats la compressibilité de Gay et $G\delta$ qui n'a pas été mesurée expérimentalement ; on trouve des valeurs plus proches de celle de $G\beta$ que celle de $G\alpha$.

5°) les écarts d'énergies à la pression atmosphérique sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales lorsqu'on utilise la fonction $\Delta\phi_{bS}$. En conséquence la transition $\alpha \sim \beta$ est mieux décrite.

Jusqu'ici nous avons appliqué à l'énergie la même dépendance en volume que celle d'un modèle strictement local dans lequel le pseudo-potentiel est un scalaire, en posant $Z^* = 3,1496$. Cependant, l'expression de la valence effective : $Z^* = Z (1 + \Lambda/\Omega)$ (relation IV-1-7), montre qu'il s'agit d'une fonction du volume atomique Ω , et permet d'introduire deux autres paramètres ajustables : Λ et ω_2 (relation IV-2-6). Nous avons été amenés à écrire la fonction $\phi_{bS}(q)$ sous la forme :

$$\phi_{bS}(q) = u_c(q)^2 \left[6,7 \cdot 10^{-3} + 1,0067\Lambda(q) \right]^2 \frac{\chi^L(i+\alpha)}{\epsilon(\frac{1}{m_e})} + \Delta\phi_{bS}(q)$$

avec la fonction $F(q)$ suivante dans $\Delta\phi_{bS}(q)$ (relation V-4-2) :

$$F(q) = 5,119 \cdot 10^{-3} \exp \left[- \frac{(q-1,496)^2}{0,0598} \right]$$

Le tableau V-8 résume les valeurs des paramètres qui ont conduit à la figure V-9, à partir de laquelle on obtient les principales grandeurs thermodynamiques reportées dans le tableau V-7. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe suivant.

q_0	ω_1	ω_2	Λ	k_1	Ω_1
1,496	20,4	-648,7	6	1,15	131,4

Tableau V-8

Paramètres d'ajustement sur les propriétés
des 5 phases α , β , γ , δ et II

5 - STABILITE ET CHANGEMENT DE PHASE

La méthode d'ajustement que nous avons préconisée à partir du pseudo-potential d'ASHCROFT, permet de rendre compte à mieux de 5% des volumes d'équilibre et des différences d'énergie connues entre les phases α , β , γ , δ , que l'on tienne compte ou non de la dépendance en volume de la valence effective. Il faut introduire cette dépendance pour décrire correctement le volume d'équilibre de GaII à la pression atmosphérique. Cette phase se présente alors comme beaucoup moins stable que les autres ; en effet, son énergie E est supérieure d'environ 10^{-3} u.a à celle de Ga β , Ga γ et Ga δ , et de $2 \cdot 10^{-3}$ u.a à celle de Ga α . Si l'on considère l'énergie totale $U = E + E_v$, comme l'énergie du point zéro E_v reste inférieure à 10^{-3} u.a environ pour ces quatre phases, on prévoit à la pression atmosphérique le classement suivant :

$$U^\alpha (\Omega\alpha) < U^\beta (\Omega\beta) < U^\delta (\Omega\delta) < U^\gamma (\Omega\gamma) < U^{II} (\Omega II)$$

Sur la figure V-9, on peut tracer une tangente commune aux courbes $E(\Omega)$ caractérisant Ga α et GaII : la transition $\alpha - II$ est donc possible à partir de cette description. Si l'on veut décrire plus précisément cette transformation, il faut faire des hypothèses sur l'énergie de vibration de GaII. On prend deux valeurs limites pour la température de DEBYE :

$\Theta_{c^\infty}^{II} = 0$ et $\Theta_{c^\infty}^{II} = \Theta_{c^\infty}^{\alpha} = 266 \text{ K}$, pour avoir un ordre de grandeur des valeurs extrémales de E_V . On peut alors calculer l'énergie totale U . La construction de la tangente commune aux courbes $U(\Omega)$ n'est possible que si l'énergie E_V de GaII est faible. D'autre part, on sait que la pression de transition $P\alpha - II$ est inférieure à $P\alpha$ métastable - β . On trouve $23 \text{ kbar} < P\alpha II < P\alpha\beta$. Il faut noter cependant que les travaux de BOSIO [4], que nous avons mentionné au chapitre II, laissent penser que la structure déterminée sous pression et attribuée à GaII, serait plutôt celle de GaIII, qui s'obtient beaucoup plus facilement à l'état métastable par cristallisation du liquide dans le domaine température-pression de stabilité de GaII. Dans une telle éventualité, une température de DEBYE supérieure à 55K environ rend impossible la transition $\alpha - III$ à 0K, ce qui est compatible avec l'observation expérimentale. Les variations des énergies $E(\Omega)$ des "phases fictives cubiques" en fonction du volume sont représentées sur la figure V-9. Les structures "cfc" et "cc" pourraient exister à des densités voisines de celles de GaII, la structure "cs" avec une densité proche de celle de Ga α . A la pression atmosphérique c'est la "phase fictive cfc" qui a l'énergie la plus élevée, et GaII apparaît moins stable que les "phases fictives cc et cs". Par suite de la disposition relative des courbes $E(\Omega)$ il pourrait se produire une transformation $\alpha - "cc"$. On peut borner les valeurs possibles de la pression $P\alpha "cc"$ en prenant comme précédemment deux valeurs extrêmes de la température de DEBYE :

$$\Theta_{c^\infty}^{cc} = 0 \text{ et } \Theta_{c^\infty}^{cc} = 266 \text{ K. On trouve } 10 < P\alpha "cc" < 35 \text{ kbar.}$$

Si comme nous l'avons montré dans ce travail, on décrit assez bien certaines propriétés thermodynamiques à partir de la connaissance des arrangements atomiques, et en utilisant la théorie des pseudo-potentiels, inversement le comportement de l'énergie en fonction du volume ne permet pas de "remonter" à la structure cristalline. Ainsi, quoique la pression de transition $P\alpha - II$ de l'ordre de 28 kbar est comprise dans l'intervalle de pression que nous avons trouvé pour la transition $\alpha - "cc"$, nous ne pouvons associer l'arrangement atomique de GaII à celui d'un réseau cubique centré.

En conclusion, avec les corrections que nous apportons à la fonction $\phi_{bS}(q)$ il est possible de rendre compte des propriétés liées à la valeur relative de l'énergie et à la dérivée première par rapport au volume, pour l'ensemble des 5 phases cristallines du gallium. De plus, des "phases fictives cubiques" sont rendues moins stables que les phases cristallines du gallium contrairement à ce qui était observé avec le modèle initial d'ASHCROFT. Seule une propriété liée à la dérivée seconde de cette énergie comme la compressibilité n'a pu être déterminée avec les approximations faites à OK sur les structures des phases étudiées.

Le calcul de l'énergie limité au second ordre permet d'obtenir une représentation dans l'espace réel en terme d'interaction effective par paire à volume constant, qui sera discuté dans le paragraphe suivant.

6 - POTENTIEL EFFECTIF - RELATION AVEC LE LIQUIDE

Nous avons utilisé jusqu'ici principalement des relations liées à l'espace réciproque. Une transformation adéquate de la partie de l'énergie que dépend de la position des ions permet d'obtenir une représentation dans l'espace réel en terme de potentiel effectif d'interaction par paire. L'allure d'un tel potentiel et l'influence des diverses parties de ϕ_{bS} ont été discutées en détail par HEINE et WEARE [34], PICK [54] et SHAW [42]. Certains auteurs insistent sur le rôle de la fonction diélectrique traduisant la répulsion coulombienne entre électrons, pour justifier le fait qu'une zone répulsive apparaisse jusqu'à une distance r_0 de l'origine où le potentiel s'annule. HEINE [26] et INGLESFIELD [47] ont tenté d'expliquer la stabilité et les changements de phase du gallium en considérant qu'une phase cristalline est d'autant plus stable que la distance entre un atome et ses premiers voisins est proche de la valeur r_{min} correspondant au premier minimum de ce potentiel.

Il nous a paru intéressant de raisonner sur le potentiel effectif, car d'autres déterminations ont été faites pour le gallium, à partir des facteurs de structure du liquide [55] à [57] ou d'un modèle de pseudo-potentiel [58], et on peut en déduire des caractéristiques essentielles de l'élément dans une structure donnée telles que le spectre de phonons

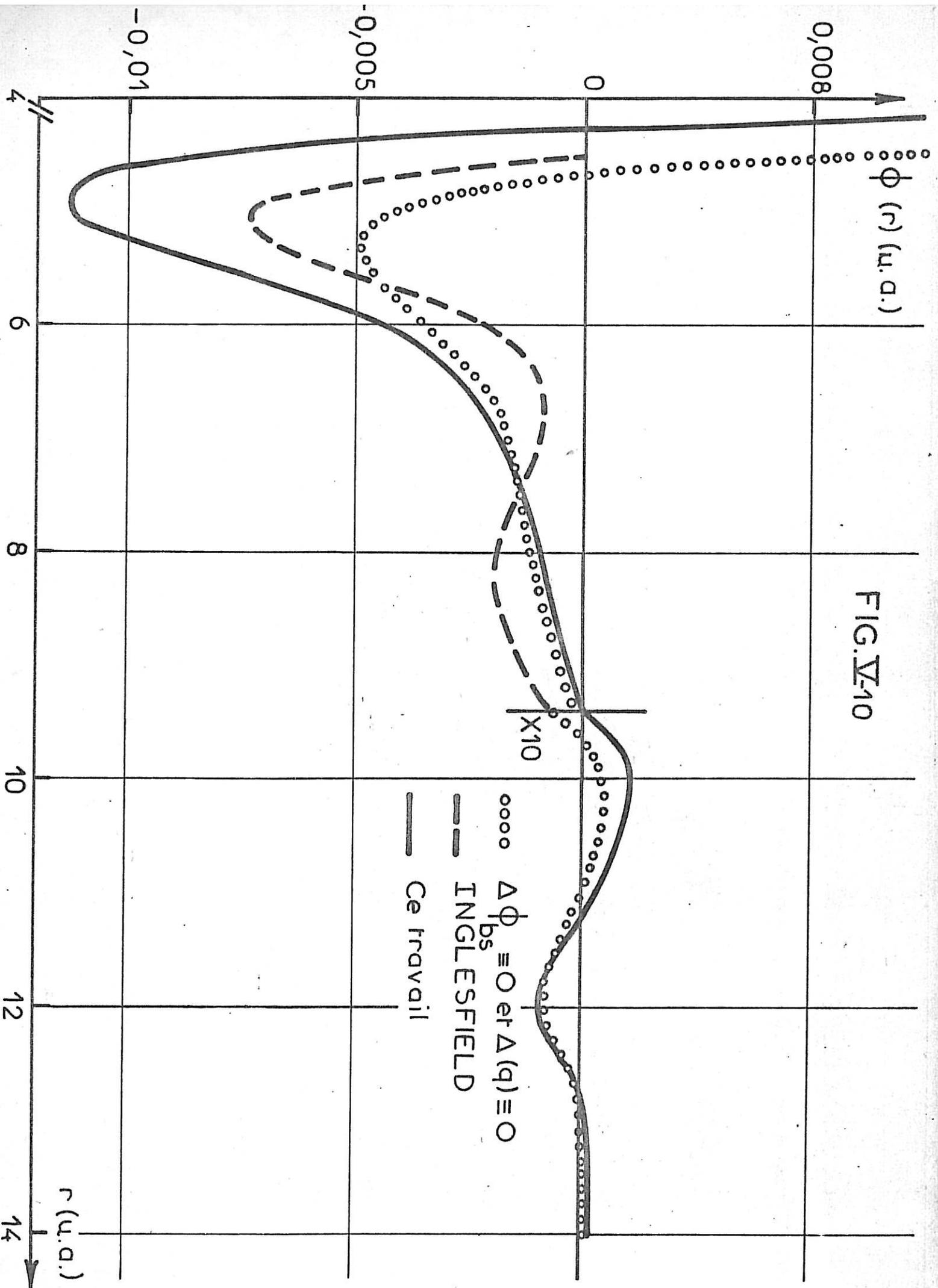


FIG. V-10

et le facteur de structure du liquide (Monte-Carlo). La figure V-10 représente le potentiel déduit de notre ajustement ; on reporte aussi celui correspondant à $\Delta(q) \equiv 0$ (relation V-3-1). La fonction $\Delta(q)$ a pour effet de rendre plus étroite la zone répulsive au voisinage de l'origine. L'abscisse $r_0 = 4,3$ u.a du premier zéro définit en effet une distance inférieure à la longueur de la liaison la plus courte dans Ga α : 4,6 u.a . Au contraire en faisant $\Delta\phi_{BS}(q) \equiv 0$, ce terme intervenant dans l'ajustement de la fonction $\phi_{BS}(q)$ sur les propriétés de Ga γ et Ga δ , on n'apporte pas de modifications essentielles à l'échelle de la figure. Ainsi, c'est principalement les corrections imposées par les phases α et β qui permettent de définir un potentiel effectif probablement plus spécifique du gallium que celui résultant du modèle d'ASHCROFT comportant uniquement la correction de valence effective $\Delta(q) \equiv 0$ et $\Delta\phi_{BS}(q) \equiv 0$. On compare les principales caractéristiques de notre potentiel avec les données de la littérature ; sur le tableau V-9 r_{min} et v_{min} sont l'abscisse et l'ordonnée du premier minimum. On voit que nos valeurs sont proches de celles déterminées à partir du potentiel d'INGLESFIELD [47] que nous avons reproduit sur la figure V-10 .

		r_0 (u.a.)	r_{min} (u.a.)	$v_{min} \times 10^3$ (u.a.)
55	liquide	4,80	5,29	1,3
56	"	4,80	5,29	1,3
57	"		5,29	
58	pseudo	4,80	5,40	3,3
47	"	4,50	5,10	7,3
*	"	4,30	4,90	10,5

Tableau V-9

Comparaison entre différents potentiels effectifs

|*| nos résultats

L'abscisse du premier minimum r_0 peut être reliée généralement au rayon de la première sphère de coordinance dans le liquide [59]. La valeur que nous trouvons $r_{\min} = 4,9$ u.a est inférieure à la position du premier maximum de la distribution radiale $r = 5,29$ u.a [29]. Toutefois, une description pratique de l'état liquide peut se faire en première approximation par un système de sphères dures. Dans un travail récent en collaboration avec C. REGNAUT, une méthode de perturbation à partir du modèle de sphères dures et le potentiel effectif que nous avons déterminé, sont utilisés pour décrire les propriétés très spécifiques du gallium liquide.

Pour le liquide l'énergie potentielle effective du système d'ions et d'électrons s'écrit comme la somme de l'énergie d'interaction directe U_e entre les ions et de l'énergie due à la présence des électrons de conduction. Cette dernière se calcule en utilisant le pseudo-potentiel que nous avons déterminé pour rendre compte des propriétés des phases solides. Les énergies U_e et U_{bS} s'écrivent alors

$$U_e (\Omega, T) = \frac{z^*2 (1,8 + \alpha I)}{2 RA} \tag{V-6-1}$$

avec

$$\alpha_i = \frac{2 RA}{\pi} \int [S(q, T) - 1] dq \tag{V-6-2}$$

et

$$U_{bS} (\Omega, T) = \frac{\Omega}{2 \pi^2} \int q^2 S(q, T) \phi_{bS}(q) dq$$

$S(q, T)$ est le facteur de structure du liquide déterminé à une température T .

L'inégalité de GIBBS-BOGOLIUBOV (voir T. LUKES et R. JONES J. Phys A 1, 29, 1968) permet d'exprimer l'énergie libre de Helmholtz F^L d'un système à partir d'un système de référence lorsque l'hamiltonien du système considéré est celui du système de référence plus une perturbation. On obtient alors la relation suivante qui permet de relier les propriétés du système de référence aux résultats provenant de l'utilisation du pseudo-potentiel :

(V-6-3)

$$F^L \leq F_r + \Delta F$$

où F_r est l'énergie libre du système de référence et ΔF résulte de la perturbation.

On choisit comme référence un système de sphères dures de même densité que le liquide vrai. Les propriétés d'un tel système sont bien établies : le facteur de structure et les fonctions thermodynamiques ont des expressions analytiques simples.

Les facteurs de structure de beaucoup de métaux liquides ressemblent à celui d'un système de sphères dures [60]. Bien que celui du gallium liquide se différencie par la présence d'un pic adjoint au pic principal (Fig. II-4), il a été montré que la différence avec des sphères dures pouvait s'interpréter en terme de variation du pseudo-potential d'ASHCROFT [61]. De plus, les sommes V-6-1 et V-6-2 convergent lentement et nécessitent la connaissance du facteur de structure dans un large domaine de l'espace réciproque, ce qui n'est pas le cas dans l'état actuel des données expérimentales sur le gallium. L'expression analytique du facteur de structure des sphères dures permet de fixer à volonté la limite du calcul qui sera la même que pour les phases solides.

Dans l'approximation de PERCUS-YEVICK l'énergie libre F_r par ion a pour expression

$$F_r = \frac{3}{2} kT - TS_r \tag{V-6-4}$$

avec [62] :

$$\frac{S_r}{k} = \log \left[\frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi}{M kT} \right) \right]^{3/2} - 1 - \log(1-\eta) + \frac{3}{2(1-\eta)^2} \tag{V-6-5}$$

M est la masse de l'ion.

Le paramètre η est relié au diamètre des sphères dures σ par la relation $\eta = \frac{\pi \sigma^3}{6 \Omega}$

.../...

(V-6-6)

ΔF s'écrit :

$$\Delta F = U_0(\Omega) + U_e(\Omega, T) + U_{bS}(\Omega, T) - \frac{Z\gamma_0}{2} \frac{T^2}{k_B} - \frac{Z\gamma_2}{2} \frac{T^2}{k_B}$$

Les deux derniers termes de cette relation s'introduisent lorsque l'on tient compte du facteur γ_0 décrivant la capacité calorifique à basse température du gaz d'électrons. On prend pour γ_0 la valeur de SOMMERFELD :

$$\gamma_0 = \left(\frac{\pi k}{k_F} \right)^2$$

dont la valeur est voisine de $1,27 \cdot 10^{-10}$ u.a./ion. $\cdot K^2$. γ_2 est la correction au second ordre de γ_0 . Son expression est donnée par SILBERT et al. [63] et vaut environ $10^{-2} \gamma_0$. γ_0 et γ_2 apportent donc une contribution très faible à l'énergie et seront négligés dans nos calculs.

Dans $U_0(\Omega)$ l'effet de la température sur les électrons dans la sphère de FERMI pourrait modifier les corrections imposées par la non localité. Nous considérerons cependant que U_0 est indépendant de la température.

Dans $U_e(\Omega, T)$ le paramètre α_i vaut :

(V-6-7)

$$\alpha_i = 12\eta^{2/3} (0,5 - 0,1\eta + 0,05\eta^2) (1+2\eta)^{-1}$$

Dans le cas idéal à un facteur de structure $S(q, T)$ déterminé expérimentalement correspond un diamètre de sphère dure σ . En fait, la particularité du facteur de structure du gallium liquide ne peut être décrite par un tel modèle : le diamètre le plus favorable pour décrire le métal sera déterminé pour la valeur η_0 du paramètre η telle que $F_r + \Delta F$ est minimum. On pose donc $F^L = F_r + \Delta F$ lorsque

(V-6-8)

$$\left[\frac{\partial (F_r + \Delta F)}{\partial \eta} \right]_{\Omega, T} = 0$$

.../...

L'entropie du liquide s'écrit alors :

(V-6-9)

$$S^L = S_r + (\gamma_0 + \gamma_2) \cdot T$$

et la pression P est donnée par

(V-6-10)

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial \Omega} \right)_T = \frac{kT}{\Omega} - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial \Omega} \right)_T$$

A la pression atmosphérique $P_a = 3,4 \cdot 10^{-9}$ u.a on peut considérer qu'à la température de fusion T_f on a égalité des énergies libres du solide et du liquide. L'énergie libre F^S du solide à une température T s'exprime en fonction de l'entropie par la relation

(V-6-11)

$$F^S(\Omega, T) = F^S(\Omega, 0) - \int_0^T S(\Omega, T) \, dT$$

où $F^S(\Omega, 0) = U(\Omega, 0)$ est l'énergie interne à 0K .

Le terme intégral de (V-6-11) se calcule exactement avec le modèle de DEBYE et les paramètres donnés par CORTES | 5 | pour les différentes phases cristallines à la pression atmosphérique. Nous avons donc pu déterminer la température de fusion T_m et la chaleur latente de fusion L_m données par le modèle lorsque

(V-6-12)

$$F^S(\Omega^S, T_m) = F^L(\Omega^L, T_m)$$

Ω^S et Ω^L étant respectivement les volumes d'équilibre des phases solides et liquide lorsque $\left(\frac{\partial F}{\partial \Omega} \right)_T = 0$

Le tableau V-10 résume les résultats obtenus pour $Ga\alpha$ et $Ga\beta$ en utilisant la fonction $\phi_{bS}^0(q)$ définie par la relation V-3-5 dans l'énergie U_{bS} , et les paramètres du tableau V-3 dans U_0 . L_f désigne la valeur expérimentale de la chaleur latente de fusion.

.../...

	Tm (K)	Tf (K)	Lm x 10 ³ u.a.	Lf x 10 ³ u.a.	$\Omega^L - \Omega^S$ modèle (u.a)	$\Omega^L - \Omega^S$ expéri- mental (u.a)
Ga α	200	300	2,1	2,0	-2,0	-4,2
Ga β	150	257	1,5	1,1	3,7	1,7

Tableau V-10

Description de la fusion de Ga α et Ga β
à partir du modèle des sphères dures

Il est remarquable que le liquide de sphères dures apparaisse plus dense que Ga α , ce qui est une des particularités du gallium. Ce résultat est une conséquence de la condition V-2-4 sur U_0 d'une part et de la faible variation des autres termes de l'énergie avec le volume d'autre part.

Les températures de fusion Tm sont inférieures aux valeurs expérimentales d'environ 40 %. Il est intéressant de noter cependant que nous avons pu obtenir des températures de fusion relativement basses qui distinguent le gallium de la plupart des métaux.

L'utilisation de la fonction $\phi_{bS}(q) = \phi_{bS}^0(q) + \Delta\phi_{bS}(q)$ ne modifie pas de façon conséquente les résultats précédents. Nous avons remarqué en effet que $\Delta\phi_{bS}$ modifie peu ϕ_{bS}^0 (Fig. V-7). Au contraire avec le pseudo-potentiel d'ASHCROFT ($\Delta\phi_{bS}(q) \equiv 0$ et $\Delta(q) \equiv 0$) aucune des propriétés du gallium à la fusion ne peut être décrite.

En conclusion, il semble donc que les propriétés les plus singulières du gallium : température de fusion peu élevée, liquide plus dense que la phase cristalline stable, peuvent être décrites à partir d'un modèle de sphères dures et en utilisant un pseudo-potentiel ajusté sur les propriétés des phases cristallines.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons apporté une contribution à l'étude du polymorphisme du gallium tant au point de vue expérimental que théorique.

Jusqu'ici seules les structures de $Ga\alpha$ et $Ga\beta$ étaient connues à la pression atmosphérique. Nous avons déterminé les structures cristallines des phases métastables γ et δ . Pour l'étude par diffraction des rayons X, il a fallu surmonter les difficultés d'élaboration de monocristaux dont l'apparition est très aléatoire ; par exemple, sur une centaine d'enregistrements, seulement deux clichés exploitables ont été réalisés avec des monocristaux de $Ga\delta$. Les transitions solide-solide ont nécessité une étude conjointe par mesure thermique différentielle (A.T.D.). L'exploitation des données de diffraction a donc été rendue délicate du fait que les monocristaux n'ont pas pu être orientés à cause de la présence d'un thermocouple différentiel sur la tête goniométrique ; c'est pourquoi nous avons réalisé un programme de calcul pour obtenir un tracé automatique du réseau réciproque pour des monocristaux non orientés. L'affinement des paramètres des réseaux cristallins a été effectué à l'aide de diagrammes de poudre obtenu sur un diffractomètre $\theta - \theta$ à axe horizontal. Cet appareillage équipé d'un dispositif de refroidissement était particulièrement bien adapté à l'étude des échantillons constitués d'une dispersion de gouttelettes liquides, les phases métastables n'apparaissant qu'à partir du liquide en surfusion.

Nous avons établi les structures de $Ga\gamma$ et $Ga\delta$ avec un facteur de fiabilité de 6 et 9% respectivement. Les particularités structurales des variétés cristallines du gallium (atomes groupés par paires dans un réseau orthorhombique pour $Ga\alpha$, chaînes en zigzag dans un réseau monoclinique pour $Ga\beta$) se sont accentuées pour les phases métastables γ et δ .

.../...

En effet, la première se décrit dans une maille orthorhombique avec 40 atomes dont 6 sont indépendants, la seconde, dans une maille rhomboédrique avec 22 atomes dont 5 indépendants. Il s'avère qu'aucune de ces phases cristallines n'appartient à un système cristallin très simple comme c'est le cas de la plupart des métaux.

L'ensemble des données structurales et thermodynamiques que nous possédons actuellement sur le gallium, tant à la pression atmosphérique que sous pression, nous a permis de proposer une interprétation microscopique du polymorphisme.

En utilisant la théorie du pseudo-potentiel, nous avons calculé l'énergie interne à OK de chacune des phases. Nous avons constaté que certains modèles de pseudo-potentiels proposés dans la littérature ne permettent pas d'interpréter les propriétés du gallium. Ainsi, nous avons été amenés à ajuster sur les données expérimentales une des formes de pseudo-potentiel présentant une expression analytique simple : le "Empty core potentiel" d'ASHCROFT, pour lequel le pseudo-potentiel est nul à l'intérieur de l'ion. Les corrections de ce modèle peuvent être interprétées en terme de contribution non locale, ce qui revient à définir implicitement le potentiel dans le coeur.

On considère d'abord le terme $U_0(\Omega)$, partie de l'énergie qui ne dépend que du volume et d'après laquelle on peut décrire les principales caractéristiques moyennes du gallium, car elle représente environ 95% de l'énergie totale. D'après les valeurs des densités des phases à la pression atmosphérique, on définit a priori un volume moyen de l'ion, ce qui impose l'ordre de grandeur de la contribution du pseudo-potentiel au terme du premier ordre de l'énergie. Le rayon R_c du modèle, seul paramètre caractérisant les dimensions du coeur, est fixé alors à $R_c = 1,05$ u.a. Cette valeur est proche du rayon ionique $R_1 = 1,23$ u.a et compatible avec les données de la littérature sur le premier zéro du pseudo-potentiel.

Deux paramètres d'ajustement ω_1 et ω_2 sont introduits dans l'expression $U_0(\Omega)$: ω_1 concerne les corrections du premier ordre par rapport au volume, et ω_2 les corrections du second ordre lorsqu'on utilise la valeur

exacte de la valence effective en fonction du volume. Pour le modèle d'ASHCROFT ω_1 vaut 20,8 et la valeur que nous déterminons, voisine de 27, est donc peu différente. Les effets de ces deux paramètres se compensent : ω_1 contribue à augmenter l'énergie d'environ 10% alors que ω_2 la diminue d'environ 6%. La valeur du paramètre ajustable dans la valence effective calculée a priori lorsqu'on connaît les dimensions de l'ion est du même ordre de grandeur que celle que nous utilisons.

Quand il s'agit de décrire les propriétés spécifiques de chaque phase cristalline, il faut aussi ajuster l'énergie $U_S(\Omega)$ qui dépend de la structure. En considérant d'abord les phases α et β , on constate qu'il faut modifier le pseudo-potential d'ASHCROFT pour décrire leur stabilité relative. Pour ce faire, nous avons proposé une correction moyenne de la valence effective, de la masse effective, et une fonction de perturbation $\Delta(q)$ qui traduit les corrections de masse effective en terme de variation dans l'espace réciproque de la fonction caractérisant l'interaction électron-ion. Nous avons admis que cette perturbation était indépendante du volume. Deux paramètres ajustables k_1 et Ω_1 interviennent alors dans $\Delta(q)$, Ω_1 étant un volume effectif, il est intéressant de noter que sa valeur a pu être fixée à $\Omega_1 = 131,4$ u.a, valeur proche du volume atomique de $Ga\alpha$. k_1 est équivalent à une masse effective et $k_1 \approx 1,15$ est une valeur acceptable comparée aux données de la littérature.

En ce qui concerne les phases γ et δ nous montrons la nécessité de modifier la fonction caractéristique de structure de bande $\phi_{bS}(q)$. Nous avons été guidés par la répartition des vecteurs réciproques des phases γ et δ autour du premier zéro q_0 de la fonction $\phi_{bS}(q)$, pour proposer une correction à cette fonction. $\phi_{bS}(q)$ ne s'annule plus en q_0 ce qui peut s'interpréter comme traduisant explicitement la contribution non locale du pseudo-potential. Nous avons montré qu'une telle correction joue un rôle déterminant dans les stabilités relatives de $Ga\alpha$, $Ga\gamma$ et $Ga\delta$. Lorsque l'on prend les expressions exactes de la valence et de la masse effectives au lieu de fixer une valeur moyenne, on rend mieux compte de la stabilité de la forme II. Ceci ne permet cependant pas de décrire une propriété liée à la dérivée seconde de l'énergie telle que la compressibilité.

Toutefois avec l'hypothèse d'une variation isotrope des paramètres structuraux avec la température et la pression, et en supposant qu'il puisse exister des "phases fictives cubiques", toutes les données sur le polymorphisme nous ont permis de proposer une des formes les plus probables de la fonction caractéristique de structure de bande, à partir de laquelle on déduit un potentiel effectif interionique par paire. Une étude récente nous a déjà permis, en utilisant ce potentiel isotrope à volume constant de décrire les propriétés thermodynamiques du gallium liquide.

Compte tenu des variations importantes de l'énergie consécutives à de faibles perturbations du pseudo-potentiel ou de la fonction caractéristique de structure de bande, la méthode d'ajustement que nous avons utilisée est donc particulièrement bien adaptée à la description du polymorphisme du gallium, car nous avons pu rendre compte simultanément des données concernant les 5 phases cristallines α , β , γ , δ et II, ainsi que la phase liquide.

BIBLIOGRAPHIE

- |1| A. DEFRAIN
Thèse . Paris (1960).
- |2| L. BOSIO
Thèse . Paris (1965).
- |3| L. BOSIO, A. DEFRAIN, I. EPELBOIN
C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 1314 (1969).
- |4| L. BOSIO
C.R. Acad. Sc. Paris, 270, 1453 (1970).
- |5| R. CORTES
Thèse . Paris (1974).
- |6| A.J. BRADLEY
Z. Krist., 91, 302 (1935).
- |7| L. BOSIO, A. DEFRAIN, H. CURIEN, A. RIMSKY
Acta. Cryst., B25, 995 (1969).
- |8| A. GUINIER, Mme REGOURD
Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 83, n°4 à 6,
p XXXVII (1960).
- |9| L. BOSIO, A. DEFRAIN, M. DUPONT
J. Chim. Phys., 68, n°3, 542 (1971).
- |10| A. RIMSKY, W.L. BROWN, J. FROIN
Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 93, 62 (1970).
- |11| M.J. BURGER
Vector space. New York : John Wiley (1967).
- |12| W.R. BUSING, K.O. MARTIN, H.A. LEVY
ORFLS . ORNL . TM - 305 . Oak Ridge National
Laboratory. Oak Ridge, Tennessee (1962).

- |13| W.J.A.M. PETERSE, J.H. PALM
Acta. Cryst., 20, 147 (1966).
- |14| L. BOSIO, H. CURIEN, M. DUPONT, A. RIMSKY
Acta. Cryst., B28, 1074 (1972).
- |15| L. BOSIO, H. CURIEN, M. DUPONT, A. RIMSKY
Acta. Cryst., B29, 367 (1973).
- |16| W. BUCKEL, R. HILSCH
Z. Phys., 138, 109 (1954).
- |17| J. BERTY, M.J. DAVID, L. LAFOURCADE
C.R. Acad. Sc. Paris, B269, 1089 (1969).
- |18| M.J. DAVID, L. LAFOURCADE, J. BERTY
C.R. Acad. Sc. Paris, B272, 825 (1971).
- |19| G.D. PRESTON
Phil. Mag., 5, 1198 (1928).
- |20| H. ZACHARIASEN, F. ELLINGER
J. Chim. Phys., 27, 811 (1957).
- |21| P.W. BRIDGMAN
Phys. Rev., 48, 136 (1935).
- |22| A. JAYARAMAN, W. KLEMENT, Jr, R.C. NEWTON, G.C. KENNEDY
J. Phys. Chem. Solids, 24, 7 (1963).
- |23| W.A. REED, J.A. MARCUS
Phys. Rev., 135, A 1363 (1964).
- |24| C.J. BARRET, F.J. SPOUNER
Nature, 207, 1382 (1965).
- |25| C.G. WILSON
J. Less. Common. Metals, 5, 245 (1963).
- |26| V. HEINE
J. Phys. C (Proc. Roy. Soc.) ser. 2, 1, 222 (1968).
- |27| L.F. VERESHCHAGIN, S.S. KABALKINA, Z.V. TROITSKAYA
Sov. Phys. Dokl., 9, 894 (1965).
- |28| C.E. WEIR, G.J. PIERMARINI, S. BLOCK
J. Chem. Phys., 54, 2768 (1971).
- |29| A. BIZID, L. BOSIO, H. CURIEN, A. DEFRAIN, M. DUPONT
Phys. Stat. Sol., 23, 135 (1974).

- |30| K. FURUKAWA, B.R. ORTON, J. HAMOR, G.I. WILLIAMS
Phil. Mag., 8, 141 (1963).
- |31| R.J. WILSON
Metallurg. Rev., 10, 381 (1965).
- |32| V.G. RIVLIN, R.M. WAGHORNE, G.I. WILLIAMS
Phil. Mag., 13, 1169 (1966).
- |33| V. HEINE, D. WEAIRE
Phys. Rev. 152, 603 (1966).
- |34| Solid State Physics . Academic Press, New-York 24 (1970).
- |35| O.J. KLEPPA
J. Chem. Soc., 18, 1331 (1950).
- |36| Von.H. KOSTER, F. HENSEL, E.U. FRANCH
Ber. Bunsenges. Physik., 74, n°1, 43 (1970).
- |37| D.C. WALLACE
"Thermodynamics of crystals". John Wiley,
New York (1972).
- |38| R. PICK, G. SARMA
Phys. Rev., 135, A 1363 (1964).
- |39| N.W. ASHCROFT
Phys. Lett., 23, n°1, 48 (1966).
- |40| W.A. HARRISON
"Pseudopotentials in the Theory of Metals",
Benjamin, New York (1966).
- |41| R.W. SHAW, Jr.
J. Phys. C. (Solid. St. Phys.), 2, ser. 2,
2350 (1969).
- |42| R.W. SHAW, Jr.
J. Phys. C. (Solid. St. Phys.), 2, ser. 2,
2335 (1969).
- |43| I.V. ABARENKOV, V. HEINE
Phil. Mag., 12, 529 (1966).
- |44| R.W. SHAW, Jr.
Phys. Rev., 174, n°3, 769 (1968).
- |45| R.W. SHAW; Jr.
Phys. Rev. B, 5, n°14, 4742 (1972).

- |46| L. KLEINMAN
Phys. Rev., 146, n° 2, 472 (1966).
- |47| J.E. INGLESFIELD
J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1, 1337 (1968).
- |48| A.O.E. ANIMALU
Phil. Mag., 11, 379 (1965).
- |49| D. PINES, P. NOZIERES
The Theory of quantum liquids, Benjamin,
New York, 1, (1966).
- |50| M. HASEGAWA
J. Phys. F : Metal Phys., 6, n°5, 649 (1976).
- |51| L. PAULING "The nature of Chemical Bond",
Cornell University Press, 3e edition, p 514.
- |52| A.O.E. ANIMALU, V. HEINE
Phil. Mag., 12, 1249 (1965).
- |53| J.P. BADIALI, A. DEFRAIN, M. DUPONT, C. REGNAUT
Phys. Stat. Sol. (b) 71, K 195 (1975).
- |54| R. PICK
J. Physique, 28, 539 (1967).
- |55| P. ASCARELLI
Phys. Rev., 143, n°1, 36 (1966).
- |56| Y. WASEDA, K. SUZUKI
Phys. Stat. Sol. (b), 57, 351 (1973).
- |57| R.E. JACOBS, H.C. ANDERSEN
Chem. Phys., 10, n°1, 73 (1975).
- |58| W.M. SHYU, G.D. GASPARI
Phys. Rev., 170, n°3, 687 (1968).
- |59| A. PASKIN, A. RAHMAN
Advan. Phys., 16, 223 (1967).
- |60| N.W. ASHCROFT, J. LEKNER
Phys. Rev., 145, n°1, 83 (1966).
- |61| J.P. BADIALI, C. REGNAUT
Phys. Stat. Sol. (b) 63, 555 (1974).
- |62| H.D. JONES
Phys. Rev. A 8, n°6, 3215 (1973).
- |63| M. SILBERT, I.H. UMAR, M. WATABE, W.H. YOUNG
J. Phys. F : Metal Phys., 5, 1262 (1975).
- |64| M. APPAPILLAI, A.R. WILLIAMS
J. Phys. F. : Metal Phys., 3, 759 (1973).