

50376 1970 69

UNIVERSITÉ DE LILLE FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour obtenir le grade de Docteur de 3 éme Cycle

Par

DOMINIQUE LOHEZ

Application de la Méthode de WIGNER-SEITZ a l'Ètude de la Structure Éléctroniqne des Solutions Na-NH3 Concentrées

Thèse soutenue le 29 Juin 1970 devant la Commission d'éxamen

JNI



Examinateurs : M. BEAUFILS

M. SMET

M. LEMAN

UNIVERSITE DE LILLE FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre M. BEAUFILS Jean-Pierre M. BECART Maurice M. BLOCH Vincent M. BONNEMAN Pierre M. BONTE Antoine M. BOUGHON Pierre M. BOURIQUET Robert M. CORSIN Pierre M. DECUYPER Marcel M. DEDECKER Paul M. le Doyen DEFRETIN René M. DEHORS M. DELATTRE Charles M. DURCHON Maurice M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GLACET Charles M. GONTIER Gérard M. HEUBEL Joseph M. LIEBAERT M. MONTREUIL Jean M. MORIAMEZ Michel M. MARTINOT LAGARDE M. PEREZ Jean-Pierre M. PHAM MAU QUAN

Astronomie et Calcul numérique

Chimie Générale I.U.T. Lille Psychophysiologie Chimie Industrielle Géologie Appliquée Mathématiques Biologie Végétale Paléobotanique Mathématiques Mathématiques Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux Automatique Géologie Générale Biologie Animale Physique Electronique Chimie Organique Mécanique des Fluides Chimie Minérale I.U.T. Lille Chimie Biologique I.U.T. Valenciennes Mécanique des Fluides Physique Mathématiques

M. POUZET Pierre Mme SCHWARTZ Marie-Hélène M. TILLIEU Jacques M. TRIDOT Gabriel

M. VIDAL Pierre M. VIVIER Emile M. WATERLOT Gérard M. WERTHEIMER Raymond I.U.T. Lille Mathématiques Physique Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L. Automatique Biologie Animale Géologie et Minéralogie Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean M. LUCQUIN Michel M. LEBRUN André M. PARREAU Michel M. SAVARD Jean M. SCHALLER François M. SCHILTZ René Mathématiques Chimie Physique C.U.E.E.P. Mathématiques Chimie Générale Biologie Animale Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean M. BODART Marcel M. BOUISSET Simon M. CELET Paul M. CONSTANT Eugène M. DELHAYE Michel

M. DERCOURT Jean-Michel M. DEVRAINNE Pierre M. GUILLAUME' Jean Mme LENOBLE Jacqueline M. LINDER Robert Mle MARQUET Simone M. MONTARIOL Frédéric M. PROUVOST Jean M. VAILLANT Jean

Physique Biologie Végétale Physiologie Animale Géologie Générale Electronique Chimie Physique et Minérale 1er Cycle Géologie et Minéralogie Chimie Minérale Biologie Végétale Physique Biologie Végétale Mathématiques Chimie Minérale Appliquée Géologie et Minéralogie Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR M. AUBIN Thierry M. BEGUIN Paul M. BILLARD Jean M. BKOUCHE Rudclphe M. BOILLET Pierre M. BOILLY Bénoni M. BONNOT Ernest I.U.T. Amiens Mathématiques Pures Mécanique des Fluides Physique Mathématiques Physique Biologie Animale Biologie Végétale

M. BRIDOUX Michel M. CAPURON Alfred M. CARREZ Christian M. CHOQUET Marcel M. CORTOIS Jean M. COULON Jean-Paul Mme DRAN Raymonde M. GOUDMAND Pierre M. GRUSON Laurent M. GUILBAULT Pierre M. HERMAN Maurice M. HUARD de la MARRE Pierre M. JOLY Mle KOSMANN Yvette M. LABLACHE COMBIER Alain M. LACOSTE Louis M. LANDAIS Jean M. LAURENT François M. LEHMANN Daniel Mme LEHMANN Josiane M. LEROY Jean=Marie M. LEROY Yves M. LOUAGE Francis M. LOUCHEUX Claude M. MAES Serge M. MAIZIERES Christian M. MESSELYN Jean M. MIGEON Michel M. MONSIGNY Michel M. MONTEL Marc M. MONTUELLE Bernard Mme MORIAMEZ BOULLET Claude M. NICOLE Jacques M. PANET Marius M. PAQUET Jacques M. PARSY Fernand M. PONSOLLE M. POVY Jean-Claude M. RACZY M. ROOS Philippe M. ROY Jean-Claude M. SAADA Georges M. SALMER Georges M. SMET Pierre M. SEGUIER Guy M. THOMAS Daniel M. WATERLOT Michel

Mme ZINN Justin Nicole

I.U.T. Béthune Biologie Animale Calcul Numérique I.U.T. Lille Physique Electrotechnique Chimie Organique Chimie Physique Mathématiques Physiologie Animale Physique Calcul Numérique Biologie Animale Mathématiques Chimie Générale Biologie Végétale Chimie organisue Automatique Mathématiques Mathématiques E.N.S.C.L. I.U.T. Lille. Sciences Appliquées Chimie Physique Physique Automatique Physique Sciences Appliquées Chimie Biologique Physique I.U.T. Lille I.U.T. Valenciennes E.N.S.C.L. Electrotechnique Sciences Appliquées Mécanique des Fluides C.S.U. Valenciennes Sciences Appliquées Radioélectrique I.U.T. Lille Psychophysiologie Physique Electronique Physique I.U.T. Béthune C.S.U. Valenciennes Géologie Générale Mathématiques

A mes parents, à ma soeur.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur LEMAN, Vice-Recteur des Facultés Catholiques de Lille, Professeur à la faculté libre des Sciences, qui m'a accueilli dans son laboratoire, et m'a constamment guidé de ses conseils au cours de ce travail.

> Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur FOURET. Professeur à la faculté des Sciences de Lille qui a accepté la présidence de cette thèse.

Je prie Messieurs BEAUFILS Professeur à la faculté des Sciences de Lille, et SMET Maître de Conférences à la faculté des Sciences de Lille de bien vouloir trouver ici mes remerciements pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger.

> Je remercie Monsieur LEPOUTRE Recteur des Facultés Catholiques de Lille Professour à la faculté libre des Sciences de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie également Monsieur P. PERRIER, de la faculté des Sciences de Toulouse, et Monsieur P. LENGLART ainsi que tous les membres des laboratoires de Physique des Solides et de Chimie Physique, pour de fructueuses discussions dans une ambiance sympathique.

TABLE des MATIERES

	page
Introduction	1
CHAPITRE I : Hypothèses de départ et méthodes de calcul	3
1) Méthode de Wigner-Seitz	3
A) Cellule de Wigner-Seitz et raccordement des	
fonctions d'onde	4
B) Hypothèse fondamentale, la corrélation des	
positions électron ique s	9
2) Calcul de la structure de bande	10
A) Calcul de l'énergie de bas de bande	12
B) Calcul de l'énergie de Fermi	14
CHAPITRE II : Choix du potentiel ionique	23
1) Hypothèses générales-Influence du potentiel	23
2) Paramètrisation du potentiel	27
3) Rayon d'équilibre de la sphère de Wigner-Seitz	
Concentration en ions alcalins du système	29
4) Densité électronique sur le noyau alcalin	37
A) Méthode de calcul de Constructions de calcul de Constructions de calcul de Construction de calcul de Constru	38
B) Résultats. Discussion	39
5) Masse effective	45
CHAPITRE III : Etude de quelques propriétés des solutions	
Na-NH concentrées	49
1) Densité électronique sur le noyau alcalin	49
A) Détermination expérimentale de $ ho$	49
B) Résultats. Discussion	50
2) Compressibilité adiabatique	53
A) Définition. Détermination	54
B) Résultats. Discussion	55
3) Conductivité électrique	57
A) Principe du Calcul	57

B) Valeurs calculées de σ	59
C) Variations de ${\mathcal O}^{{\scriptscriptstyle \sim}}$ avec la concentration et la	
température	60
4) Masse effective	64
CONCLUSION	66
APPENDICE I	68
APPENDICE II	73
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

Connues depuis plus d'un siècle¹, les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide sont devenues récemment, surtout dans la dernière décade, l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques^{2,3}. Il semble que la principale cause de cet intérêt est double : d'une part l'éclosion de méthodes permettant de traiter les liquides ouvre de nouvelles perspectives intéressantes ; d'autre part, les solutions métal-ammoniac permettent de disposer d'un système d'électrons de concentration aisément variable. Elles offrent donc un sujet de choix pour étudier la transition qui doit exister dans un tel système entre un état très conducteur et un état pratiquement isolant : la transition de Mott. Une telle transition semble exister pour les solutions métal-ammoniac⁴ : les solutions très concentrées ont un comportement métallique, tandis que les propriétés des solutions diluées semblent assez bien interprétées par une théorie ionique. La démixtion liquide-liquide qui existe à basse température entre les solutions diluées et les solutions concentrées apparaît comme un argument supplémentaire en faveur d'une telle hypothèse. Cependant, comme l'a fait remarquer Mott², l'étude détaillée du phénomène nécessite une connaissance beaucoup plus précise de l'état métallique et de l'état isolant entre lesquels il apparaît. C'est dans cette ligne que se situe notre travail : nous allons, en effet, déterminer par la méthode de Wigner-Seitz la structure électronique d'un cristal formé d'ions sodium solvatés en supposant que le seul rôle de l'ammoniac est d'écranter le potentiel ionique comme un milieu diélectrique de constante 🔀 variable avec la concentration. Ces hypothèses, volontairement très simples nous permettront d'obtenir une première ébauche de la structure électronique des

solutions concentrées de sodium dans l'ammoniac.

Pour atteindre ce résultat, nous procèderons en trois étapes:

a) tout d'abord, nous préciserons les principes généraux de la méthode de Wigner-Seitz et les méthodes de calculs utilisées dans la mise en oeuvre de ce modèle.

b) le choix du potentiel ionique, qui intervient assez fortement sur la nature même des résultats obtenus est un problème central. Il nous faudra donc étudier un certain nombre de potentiels paramétrisés afin de préciser celui qui convient le mieux aux données de notre problème.

c) enfin, avec le potentiel ainsi défini, nous étudierons quelques propriétés de notre système électronique ; nous les comparerons aux résultats expérimentaux et aux calculs antérieurs afin d'essayer d'apporter une réponse à plusieurs questions : dans quelle mesure nos hypothèses sont-elles justifiées ? Comment peut-on espérer les améliorer ? Ne faut-il pas au contraire s'orienter dans d'autres directions plus fructueuses ?

CHAPITRE I

HYPOTHESES DE DEPART ET METHODES DE CALCUL

Nous consacrerons ce premier chapître à la présentation des hypothèses sur lesquelles repose notre travàil et des méthodes de calcul que nous avons adoptées pour mettre en oeuvre ces hypothèses. Nous rappellerons donc tout d'abord les approximations fondamentales de la méthode de Wigner-Seitz : décomposition cellulaire du cristal, corrélation des positions électroniques. Nous indiquerons ensuite les différentes étapes du calcul menant à la définition de la structure de bande : calcul d'un état électronique du bas de bande puis calcul d'un état électronique.

1. La méthode de Wigner-Seitz.

Cette méthode, proposée dès 1933⁶, permet théoriquement de détermin**er** les paramètres d'un cristal de symétrie connue, en supposant que l'essentiel de l'énergie d'interaction des atomes est celle des électrons des couches incomplètes. En minimisant cette énergie, pour des cristaux cubiques centrés, Wigner et Seitz 7,8,9 notamment ont pu calculer le paramètre cristallin des métaux alcalins.

Le problème est donc de déterminer l'état fondamental de la bande d'électrons presque libres dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous nous limiterons au cas de l'approximation monoélectronique de Hartree-Fock bien que les calculs puissent être conduits dans un cadre un peu plus général^{7,8}. De plus, nous admettrons les conditions cycliques de Born-Von Karman.

A. Cellule de Wigner-Seitz et raccordement des fonctions d'onde.

La triple périodicité du réseau permet de ne pas étudier le cristal tout entier mais de ne considérer les propriétés des fonctions d'onde que dans une zone ou cellule de Wigner-Seitz. Celle-ci est définie, dans le cas auquel nous limiterons d'un cristal à un atome par maille, comme le volume autour d'un atome, limité par les plans médiateurs des segments joignant cet atome à ses voisins.

On pourrait montrer facilement qu'à tout point M du cristal, de rayon vecteur \overrightarrow{r} on peut associer un point m de la zone de Wigner-Seitz entourant l'origine de rayon vecteur \overrightarrow{e} et tel que :

$$\vec{r} = \vec{e} + \vec{R}_{T}$$
(1)

où $\overrightarrow{R}_{T_{i}}$ est un vecteur du réseau.

La figure 1 illustre la relation (1) dans le cas d'un réseau plan carré. On voit en particulier que le cristal peut être considéré comme la justaposition de cellules identiques déduites les unes des autres par translations du réseau. Il y a analogie avec les zones de Brillouin qui ne sont rien d'autre que l'équivalent dans l'espace des phases, des cellules de Wigner-Seitz dans l'espace direct.

Il reste maintenant à exploiter toutes les conséquences de (1) sur les propriétés des fonctions d'onde. Pour cela nous utiliserons le théorème de Bloch et mettrons la partie spatiale de la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$
(2)

où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première **z**one de Brillouin, et u $\vec{k}(\vec{r})$ une fonction qui possède toutes les périodicités du réseau.

D'après (1) et (2)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{\ell} + \vec{R}_{L}) = e^{i \vec{k}(\vec{\ell} + \vec{R}_{L})} u_{\vec{k}}(\vec{\ell} + \vec{R}_{L}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_{L}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{\ell})$$
(3)

On peut donc, si l'on connaît les $\psi_{\vec{k}}(\vec{e})$ engendrer les $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ en faisant décrire à \vec{R}_L toutes les valeurs nécessaires, et en utilisant la relation (3).

Puisque les $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ sont solutions de l'équation de Schrödinger qui est du second ordre par rapport aux coordonnées spatiales de l'électron, la partie spatiale de la fonction d'onde et son gradient doivent être continus partout, et en particuler aux limites de cellules. Nous allons **ex**pliciter ces conditions dans des cas particuliers :

Souvent - c'est le cas du système cubique centré, celui dans lequel cristallisent les alcalins - la symétrie est très grande de sorte que l'on peut assimiler le polyèdre de Wigner-Seitz à une sphère de même volume et admettre que la symétrie ponctuelle est sphérique. Dans notre cas, il n'est pas possible, au moins pour l'instant, de définir de direction privilégiée : l'hypothèse de la symétrie sphérique semble donc encore plus légitime.

Ecrivons alors, dans cette approximation, les conditions de continuité pour la fonction et son gradient en m et m" (Figure 2)

Pour la fonction, on aura :

$$\Psi_{\rm m} = \Psi_{\rm m''} = e^{2i \vec{k} \cdot \vec{r}} \Psi_{\rm m'}$$

soit :

$$i \vec{k} \cdot \vec{r} + i \vec{k} \cdot \vec{r} \rightarrow$$

$$e \quad u \vec{k} (\vec{r}) = e \quad u \vec{k} (-r)$$

- 5 -



FIGURE 1 Décomposition d'un cristal en cellules de Wigner-Seitz

BU



$$u \overrightarrow{k}(\overrightarrow{r_{o}}) = u \overrightarrow{k}(-\overrightarrow{r_{o}})$$

$$u \rightarrow (\vec{r}_{o}) = u \rightarrow (-\vec{r}_{o})$$

De même pour le gradient

$$(\nabla_{\vec{r}} \psi)_{m} = (\nabla_{\vec{r}} \psi)_{m''} = e^{2i \vec{k} \cdot \vec{r}} (\nabla_{\vec{r}} \psi)_{m''}$$

soit:

$$i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} = i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} + e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0}} + e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0}} (\nabla_{\vec{r}} u_{\vec{k}} (\vec{r}) = \vec{r}_{0} = 2i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \left(e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0}} + e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0}} (\nabla_{\vec{r}} u_{\vec{k}} (\vec{r})) + e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}_{0}} (\nabla_{\vec{r}} u_{\vec{k}} (\vec{r})) = -\vec{r}_{0} \right)$$

ce qui peut s'écrire en utilisant (4)

$$\left(\vec{\nabla} \overrightarrow{\mathbf{r}} \ \mathbf{u} \ \overrightarrow{\mathbf{k}} \ (\vec{\mathbf{r}})\right) \quad \overrightarrow{\mathbf{r}} = \overrightarrow{\mathbf{r}}_{0} = \left(\vec{\nabla} \overrightarrow{\mathbf{r}} \ \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{k}}} \ (\vec{\mathbf{r}})\right) \quad \mathbf{r} = -\overrightarrow{\mathbf{r}_{0}}$$
(5)

Considérons maintenant deux cas encore plus particuliers qui nous serviront dans la suite.

a) Tout d'abord pour des fonctions u \overrightarrow{k} (\overrightarrow{r}) à symétrie sphérique :

$$u \overrightarrow{k} (\overrightarrow{r}) = u \overrightarrow{k} (r)$$
 (6)

r étant le module de r.

La condition (4) n'amène aucune restriction. La condition (5) devient :

$$\left(\begin{array}{cc} \overrightarrow{\partial r} & \overrightarrow{u} \overrightarrow{k} & \overrightarrow{r} \\ \overrightarrow{\partial r} & \overrightarrow{k} & \overrightarrow{r} \end{array}\right) \overrightarrow{\overrightarrow{r}} = \left(\begin{array}{cc} \overrightarrow{\partial r} & \overrightarrow{u} \overrightarrow{k} & \overrightarrow{r} \\ \overrightarrow{\partial r} & \overrightarrow{k} & \overrightarrow{r} \end{array}\right) \overrightarrow{\overrightarrow{r}} = -\overrightarrow{\overrightarrow{r}}$$

A cause de (6) on a :

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} \quad u \overrightarrow{k} \quad \overrightarrow{(r)} \quad \frac{\overrightarrow{r}}{r_{o}} \right)_{\overrightarrow{r}} = \overrightarrow{r_{o}} = - \left(\frac{\partial}{\partial r} \quad u \overrightarrow{k} \quad \overrightarrow{(r)} \quad \frac{\overrightarrow{r}}{r_{o}} \right)_{\overrightarrow{r}} = -\overrightarrow{r_{o}}$$

c'est-à-dire que finalement :

 $\frac{\partial}{\partial r_0} \quad u \xrightarrow{\sim} k (r) = 0$ (7)

où
$$\frac{\partial}{\partial r_0}$$
 est mis pour $\frac{\partial}{\partial r} \left(\right) r = r_0$

b) Les développements que nous effectuerons par la suite feront apparaître des fonctions du type

$$u \overrightarrow{k}(\overrightarrow{r}) = i (\overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{r}) w(r)$$
 (8)

avec $\vec{k} \neq 0$

La condition (4) devient dans ce cas :

$$i(\vec{k}\cdot\vec{r}_{0})w(r_{0}) = -i(\vec{k}\cdot\vec{r}_{0})w(r_{0})$$

soit :

$$W(\mathbf{r}_{0}) = 0 \tag{9}$$

La condition (5) n'amène pas de restriction supplémentaire, elle s'écrit en effet :

$$\vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) + \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) - \vec{i} \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \right) \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=-\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) - \vec{i} \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \right) \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=-\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) - \vec{i} \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \right) \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=-\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) - \vec{i} \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \right) \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=-\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) - \vec{i} \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \right) \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=-\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) - \vec{i} \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \right) \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=-\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) - \vec{i} \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_{0} \right) \left(\nabla_{\vec{r}} \quad w(\mathbf{r}) \right) \xrightarrow{r}_{r=-\vec{r}_{0}} = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}_{0}) = \vec{k} \quad w(\mathbf{r}) = \vec{k}$$

$$\left(\nabla \overrightarrow{\mathbf{r}} \mathbf{W}(\mathbf{r}) \right) \overrightarrow{\mathbf{r}} = \overrightarrow{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \mathbf{W}(\mathbf{r})$$

 $\mathbf{r} = -\mathbf{r}$

Cette relation est nécessairement satisfaite à cause de la nature de w.

B. Hypothèse fondamentale : la corrélation des positions électroniques.

L'hypothèse fondamentale de la méthode de Wigner-Seitz, celle qui permet une réelle simplification des calculs, consiste à admettre qu'à "un instant donné" les positions des électrons ne sont pas indépendantes et qu'en particulier "deux électrons ne peuvent se trouver au même endroit ou dans un voisinage trop immédiat".

Cette condition n'est satisfaite de façon raisonnable par tous les électrons que si chaque cellule "contient en moyenne" un électron et un seul. Elle est donc neutre en moyenne. Aucune interaction électrostatique n'intervient entre les cellules qui peuvent être considérées isolément.

Cette hypothèse peut être justifiée dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock pour des électrons de spins parallèles, soit a priori dans le cas d'électrons libres⁶, soit a posteriori dans le cas plus concret où l'on connaît les fonctions d'ondes réelles, en montrant que les intégrales de Coulomb et d'échange sont égales et de signe contraire⁷.

Nous nous bornerons ici à indiquer les résultats obtenus par Wigner et Seitz⁶ dans le cas d'électrons libres, renvoyant le lecteur à l'Appendice I pour le détail des calculs.

Etudiant un système de N électrons libres enfermés dans une boîte cubique, de côté L, ces auteurs ont montré que la probabilité \prod (r) pour que deux électrons de même spin se trouvent à une distance r l'un de l'autre pouvait s'écrire :

$$\Pi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4L^{6}} \left[1 - \left(3 \frac{\sin\left(\frac{\mathbf{r}}{d_{i}}\right) - \left(\frac{\mathbf{r}}{d_{i}}\right)\cos\left(\frac{\mathbf{r}}{d_{i}}\right)}{\left(\frac{\mathbf{r}}{d_{i}}\right)^{3}} \right)^{2} \right]$$
(10)

où d' s'écrit :

$$d' = v_0^{1/3} \left(\frac{1}{3\pi^2}\right)^{1/3}$$

v_o est le volume moyen occupé par un électron L³/N. Dans notre cas, v_o sera le volume de la sphère de Wigner-Seitz.

La figure 4 montre les variations de $4L^6 \sqcap (r)$ en fonction de $\frac{r}{d'}$. On voit en particulier que pour $r = r_0$, le rayon de la sphère de Wigner-Seitz, la probabilité ne représente que 54% de ce qu'elle serait sans cette corrélation, mais que pour $r = 2r_0$, ce pourcentage est de 98%. La corrélation des positions n'agit plus.

Notons que ce calcul repose sur l'hypothèse d'électrons libres. On pourra s'attendre à observer des résultats voisins de ceux-ci tant que l'on ne s'écartera pas exagérément de ce cas simple. L'étude de cas ou la fonction d'onde présenterait de multiples extrêma à l'intérieur de la sphère de Wigner-Seitz nécessiterait un calcul spécial.

2. Calcul de la structure de bande

La question qui se pose maintenant est d'utiliser les hypothèses précédentes pour déterminer l'énergie moyenne des électrons. Cette énergie E_m , que l'on appelle aussi énergie de Fermi, (à ne pas confondre avec le niveau de Fermi E_F) s'écrit :

 $E_m = \overline{E_k}$



FIGURE 3 Probabilité Π (r) de trouver 2 électrons libres à une distance r l'un de l'autre d' = $(v_0)^{1/3} \ge (1/3\pi^2)^{1/3}$ $r_0 = (v_0)^{1/3} \ge (3/4\pi)^{1/3}$ rayon de la sphère de Wigner-Seitz v_0 volume atomique

BUS

où la moyenne doit être prise sur tous les états intérieurs à la surface de Fermi. Nous pourrons alors en déduire le volume atomique d'un c**r**istal de sodium à potentiel écranté. Ces calculs necessitent la connaissance des niveaux d'énergie $E_{\vec{k}}$. Nous réservant d'expliciter au chapitre II le choix du potentiel, nous allons donc indiquer maintenant la méthode que nous avons adoptée pour résoudre l'équation de Schrödinguer :

$$H \Psi \vec{k} = E \vec{k} \Psi \vec{k}$$

Compte-tenu de la corrélation des positions électroniques, il faudra donc résoudre cette équation dans une sphère de Wigner-Seitz de façon que la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}$ satisfasse aux conditions (4) et (5). Pour cela, nous procèderons en deux étapes : nous étudierons séparément le cas où \vec{k} est nul, et c'est ce que nous appellerons le calcul de l'énergie de bas de bande, puis nous traiterons le cas général par une méthode de perturbations. Nous pourrons alors déterminer l'énergie moyenne des électrons presque libres de la bande de conducti?ilité.

A) Calcul de l'énergie de bas de bande.

La fonction d'onde correspondante est associée au vecteur d'onde \vec{k} nul. Pour déterminer l'énergie de bas de bande, nous écrirons l'hamiltonien H_o d'un électron placé dans le champ d'un ion métallique :

$$H_{o} = \frac{p^{2}}{2m} + V$$
 (11)

p est l'opérateur impulsion

m la masse de l'électron

V le potentiel ionique

Puisque chaque sphère peut être considérée isolément et puisque le problème est stationnaire, il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps correspondant à H_.

La fonction d'onde de bas de bande ψ_o ou u_o doit pouvoir satisfaire aux conditions aux limites (4) et (5) et être orthogonale aux états électroniques du coeur ; enfin elle est la fonction propre de H_o pour la plus petite valeur possible de l'énergie.

Il faudrait donc en principe pour diverses valeurs du ra**y**on de la sphère de Wigner-Seitz r_o déterminer par tâtonnements la valeur de E correspondante, puis déterminer le rayon r_o qui rend cette énergie minimale.

Si l'on sait déterminer des critères sur la fonction d'onde ψ_{o} permettant de limiter simplement le choix des valeurs de E convenables, il est plus commode de se fixer E, de résoudre l'équation de Schrödinger correspondante, puis de déterminer les valeurs possibles de r_o. En recommençant pour des valeurs de plus en plus négatives de E, on atteint une valeur E_o, au-dessous de laquelle il n'est plus possible de définir r_o, en satisfaisant aux critères fixés. Cette valeur est l'énergie de bas de bande E_o et la valeur de r_o correspondant à ce minimum est le rayon de bas de bande de la sphère de Wigner-Seitz.

Le problème peut être simplifié si l'on remarque que l'état recherché est l'état fondamental du système ; la fonction d'onde doit donc posséder la symétrie ponctuelle, la plus grande possible c'est-à-dire ici la symétrie sphérique. Il s'ensuit que puisqu'elle est orthogonale aux états du coeur, elle est de type 3s et présente nécessairement deux noeuds.

La fonction étant à symétrie sphérique, les conditions aux limites prennent la forme (7)

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial r_0} = 0 \tag{7}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\pi^2}{2m} \Delta \psi_0 + v \psi_0 = E \psi_0$$
(12)

On peut simplifier beaucoup cette équation en posant :

$$\Psi_{0} = \frac{R}{r}$$
(13)

L'équation (12) devient alors :

$$-\frac{4r^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} R + VR = ER$$
(14)

et (7) s'écrit :

$$\frac{\partial R}{\partial r_0} = \left(\frac{R}{r}\right)_{r=r_0}$$
(15)

cela signifie que la tangente à la courbe R(r) en fonction de r au point considéré passe par l'origine. En effet $\left(\frac{R}{r}\right)_{r=r_0}$ est la pente de la droite passant par l'origine et le point $\left(R(r_0), r_0\right)$. Les figures (4) et (5) montrent l'allure des variations de R en fonction de r, pour des énergies de -0,50 et -0,40 rydbergs pour des potentiels de plus en plus écrantés lorsqu'on passe du potentiel noté 1 au potentiel noté **3**.

B) Calcul de l'énergie de Fermi

Il s'agit maintenant de déterminer les états de Bloch correspondant à des vecteurs d'onde \vec{k} non nuls. Nous utiliserons pour ce calcul la méthode proposée par Bardeen¹¹. Cette méthode est une application de la théorie des perturbations où l'on n'utilise pas les résultats de la méthode classique mais où l'on résoud directement l'équation satisfaite par la correction de premier ordre en fonction d'onde.





$$H_{o} u_{o} = E (r_{o}) u_{o}$$

et on cherche $\forall \overrightarrow{k}$ telle que :

 $H_{o} \neq \vec{k} = E \vec{k} \neq \vec{k}$ (16)

avec

$$\Psi \overrightarrow{k} = e^{\overrightarrow{i} \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{r}} u_{\overrightarrow{k}} (\overrightarrow{r})$$

a) Forme des solutions u $\frac{1}{k}$

Calculons tout d'abord une relation qui nous servira continuellement dans la suite

$$H_{o}(ab) = -\frac{h^{2}}{2m} \bigtriangleup (ab) + V ab$$

$$H_{o}(ab) = -\frac{h^{2}}{2m} (a \bigtriangleup b + 2 \lor a. \lor b + b \bigtriangleup a) + V ab$$

$$H_{o}(ab) = a H_{o}(b) - \frac{h^{2}}{2m} b. \bigtriangleup a - \frac{h^{2}}{m} \lor a. \lor b$$
(17)

L'équation (16) peut alors s'écrire :

$$+\frac{\hbar^2}{2m} k^2 u \overrightarrow{k} - \frac{\hbar^2}{m} i \overrightarrow{k} \cdot \nabla u \overrightarrow{k} + H_0 u \overrightarrow{k} = E \overrightarrow{k} u \overrightarrow{k}$$

En posant :

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} = \mathbf{E}_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

on a :

$$-i\frac{\hbar^{2}}{m}\vec{k}\cdot\nabla u\vec{k}+H_{0}u\vec{k}=\vec{k}\vec{k}u\vec{k}$$
(18)

En supposant k petit et en le prenant comme infiniment petit principal, on développe u $\xrightarrow{}_k$ sous la forme :

 $u \stackrel{\rightarrow}{k} = u_0 + u_1 + u_2 + \cdots$

De même on peut écrire :

où

$$\mathcal{E}_{k}^{\rightarrow} = \mathcal{E}_{0} + \mathcal{E}_{1} + \mathcal{E}_{2} + \cdots$$

où \mathcal{E}_{0} est d'ordre O en k. \mathcal{E}_{1} et \mathcal{E}_{2} sont des infiniment petits d'ordre respectivement un et deux.

L'équation (18) s'écrit alors, si l'on ne retient que les termes d'ordres zéro et un :

$$H_0 u_0 - \frac{h^2}{m} i \vec{k} \cdot \nabla u_0 + H_0 u_1 = \xi_0 u_0 + \xi_1 u_0 + \xi_0 u_1$$

En écrivant que les termes de même ordre sont égaux, on obtient :

$$H_0 u_0 = \xi_0 u_0$$

c'est à dire $\xi_{o} = E(r_{o})$

$$H_{o}u_{1} - \frac{\hbar^{2}}{m} \quad i \quad \vec{k} \cdot \nabla u_{o} = \xi_{o}u_{1} + \xi_{1}u_{o}$$
(19)

En multipliant cette seconde équation par u_o* et en intégrant sur la sphère de Wigner-Seitz, on peut montrer que :

$$\mathcal{E}_1 = -\frac{\mathbf{h}^2}{\mathbf{m}} \mathbf{i} \, \vec{\mathbf{k}}. \qquad \int \mathbf{u}_0^* \, \nabla \mathbf{u}_0 \, d\tau$$

c'est-à-dire $\mathcal{E}_1 = 0$ car u_0^* et ∇u_0 sont réels et \mathcal{E}_1 est réelle.

(19) s'écrit alors :

$$H_{o}u_{1} - \frac{h^{2}}{m} \quad i \quad \vec{k} \cdot \nabla u_{o} = E(r_{o}) u_{o}$$

- 18 -

Une solution particulière est :

$$u_{1} = -i (\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{0}$$
car : H₀ (-i $\vec{k} \cdot \vec{r} u_{0}$) = $-\frac{h^{2}\vec{k}}{m}$ (-i) ∇u_{0} + H₀ u₀

La solution générale est donc de la forme

$$u_1 = v_1 - u_0 i \vec{k} \cdot \vec{r}$$

 \mathbf{v}_1 satisfait à H v₁ = E (r₀) v₁

Nous chercherons v_1 sous la forme $v_1 = i (\vec{k} \cdot \vec{r}) v(r)$ où v satisfait à : $i \vec{k} \cdot \vec{r} H_0 v = i \vec{k} \cdot \vec{r} E (r_0) v + \frac{4r^2}{m} i \vec{k} \cdot \nabla v$ Si l'on pose $v = \frac{P}{r^2}$ on a : $-\frac{4r^2}{2m} \frac{d^2P}{dr^2} + (\frac{4r^2}{mr^2} + V) P = E (r_0) P$

P est donc une fonction de r analogue à la partie radiale d'une fonction ρ pour la valeur E (r_o) de l'énergie. Elle aura les caractéristiques suivantes :

$$W(\mathbf{r}_{0}) = 0 \tag{9}$$

ce qui conduit à la relation :

$$v(r_{0}) = u_{0}(r_{0})$$
 (21)

Les deux conditions \propto et β suffisent à déterminer P de façon unique.

b) Niveaux d'énergie

En supposant les $\forall \overrightarrow{k}$ et donc les $u \overrightarrow{k}$ normées, on peut écrire :

$$E_{\vec{k}} = \int \psi_{\vec{k}}^{*} H_{0} \quad \psi_{\vec{k}} \, dl \qquad (22)$$

$$H_{0} \quad \psi_{\vec{k}} = \left(\frac{\pi^{2}k^{2}u\vec{k}}{2m} - \frac{\pi^{2}}{m}i\vec{k} \cdot \nabla u_{\vec{k}} + H_{0}u_{\vec{k}}\right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$H_{0} \quad u_{\vec{k}} = E \quad (r_{0}) \quad u_{\vec{k}} + \frac{\pi^{2}}{m}i\vec{k} \cdot \nabla u_{0}$$

Les niveaux d'énergie seront donnés par :

$$\mathbf{E} \overrightarrow{\mathbf{k}} = \mathbf{E} (\mathbf{r}_{0}) + \frac{\frac{h^{2}k^{2}}{2m}}{2m} + \left[u_{k}^{*} \left[-\frac{h^{2}}{m} \mathbf{i} \mathbf{k} \nabla (\mathbf{w} \mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] d\mathbf{I}$$

Après réduction et intégration angulaire, on obtient :

$$E_{\vec{k}} = E(r_{0}) + \frac{4r^{2}}{2m}k^{2} + 4\eta \frac{4r^{2}}{m}k^{2} \left(\int_{0}^{r_{0}} u_{0}w r^{2}dr + \frac{1}{3}\int_{0}^{r_{0}} u_{0}r^{3}\frac{dw}{dr}dr\right)$$

On voit que E \xrightarrow{k} peut se mettre sous la forme :

$$E_{\vec{k}} = E(r_0) + \frac{{}^{\dagger}\pi^2}{2m} k^2$$
 (23)

où m* est la masse effective des électrons et où \swarrow = $\frac{m}{m*}$ est donné par :

$$\propto = 1 + 8 \pi \left(\int_{0}^{r_{0}} u_{0} w r^{2} dr + \frac{1}{3} \int_{0}^{r_{0}} u_{0} r^{3} \frac{dw}{dr} dr \right)$$
 (24)

En intégrant par parties le deuxième terme de (24), on peut écrire :

 $\alpha = 1 - \frac{8\pi}{3} \int_{0}^{r_{0}} r^{3} w \frac{du_{0}}{dr} dr$

En se rappelant que :

$$u_0 = \frac{R}{r}$$

$$w = v - u_0 = \frac{P}{r^2} - \frac{R}{r}$$

on a :

$$\mathbf{x} = 1 - \frac{8\pi}{3} \int_{0}^{r_{0}} (\mathbf{P} - \mathbf{rR}) \left(\frac{d\mathbf{R}}{d\mathbf{r}} - \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{r}}\right) d\mathbf{r}$$

Par intégration par parties et puisque $\rm u_{_O}$ est normée, on peut mettre \propto sous la forme :

$$\propto = \frac{4\pi}{3} \left[\left(r_0^3 u_0^2 (r_0) + R(r_0) P(r_0) \right) + \int_0^r \left(R \frac{dP}{dr} - \frac{PdR}{dr} + \frac{2PR}{r} \right) dr \right]$$

Des équations différentielles (14) et (20) satisfaites par R et P

$$\frac{4r^2}{2m} \frac{d^2R}{dr^2} + VR = E(r_0)R$$
 (14)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2P}{dr^2} + (V + \frac{\hbar^2}{mr^2})P = E(r_0)P$$
(20)

on tire en unités atomiques

$$\frac{d^2 P}{dr^2} - \frac{P}{dr^2} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r^2} \frac{P R}{r^2} = 0$$

c'est-à-dire :

$$\frac{d}{dr}\left(r R \frac{dP}{dr} - r P \frac{dR}{dr}\right) = R \frac{dP}{dr} - P \frac{dR}{dr} + 2 \frac{PR}{r}$$
On a donc puisque v $(r_0) = \frac{P(r_0)}{r^2} = \frac{R(r_0)}{r_0}$

- 21 -

$$\propto = \frac{4\pi}{3} r_0^3 u_0^2(r_0) \left(r_0 \frac{d}{dr_0} (\log P) - 1 \right) = \frac{4\pi}{3} r_0^2(r_0) \left(r_0 \frac{dP}{dr_0} - 1 \right)$$
(25)

L'énergie de Fermi s'écrit alors comme nous l'avons déjà indiqué

$$E_{m} = E_{k} = \frac{m^{2}}{2m} + E_{0}$$

où la moyenne est prise sur tous les états intérieurs à la surface de **F**ermi, au zéro absolu.

Pour des électrons presque libres de masse effective m*

$$E_1 = E_m = \frac{3}{10} \frac{4r^2}{m^*} k_F^2$$

où $k_{_{\rm F}}$ est le module du pseudo moment au niveau de Fermi.

Avec les notations choisies, on a en rydbergs :

$$E_{l} = E_{m} = 2,21 \quad \frac{\propto}{r_{o}^{2}} \tag{26}$$

r est le rayon exprimé en unités atomiques.

L'énergie moyenne des électrons s'écrit finalement dans notre cas :

$$E_{m} = \overrightarrow{E_{k}} = E_{o} (r_{o}) E_{l} (r_{o})$$
(27)

C'est cette énergie qui permet de déterminer le rayon d'équilibre.

Pour mettre en oeuvre la méthode de calcul exposée ci-dessus, il faut choisir un potentiel ionique qui rende compte le mieux possible du milieu ammoniacal et de la solvatation. C'øst le problème le plus délicat et en même temps le plus important de ce travail : nous allons maintenant l'aborder pour en fait l'étude systématique.

CHAPITRE II

- 23 -

CHOIX DU POTENTIEL IONIQUE

Certains auteurs ¹² ont proposé des potentiels assez évolués tenant compte du nombre de molécules de solvatation et de leurs positions. Nous n'avons pas cru devoir retenir ces potentiels pour deux raisons : d'une part, il semble difficile de faire dépendre aisément des potentiels d'un paramètre, de façon à pouvoir étudier la structure électronique des solutions sodium-ammoniac dans une gamme étendue de concentration ; d'autre part, ces potentiels sont complexes et présentent plusieurs extrêma ou plusieurs points anguleux. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que la densité d'états électronique diffère notablement d'une densité d'états d'électrons presque libres. La méthode de Wigner-Seitz serait alors peu intéressante pour étudier de tels systèmes. Il nous fallait donc adopter des hypothèses beaucoup plus simples.

1. Hypothèses fondamentales. Influence du potentiel.

A l'exemple des études d'électrons solvatés dans les solutions diluées ¹³, nous avons admis que même pour les solutions saturées où il n'y a plus que 6 molécules d'ammoniac en moyenne par atome de sodium, on pouvait traiter l'ammoniac comme un milieu continu.

Le rôle de ce milieu est d'écranter le potentiel ionique. Adoptant la "constante diélectrique" \mathcal{K} du milieu comme p**a**ramètre, nous avons admis que pour les grandes valeurs de r (distance de l'électron au noyau), le potentiel V pourrait alors s'écrire, en rydbergs :

$$V = -2/\chi r$$

(28)

Dans cette relation, ainsi que dans toutes celles qui suivront, r est exprimé en unités atomiques.

Au voisinage du noyau, le potentiel doit rester égal à celui de l'ion libre afin de ne pas perturber les états électroniques internes de l'ion.

Enfin, les conditions de continuité du potentiel ionique et de son gradient permettront de définir complètement le potentiel dans la région de transition.

Considérons alors deux cas extrêmes, pour nous convaincre de l'influence du potentiel et de la nécessité d'une étude systématique. qui sera, faite dans les paragraphes suivants.

A) Le premier potentiel extrême considéré diffère simplement du potentiel de Prokofjew³³ utilisé par Wigner et Seitz par l'introduction de la constante diélectrique κ dans la branche asymptotique de ce potentiel.

A la limite où χ = 1, ce choix nous a donc permis de tester notre méthode de calcul.

Plus précisément, jusqu'à une distance de 1,55 unités atomiques, le potentiel est celui de l'ion non modifié. A une distance r du noyau supérieure à 6,74 unités atomiques, le potentiel a la forme écrantée (28).

Enfin, dans la région intermédiaire, le potentiel est mis sous la forme

(29) $V = a_0 + a_1 / r + a_2 / r^2$ pour 1,55 $\leq r \leq 3,30$ unit. atom. (30) $V = a'_0 + a'_1 / r + a'_2 / r^2$ pour 3,30 $\leq r \leq 6,74$ unit. atom.

Les coefficients a_0 , a_1 , a_2 , a'_0 , a'_1 , a'_2 sont calculés à partir des conditions de continuité du potentiel et de son gradient.

On trouvera dans l'appendice II les valeurs numériques et les graphiques correspondants.

Le tableau 1 indique les résultats obtenus : énergie de bas de bande E_0 , rayon d'équilibre correspondant r_0 , énergie de Fermi E_m et rayon d'équilibre correspondant r_F .

TABLEAU 1

Structure électronique obtenue avec le potentiel initial.

K	- E _o en rydbergs	r _o en unités atomiques	- E _m en rydbergs	r _F en unités atomiques
1	0,665	3,03	0,46	4,02
2	0,580	2,80	0,33	3,62
3	0,555	2,77	0,29	3,43
4	0,545	2,76	0,27	3,39
6	0,540	2,75	0,26	3,38
8	0,535	2,75	0,24	3,37

Pour $\chi = 1$, on retrouve les résultats de Bardeen¹¹ et la méthode de calcul se trouve ainsi vérifiée. Par contre, pour $\chi \neq 1$, les résultats obtenus sont aberrants et inacceptables : en effet, le rayon qui rend l'énergie moyenne des électrons minimum décroît très légèrement lorsque la"constante diélectrique" χ croît, tandis que E_o , E_m et r_o demeurent inchangés dès que χ dépasse la valeur 3.

B) Le deuxième potentiel que nous considèrerons se situe à l'extrême opposé : on suppose que l'ion Na⁺ est assimilable à un ion H⁺ placé dans un milieu de constante diélectrique X. L'équation de Schrödinger s'écrit dans ce cas :

$$\frac{p^2}{2m} \frac{\psi_k}{k} - \frac{1}{\chi_r} \frac{\psi_k}{k} = E_k \frac{\psi_k}{k}$$
(32)

un changement de variable

$$\vec{e} = \vec{r} / K$$
 (33)

$$E_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} / \chi^2$$
(34)

permet de se ramener à l'équation de Schrödinger de l'hydrogène métallique :

$$\frac{p}{m} \quad \forall \quad \vec{k} \quad (\vec{e}) = \frac{1}{e} \quad \forall \quad \vec{k} \quad (\vec{e}) = \epsilon \quad \vec{k} \quad \forall \quad \vec{k} \quad (\vec{e}) \quad (35)$$

Cette équation a été étudiée par Huntington et Wigner¹⁴ qui ont montré que le minimum de l'énergie moyenne des électrons était alors obtenu pour un rayon de la sphère de Wigner-Seitz \mathbf{r}_{F} de l'ordre de 1,5 unités atomiques.

On voit donc que dans le cas d'un potentiel hydrogénoïde, on obtiendrait un rayon r_F de la sphère de Wigner-Seitz rigoureusement proportionnel à \times . Ce cas est évidemment très éloigné de celui qui nous intéresse, il a cependant l'avantage de montrer de façon très simple que le potentiel peut influer beaucoup sur la nature même des résultats trouvés.

Le problème essentiel qui se pose à nous maintenant est donc celui de parametriser convenablement le potentiel de l'ion alcalin solvaté. Le choix de la région où l'influence du noyau alcalin sera prépondérante et de la région où l'effet d'écran du milieu ammoniacal sera important, semble modifier profondément la structure électronique résultante. Il importe donc de ne pas effectuer ce choix de façon purement arbitraire mais d'essayer de préciser d'après les résultats obtenus avec un certain nombre de potentiels d'essai, la nature exacte des changements qui apparaissent quand on passe d'un potentiel à un autre et de préciser le ou les potentiels qui semblent le mieux correspondre aux données de notre problème. C'est ce que nous allons essayer de faire maintenant.

2. Paramètrisation du potentiel

Comme nous l'avons déjà indiqué, nos potentiels sont caractérisés par les trois régions qu'ils définissent dans l'espace : celle où l'effet important est l'attraction par le noyau, la seconde où l'effet d'écran du diélectrique est important, enfin, la région intermédiaire. Les potentiels étant à symétrie sphérique, il semble légitime de se fixer deux rayons R_1 et R_2 définis de la façon suivante :

A l'intérieur d'une sphère de rayon R₁ le potentiel auquel sera soumis l'électron sera le potentiel de l'ion libre.

A l'extérieur d'une sphère de rayon R₂ le potentiel V sera écranté par l'ammoniac et pourra s'écrire en rydbergs

$$V = -2/kr$$
(36)

où X est la "constante diélectrique" et r la distance au noyau en unités atomiques.

Dans la région intermédiaire, on écrira le potentiel sous la forme :

$$V = a_0 + a_1/r + a_2/r^2 + a_3/r^3$$
(37)

Les coefficients a_o, a₁, a₂, a₃ sont déterminés par les conditions de continuité du potentiel et de son gradient aux points de raccordement.
Il reste à définir les valeurs de R_1 , R_2 et \times que nous allons utiliser.Le rayon de la sphère d'influence du noyau R semble devoir être limité par deux conditions : il faut tout d'abord que le potentiel agissant sur les couches électroniques internes de l'alcalin ne soit pas modifié. Le rayon moyen de la couche 2s du sodium étant de l'ordre de 0,75 unités atomiques ^{*} cela nous impose une valeur minimum de R_1 de 0,80 unité atomique.

De plus, l'essai que nous avons effectué avec $R_1 = 1,55$ unités atomiques, valeur voisine du rayon de l'ion Na⁺ a montré que l'influence du milieu ammoniacal est alors manifestement trop faible. Nous avons donc adopté les valeurs suivantes de R_1 : 0,809 - 1,009 - 1,209 unités atomiques.

Les limites pour R_2 sont plus délicates à préciser : cependant, R_1 et R_2 ne peuvent être choisis trop voisins, sans introduire une discontinuité dans le potentiel, et une perte de précision très importante dans le calcul du potentiel dans la région intermédiaire. De plus, le choix de valeurs de R_2 trop élevées conduit à un comportement métallique où le diélectrique n'a aucune influence, comme le montre le calcul que nous avons effectué avec $R_1 = 1,000$ et $R_2 = 6,740$ (en unités atomiques).

Pour chacune des valeurs de R_1 indiquées plus haut, nous avons adopté les valeurs suivantes de R_2 en unités atomiques : 1,500 - 2,000 - 2,500 - 3,000.

Enfin, nous nous sommes limités à des valeurs de la constante diélectrique χ comprises entre 2 et 5. En effet, comme nous le verrons $\chi = 5$ correspond généralement à ces concentrations pour lesquelles il n'est pas raisonnable de traiter les solutions sodiumammoniac par la méthode de Wigner-Seitz. $\chi = 2$ correspond au con-

* Ce rayon peut être calculé par les règles de Slater par exemple.

traire à une concentration en atomes alcalins toujours plus élevée que celle des solutions saturées.

On trouvera dans l'appendice II les coefficients a_o, a₁, a₂, a₃ des potentiels dans la région intermédiaire et les représentations graphiques de quelques potentiels.

Il nous reste maintenant à envisager les principales propriétés de la structure électronique obtenues avec chacun de ces potentiels : rayon d'équilibre de la sphère de Wigner-Seitz, densité électronique sur le noyau alcalin, masse effective des électrons.

3. Rayon d'équilibre de la sphère de Wigner-Seitz. Concentration en ions . alcalins du système.

Etudions d'abord le rayon r_F de la sphère de Wigner-Seitz qui rend l'énergie électronique moyenne par atome minimum et la concentration correspondante des **i**ons alcalins c.

Le tableau 2 et les figures (6), (7), (8) montrent pour les différentes combinaisans de R_1 et R_2 définies précédemment, les variations de r_F en \hat{A} en fonction de la constante diélectrique χ .

TABLEAU 2

Rayon d'équilibre de la sphère de Wigner-Seitz en À pour les différents potentiels et les différentes constantes diélectriques \mathcal{K} . \underline{R}_1 et \underline{R}_2 en unités atomiques.

R ₁	R ₂ K	2	3	4	5
1.209	1,500 2,000 2,500 3,000 1,500 2,000	3,11 3,05 2,91 2,76 3,12 3,06	3,99 3,88 3,69 3,45 4,00 3,95	4,95 4,77 4,47 4,18 4,97 4,87 4,87	5,79 5,67 5,34 4,91 5,82 5,66
1.000 0.809	2,500 3,000 6,740 1,500 2,000 2,500 3,000	2,95 2,83 2,16 3,14 3,05 2,93 2,75	3,77 3,57 2,20 4,02 3,93 3,77 3,49	4,59 4,35 2,25 4,91 4,84 4,66 4,29	5,52 5,16 5,91 5,78 5,48 5,04

- 29 -







Notons que r_F est approximativement la demi-distance entre deux atomes Na voisins. Connaissant le rayon r_F , on peut calculer le volume atomique c'est-à-dire le volume de la sphère de Wigner-Seitz et donc la concentration en ions alcalins.

Le tableau 3 et les figures (9), (10) et (11) montrent les variations de c en fonction de χ et permettent d'associer plus aisément concentration et constante diélectrique. La concentration des solutions de sodium saturées est de 5 Atomes-gramme par litre. La concentration minimum des solutions sodium ammoniac à comportement métallique est 3 Atomes-gramme par litre environ.

TABLEAU 3

Concentration des ions Na en Atomes-gramme/litre en fonction de la constante diélectrique pour les divers potentiels.

R ₁	R ₂ X	2	3	4	5
1,209	1,500	13,13	6,26	3,27	2,05
	2,000	13,90	6,76	3,65	2,18
	2,500	16,10	7,91	4,45	2,61
	3,000	18,85	9,70	5,43	3,34
1,009	1,500	13,06	6,21	3,23	2,01
	2,000	13,81	6,47	3,44	2,18
	2,500	15,41	7,41	4,11	2,36
	3,000	17,52	8,73	4,81	2,89
1,000	6,740	34,7	32,9	31,0	
0,809	1,500	12,87	6,10	3,34	1,93
	2,000	13,94	6,55	3,49	2,05
	2,500	15,75	7,40	3,93	2,41
	3,000	19,14	9,26	5,04	3,09

- 33 -



Influence du choix du potentiel sur la concentration c FIGURE 9

$$c = \mathbf{f}(\chi) \qquad \chi \text{ Constante diélectrique } R_{1} = 1,209$$

$$oR_{2} = 1,500 \qquad \Delta R_{2} = 2,500$$

$$xR_{2} = 2,000 \qquad +R_{2} = 3,000$$





oR2 = 1,500 $\Delta R_2 = 2,500$ xR2 = 2,000 $+R_2^2 = 3,000$

BUS



BUS

On constate que pour presque tous les potentiels essayés, le rayon r_F croît linéairement avec la constante diélectrique χ . D'autre part, les valeurs de r_F correspondant à des commentations comprises entre 3 atomes-gramme par litre et 5 atomes-gramme par litre sont relatives à des valeurs de la constante diélectrique comprise entre 4,5 et 3, ce qui est assez raisonnable. Le rôle de R_1 et R_2 est seulement de modifier un peu la pente ou l'ordonnée à l'origine de ces droites. Notons cependant que le potentiel pour lequel les rayons limites de l'influence d'un noyau et du diélectrique seraient 1,000 et 6,740 unités atomiques donne des résultats aberrants bien que la variation de r_F en fonction de χ soit linéaire pour les faibles valeurs de χ , elle ne l'est plus ensuite, et surtout les valeurs obtenues par r_F et c sont inacceptables.

Le rôle du rayon R_2 à partir duquel l'effet de l'ammoniac se fait nettement sentir apparaît clairement pour R_1 fixe la pente des droites $r_F(X)$ décroît lorsque R_2 croît. Par contre, l'influence du paramètre R_1 est beaucoup plus faible, elle est aussi plus confuse. Tout ce que l'on peut dire, semble-t-il, c'est que l'on observe une croissance de la pente des droites $r_F(X)$ lorsque R_1 décroît.

4. La densité électronique sur le noyau alcalin.

Cette quantité présente un double intérêt. Elle permet de mettre en évidence la localisation de l'électron et elle peut, comme nous le verrons plus loin, être déterminée expérimentalement à partir du déplacement de Knight sans qu'il faille faire appel à des hypothèses intermédiaires plus ou moins vérifiables.

Nous indiquerons successivement la méthode de calcul, puis les résultats obtenus.

- 37 -

A. Méthode de Calcul de f.

Dans un état normalisé $\psi \overrightarrow{k}$ (\overrightarrow{r}) de vecteur d'onde \overrightarrow{k} , cette densité $e \overrightarrow{k}$ s'écrit :

où \overrightarrow{R}_{Na} est le rayon vecteur d'un noyau de sodium. Dans toute la suite, nous choisirons $\overrightarrow{R}_{Na} = 0$.

Dans notre cas, $\psi \overrightarrow{k}$ s'écrit sous la forme (39) $\psi \overrightarrow{k}$ (\overrightarrow{r}) = A exp (i \overrightarrow{k} . \overrightarrow{r}) $\left(\frac{R}{r} - i \overrightarrow{k}$. \overrightarrow{r} ($\frac{R}{r} - \frac{P}{r^2}$) $\right)$ (39)

où A est la constante de normalisation ; le terme i $\vec{k} \cdot \vec{r} \left(\frac{R}{r} - \frac{P}{r}\right)$

est toujours très petit en valeur absolue par rapport à $\frac{R}{r}$ car il constitue le premier terme d'un développement en série de puissances de k. De plus, on a par définition :

$$\lim_{r \to 0} \frac{R}{r} = 1 \tag{40}$$

et l'on sait que $\frac{R}{r} - \frac{P}{r^2}$ tend vers une limite finie si r devient très faible.

On a alors :

$$\begin{array}{c}
\left| \begin{array}{c} \psi_{\vec{k}} \left(0 \right) \right| = A \frac{R}{r} = A \\
\left| \begin{array}{c} \psi_{\vec{k}} \right| & \left| \begin{array}{c} \psi_{\vec{k}} \left(0 \right) \right| \\
\left| \begin{array}{c} 2 \\
 \end{array} \right| = \left| A \right|^{2} \\
\end{array}$$
(41)

Il suffit donc de calculer la constante de normalisation pour connaître \mathfrak{P}

Puisque

$$\frac{R}{r} \gg \vec{k} \cdot \vec{r} \left(\frac{P}{r^2} - \frac{R}{r} \right)$$

on peut écrire l'intégrale de normalisation sous la forme

$$\left| \left| \frac{\Psi}{K} \right|^{2} dT = \left| \frac{P}{K} \right| \left| e^{i \vec{K} \cdot \vec{r}} \left(\frac{R}{r} + \left(\vec{E} \cdot \vec{k} \right) \right) \right|^{2} dT = \left| \frac{R}{k} \right| \left| \frac{R^{2}}{r^{2}} \right| dT$$

en désignant par d T l'élément de volume et par \vec{E} le terme
 $\vec{r} \left(\frac{P}{r^{2}} - \frac{R}{r} \right)$.

Pour un état à un électron, l'intégration devrait être effectuée sur tout le cristal. Cependant dans notre cas tous les électrons pourront se trouver dans l'état caractérisé par le vecteur d'onde k. Si le cristal est formé de N mailles, et contient donc N électrons la densité électronique pour la bande de conduction serait N fois plus élevée qu'elle ne le serait pour un état a un électron. Il est équivalent de dire que puisque dans la méthode de Wigner-Seitz, chaque sphère de rayon r_F contient en moyenne un électron, la densité correspondante pourra être calculée en normalisant la fonction d'onde dans une sphère de Wigner-Seitz. La densité électronique dans l'état k est donc donnée par :

$$e_{\overline{k}} \int_{\Sigma} \frac{R^2}{r^2} d\tau = 4 \pi e_{\overline{k}} \quad o^{F_{\overline{F}}} R^2 dr = 1 \quad (42)$$

où ∑ désigne une sphère de Wigner-Seitz. Dans notre cas cette densité est indépendante du vecteur d'onde k.

B) Résultats. Discussion

Le tableau (4) et les figures (12) (13) (14) montrent les variations de C en fonction de la concentration pour les divers potentiels étudiés. Pour des valeurs de R_2 faibles, cette densité est proportionnelle à la concentration c ; une diminution de R_1 ou de R_2 entraîne simplement une diminution du rapport de proportionnalité ρ/c .

Si R_2 devient égal à 2,500 unités atomiques, la variation de ρ en fonction de c reste linéaire avec la concentration tant que R_1 est faible, mais l'ordonnée à l'origine de la droite n'est plus nulle (figures 13 et 14).

Enfin, si R_2 devient supérieur à 2,500 ou si R_1 est assez grand, on observe des écarts notables entre la courbe ℓ (c) et une droite, en particulier aux fortes concentrations (figure 12). Enfin, dans le cas où R_1 vaut 1,000 unité atomique et R_2 , 6,740 unités atomiques, on observe une densité ρ très élevée variant peu avec la concentration. (cf. tableau 4). TABLEAU 4

Densité du noyau de sodium f en fonction de la concentration c pour les divers potentiels

c **e**n atomes-Gramme/litre e en 10²² électrons/cm³

R₁ et R₂ en rayons de Bohr

Pour $R_2 = 6,740$ $R_1 = 1,000$

R ₁ R ₂	1,	209	1,00	9	0,80	9
	с	e	с	9	с	e
	13,13	127	13,06	117	12,87	110
1,500	6,26	58,5	6,21	52,0	6,10	48,3
	3,27	31,0	3,23	27,2	3,34	26,0
	2,05	19,5	2,01	16,8	1,93	15,3
	13,90	168	13,81	152	13,95	148
2,000	6,76	83,7	6,47	70,9	6,55	67,5
	3,65	47,3	3,44	38,8	3,49	36,4
	2,18	29,6	2,18	24,8	2,05	22,0
	16,10	224	15,41	199	15,75	209
2,500	7,91	122	7,42	101	7,40	102
	4,45	74,7	4,11	59,3	3,93	57,0
	2,61	48,0	2,36	36,7	2,41	36,3
	18,85	284	17,52	250	19,14	297
3,000	9,70	172	8,73	139	9,26	159
	5,43	111	4,81	85,6	5,04	96,0
	3,34	77,4	2,89	56,7	3,09	63,7
			34,7	527		n mar anno - Mar Mill Shiri - Na - Mar an
			32,9	514	3	Contract of Contra
6,740			31,0	495		
			30,1	487		

- 41 -







Ce résultat peut être compris de la façon suivante : si le potentiel auquel est soumis l'électron diffère peu du potentiel de l'ion isolé ou s'il n'en diffère que loin du noyau, c'est-à-dire si R_1 et R_2 sont grands ou si K est faible, la densité électronique varie peu par rapport à celle de l'état métallique, la seule différence venant de ce que la fonction d'onde est un peu plus étalée, d'où le résultat obtenu pour le cas où $R_1 = 1,000$ et $R_2 = 6,740$.

Au contraire, si le potentiel devient beaucoup moins attraetif, dès le voisinage du noyau, la fonction d'onde électronique sera très élalée et l'électron sera très longtemps loin du noyau; la densité électronique variera peu avec χ loin du noyau et le terme qu'elle introduit sera prépondérant dans l'intégrale de normalisation : donc ϱ sera proportionnelle à c. C'est ce que l'on obtient dans le cas où R_1 et R_2 sont faibles. L'écart de la courbe ϱ (c) par rapport à la droite où même le fait que ϱ (o) ne soit pas nul indiqueraient que l'on se trouve dans une région de transition.

5. Masse effective

La dernière propriété que nous étudierons sera la masse effective des électrons dont la méthode de calcul a été exposée, au chapître I. Le tableau 5 donne pour X et les divers potentiels les valeurs du rapport de la masse effective m* de l'électron dans le cristal, à la masse de l'électron libre m.

On constate que $\frac{m^*}{m}$ est toujours très voisin de l'unité. La variation de ce rapport semble assez voisine de celle du rayon d'équilibre de la sphère de Wigner-Seitz. Ce résultat signifie que l'électron est presque libre dans toute la région où le diélectrique joue un rôle important et cette région est d'autant plus large que r_F est grand et que le potentiel est fortement écranté par le diélectrique.

- 45 -

TABLEAU 5

Rapport de la masse effective de l'électron en solution Na-NH_z à la masse de l'électron libre

R ₁	R ₂ K	2	3	4	5
1.209 1,209 1,209 1,209 1,009 1,009 1,009 1,009	1,500 2,000 2,500 3,000 1,500 2,000 2,500 3,000	0,9895 0,9861 0,9816 0,9771 0,9903 0,9871 0,9883 0,9796	0,9976 0,9960 0,9944 0,9929 0,9980 0,9968 0,9951 0,9938	1,0018 1,0011 1,0007 1,0023 1,0020 1,0016 1,0007 1,0016	1,0039 1,0046 1,0056 1,0082 1,0041 1,0038 1,0053 1,0067
1,009 1,000 0,809 0,809 0,809 0,809	6,740 1,500 2,000 2,500 3,000	0,9798 0,954 0,9914 0,9884 0,9840 0,9784	0,9990 0,955 0,9985 0,9972 0,9958 0,9943	1,0010 0,959 1,0018 1,0015 1,0017 1,0024	1,0046 1,0046 1,0050 1,00 7 0

 $(R_1 \text{ et } R_2 \text{ en unités atomiques})$

BUS

- 46 -

Conclusion

Trois propriétés ont été étudiées pour un certain nombre de potentiels d'essai : la concentration en ions alcalins, la densité électronique sur le noyau alcalin et la masse effective des électrons. Les résultats obtenus donnent lieu aux remarques suivantes. Sauf dans le cas de la masse effective, ces propriétés sont assez fortement modifiées lorsque l'on passe d'un potentiel très fortement écranté à un potentiel où l'influence de milieu ammoniacal ne s'exerce qu'au delà du rayon ionique da Sodium. Dans ce dernier cas, le comportement s'approche beaucoup trop de celui observé pour le sodium métallique pour que de tels potentiels puissent être retenus. Parmi ceux qui restent, il semble difficile d'adopter ceux pour lesquels les couches électroniques internes de l'ion sont susceptibles d'être perturbées. Les deux potentiels qui semblent donc valables correspondent aux valeurs suivantes pour les paramètres R_1 et R_2

> soit $R_1 = 1,009$ et $R_2 = 1,500$ soit $R_1 = 1,009$ et $R_2 = 2,000$

En fait, pour étudier certaines propriétés expérimentales des solutions Na-NH₃ concentrées, il nous a semblé préférable d'utiliser uniquement le deuxième potentiel mentionné ci-dessus : ce potentiel est représenté sur la figure (15) pour $\chi = 3,5$, qui correspond à la saturation.



CHAPITRE III

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES SOLUTIONS

Na NH3 CONCENTREES

Est-il possible que ce modèle simple d'ions alcalins noyés dans un milieu diélectrique rende compte des propriétés physiques des solutions Na-NH_z concentrées ?

Nous allons essayer de répondre à cette question en analysant successivement le déplacement de Knight du noyau alcalin, la compressibilité adiabatique, la conductivité électrique et la masse effective des électrons.

1. Densité électronique sur le moyau alcalin. Déplacement de Knight.

La première **pro**priété que nous allons envisager sera la densité électronique sur le noyau alcalin. Comme nous l'avons déjà signalé au chapître II, cette propriété permet une vérification directe de la localisation de l'électron et donc de la structure de bande. Nous procèderons à cette étude en deux étapes. Tout d'abord, nous rappellerons comment et moyennant quelles hypothèses, cette quantité peut être déduite du déplacement de Knight, puis nous indiquerons les résultats que nous avons obtenus ; nous les comparerons avec les valeurs expérimentales et avec celles qui seraient obtenus p**ou**r un gaz d'électrons parfaitement libres.

A) Détermination expérimentale de P

L'étude de la résonance magnétique nucléaire, à fréquence fixe et champ magnétique variable d'un noyau donné, montre que le champ magnétique H à la résonance est légèrement plus faible dans le métal que **d**ans un composé ionique¹⁵ : c'est ce que l'on appelle le déplacement de Knight. Ce déplacement est lié à la polarisation magnétique des électrons non appariés dont la densité sur le noyau est élevée dans le métal et faible dans le composé ionique.

Si l'on désigne par H_o le champ magnétique de résonance en milieu ionique et A H la différence des champs magnétiques de résonance en milieu métallique et en milieu ionique, on peut montrer que :

$$\frac{\Delta H}{H_{o}} = -\frac{8\pi}{3} \chi_{p} \left| \Psi_{F}(0) \right|^{2}$$
(43)

où χ p est la susceptibilité paramagnétique électronique par atome et $|\psi_F(0)|^2$ la moyenne sur les états électroniques non appariés situés au voisinage du niveau de Fermi, de la densité électronique sur le noyau métallique.

La seule susceptibilité mesurée actuellement est la susceptibilité globale des solutions métal-ammoniac. Cependant, en admettant que ces solutions obéissent à la loi de Wiedeman, c'est-à-dire en supposant que les susceptibilités de l'ammoniac et des électrons du sodium s'ajoutent proportionnellement aux nombres de chacun de ces constituants, Suchannek, Naiditch et Klejnot¹⁶ ont pu calculer la susceptibilité électronique χ_e . En l'absence de données plus précises issues de la résonance électronique par exemple, on admet que la susceptibilité ainsi calculée est égale à χ_p , c'est-à-dire que les termes diamagnétiques intervenant dans χ_e sont négligeables.

B) Résultats. Discussion.

La mesure du déplacement de Knight $\frac{\Delta H}{H}$ permet alors de déterminer la densité électronique moyenne $\mathcal{C} = |\overline{\psi_F(0)}|^2$. Les mesures pour les solutions de sodium dans l'ammoniac ont été effectuées par Duval, Rigny et Lepoutre¹⁷ : elles sont représentées sur la figure 16. Le calcul que nous avons effectué au chapître précédent nous a montré que la densité électronique sur le noyau alcalin était indépendante du vecteur d'onde \vec{k} . La valeur que nous <u>avons</u> trouvée peut donc être directement comparée aux mesures de $|\Psi_F(0)|^2$. Cette comparaison est faite sur la figure 16 qui montre en fonction de c la loi de variation linéaire de ℓ , théorique et expérimentale.

Le tableau 6 mentionne en outre la valeur de ce que l'on obtiendrait en considérant un gaz d'électrons libres. Dans ce cas, la densité de serait uniforme et s'écrirait en fonction de la concentration c des solutions exprimée en atomes-gramme par litre, par la relation :

$$\rho_{e} = 6,02 \times 10^{-2} \times c$$
 (44)

où ρ_e est exprimée en 10²²/cm³. ρ_e est tellement faible qu'il ne peut être représenté graphiquement.

TABLEAU 6

Densité électronique calculée en $10^{22}/cm^3$ en fonction de la concentration c en atomes-gramme par litre

С	🤆 (notre modèle)	$ ho_{e}$ (électrons libres)
13,6	151	0,81
6,41	70,9	0,39
3,44	38,8	0,22
2,19	24,8	0,13

L'examen de la figure 16 montre que les valeurs de ℓ calculées dans notre modèle sont bien proportionnelles à la concentration c.



Du point de vue quantitatif, les résultats que nous avons pour la densité électronique sur le sodium sont en accord raisonnablement satisfaisant avec les valeurs trouvées expérimentalement si l'on tient compte de la simplicité de nos hypothèses : la valeur du rapport ℓ/c que nous avons calculée n'est que trois fois trop grande tandis qu'un calcul effectué en supposant les électrons parfaitement libres donne une valeur 60 fois trop faible.

La valeur de la densité électronique e_N sur le noyau d'azote a été également mesurée¹⁷ : à saturation, elle est de l'ordre de 750 x 10^{22} /cm³. Cette valeur très élevée, comparable à celle observée pour les métaux suggère que notre résultat serait sans doute amélioré si nous avions orthogonalisé notre fonction d'onde non seulement aux états internes de l'ion sodium - c'est en effet à cela que conduit la résolution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel de l'ion solvaté - mais également aux états de l'ammoniac. L'électron serait alors fortement attiré par le noyau d'azote ; la densité électronique en ce point deviendrait très élevée au lieu d'être du même ordre de grandeur que celle que l'on obtiendrait avec des électrons totalement libres. La densité des électrons sur le noyau alcalin diminuerait alors nécessairement.

La validité de la méthode de Wigner-Seitz pour étudier un tel problème est cependant extrêmement douteuse. Retenons surtout que notre calcul semble apporter un argument de plus en faveur des hypothèses de Duval et al¹⁷ qui suggéraient que la structure électronique des solutions Na-NH₃ pourrait être étudiée de façon satisfaisante par une méthode d'ondes planes orthogonalisées.

2. Compressibilité adiabatique

Cette propriété a retenu notre attention car elle peut être aisément calculée à partir des résultats obtenus par la méthode de Wigner-Seitz. Elle permet en outre d'atteindre, d'une certaine manière, la structure des solutions Na-NH_z. Nous rappellerons sommairement la définition et les méthodes de détermination de cette grandeur physique, puis nous indiquerons nos résultats ; nous les comparerons ensuite aux valeurs expérimentales et aux valeurs obtenues par Schroeder et Thompson.

A) Définition. Détermination

La compressibilité adiabatique $\beta_{e_{\rm c}}$ d'un corps est définie par la relation :

$$\beta_{a} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S}$$

Dans notre cas, nous connaissans l'énergie moyenne par atome du cristal E en fonction du rayon de la sphère de Wigner-Seitz. Celui-ci est relié au volume atomique V par :

$$V_{a} = \frac{4\pi}{3} r_{F}^{3}$$

On a donc :

$$O = \frac{\partial^{E} m}{\partial^{V} a} = \frac{\partial^{E} m}{\partial r_{F}} \times \frac{d^{r} F}{d^{v} a}$$

d'où

$$\left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{V}}\right)_{\mathrm{S}} = \frac{\partial^{2\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}}{\partial \mathbf{r}^{2}_{\mathrm{F}}} \left(\frac{d\mathbf{r}_{\mathrm{F}}}{d\mathbf{V}_{\mathrm{a}}}\right)^{2} + \frac{\partial^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}}{\partial \mathbf{r}_{\mathrm{F}}} \frac{d^{2}\mathbf{r}_{\mathrm{F}}}{d\mathbf{V}^{2}}$$

Le rayon $r_{\rm F}$ est toujours tel que ${\rm E}_{\rm m}$ soit minimum c'est-à-dire que l'on a :

$$\frac{\partial^{E} m}{\partial^{r} F} = 0$$

B peut donc s'écrire :

$$\beta_{a} = \frac{12\pi r_{F}}{\frac{\partial^{2} E_{m}}{\partial r_{F}^{2}}}$$

 β_a peut donc être déduite de la courbure de ${\rm E_m}({\rm r_F})$ au voisinage du minimum.

Expérimentalement, β_a peut être déduite de la vitesse du son V_s par la relation

$$B_{a} = \frac{1}{d V_{s}^{2}}$$

où d'est la masse spécifique.

B) Résultats. Discussion.

Les mesures de compressibilité adiabatique des solutions Na-NH $_3$ ont été faites par Mayburry et Coulter 18 .

La valeur de β_a trouvée par ces auteurs, à saturation, est:

$$\beta_a = 95 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

Pour la même concentration, la valeur que nous avons calculée est :

 $\beta_a = 137 \text{ x } 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$

On voit que l'accord entre les meux résultats est satisfaisant. Cependant, contrairement à ce qui est observé expérimentalement, la compressibilité que nous avons calculée de cette manière croît lorsque la concentration diminue. On pouvait s'attendre à ce résultat car dans notre modèle, la concentration des atomes, c'est-à-dire en fait celle des ions alcalins, décroît lorsque c décroît et le milieu devient de plus en plus facilement compressible. En d'autres termes, le rôle de l'ammoniac dans notre calcul est presque complètement négligé.

Expérimentalement, β_a décroît lorsque c décroît. Ce résultat semble **s**'accorder aux mesures expérimentales de masse spécifique des solutions¹⁹; cette masse décroît lorsque la concentration croît alors que le sodium est plus lourd que l'ammoniac, mais en fait, le milieu devient moins dense et donc d'autant plus compressible lorsque la concentration croît.

Il n'est évidemment pas question dans un travail aussi limité que le nôtre de traiter plus à fond le problème de la compressibilité à partir de la structure même des nuages électroniques d'ions alcalins ou de molécules d'ammoniac. Pour faire cette étude et prévoir les variations de β_a avec la concentration, il faudrait avoir résolu plus complètement le problème de la structure électronique en tenant compte de toutes les molécules d'ammoniac.

A notre connaissance, il n'y a pas encore d'interprétation satisfaisante, en termes de structure électronique, de la variation de la compressibilité avec la concentration dans les solutions Na-NH₃ concentrées. Signalons cependant une étude phénoménologique de la compressibilité isothermique $\beta_{\rm T}$ due à Schroeder et Thompson²⁰. Ces auteurs ont supposé que ces solutions pouvaient être considérées comme un mélange de molécules d'ammoniac et d'ions solvatés et ils ont traité chaoune de ces espèces comme des sphères dures de rayons respectifs $R_{\rm A}$ et $R_{\rm B}$. La théorie élaborée par Langreth et Ascroft²¹ dans ce cas montre que $\beta_{\rm T}$ peut s'exprimer en fonction du rapport $R_{\rm A}/R_{\rm B}$, du facteur de remplissage γ et de la fraction molaire x' des ions solvatés.

Déterminant R_A et R_B à partir de la valeur de β_T pour l'ammoniac pur et pour les solutions saturées considérées comme ne contenant que des ions solvatés, ils calculent β_T à partir des données expérimentales de masse spécifique. Les valeurs de β_T trouvées sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales de

 β_a compressibilité adiabatique, tant que la fraction molaire des atomes alcalins reste supérieure à 8%. En dessous de cette valeur, l'écart qui doit exister entre la compressibilité adiabatique et la compressibilité isothermique ne permet pas une comparaison valable.

3. Conductivité électrique.

La conductivité électrique σ reste la propriété électronique la plus marquante des solutions métal-ammoniac. C'est aussi avec la masse spécifique celle qui, jusqu'à présent, a été la plus étudiée. C'est pourquoi il nous semble intéressant de voir comment notre structure de bande pouvait en rendre compte.

A) Principe du calcul

La méthode que nous avons adoptée est une méthode qui a été utilisée surtout pour les solides. Elles consiste à diffuser les électrons par des phonons. Si le spectre de phonons obéit à une distribution de Debye on obtient alors la relation de Bloch Gruneisen²²

$$\rho_{\rm ph} = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi}{4} \frac{\pi}{e^2} \frac{1}{\rm k} \frac{k_{\rm p}^6}{k_{\rm F}^6 \sigma_{\rm F}^2} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{k_{\rm F}}}\right)^2 \left(\frac{\pi}{\Theta}\right)^5 \int \frac{e^{\gamma}\pi}{e^{3/2}} \frac{z^5 dz}{e^{(3-1)(1-3)}} (45)$$

Cph est la résistivité électrique

- M est la masse des diffuseurs
- N, leur nombre
- θ , la température de Debye

 ${\bf k}_{\rm F}$ et ${\bf k}_{\rm D}$ les nombres d'ondes de Fermi et de Debye

v_F la vitesse des électrons au niveau de Fermi

- n la densité électronique
- $\mathcal{N}(\mathbf{E}_{\mathrm{F}})$ la densité d'états au niveau de Fermi \mathbf{E}_{F}
 - T, la température

Pour T = 240° K et $\bigcirc \simeq$ 100° K cette expression peut se simplifier :

$$\mathcal{C}_{\text{ph}} = \frac{1}{\sigma} \simeq \frac{3\pi}{4} \frac{\text{h}}{e^2} \frac{\text{k}_{\text{o}}}{\text{MN}} \frac{\text{k}_{\text{o}}}{\text{k} \Theta \text{k}_{\text{F}}^4 \text{v}_{\text{F}}^2} \left(\frac{\eta}{\mathcal{M}(\text{E}_{\text{F}})}\right)^2 \frac{\text{T}}{\text{L}_{\text{o}}}$$

Pour un gaz d'électrons libres de masse effective m , on sait que :

$$n = \frac{2A}{3} = \frac{3/2}{F}$$
 avec $A = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}$

$$\mathcal{N}(\mathbb{E}_{\mathrm{F}}) = \mathbb{A} \mathbb{E}_{\mathrm{F}}^{1/2}$$
$$v_{\mathrm{F}} = \frac{\mathrm{tr} \mathbb{k}_{\mathrm{F}}}{\mathrm{m}^{*}}$$

On a donc :

$$\frac{m}{\mathcal{M}(E_{\rm F})} = \frac{2}{3} \quad E_{\rm F} = \frac{{\rm h}^2 {\rm k}^2_{\rm F}}{3{\rm m}^*}$$

où E_F est le niveau de Fermi

(° ph peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned}
\rho_{\rm ph} &= \frac{3\pi}{4e^2} \frac{{\rm h}}{{\rm MN}} \frac{{\rm k}_{\rm D}^{6}}{{\rm k} \Theta {\rm k}^{4}}_{\rm F} \left(\frac{{\rm N}}{{\rm (E_{\rm F})} {\rm V_{\rm F}}} \right)^{2} \frac{{\rm T}}{4\Theta} \\
\rho_{\rm ph} &= \frac{3\pi}{4e^2} \frac{{\rm h}}{{\rm MN}} \frac{{\rm k}_{\rm D}^{6}}{{\rm k} \Theta {\rm k}^{4}}_{\rm F} \left(\frac{{\rm tk}_{\rm F}}{3} \right)^{2} \frac{{\rm T}}{4\Theta}
\end{aligned}$$

Dans un modèle de Debye k $\Theta = h v_s k_D$ où v_s est la vitesse du son dans le solide :

$$v_{\rm s} = \frac{1}{\sqrt{\beta_{\rm s}} d}$$

où β_a est la compressibilité et d la masse spécifique.

Enfin MN représente la masse spécifique d du système $\begin{array}{l}
end{tabular}
end{tabu$ Or on sait que $k_0 = (6 \pi^2 N)^{1/3}$ et $k_F = (3 \pi^2 n)^{1/3}$

soit
$$k_o/k_F = 2^{1/3} (N/n)^{1/3}$$

Nous distinguerons deux cas :

a) Les diffuseurs sont les ions solvatés et les molécules d'ammoniac, et ces particules diffusent de la même façon. Nous avons alors :

$$\frac{N}{\sigma} \approx 1 + R \tag{46}$$

où R désigne le nombre de molécules d'ammoniac par atome alcalin. ph s'écrit alors sous la forme numérique :

$$C_{\rm ph1} = \frac{1}{\sigma_1} = 1,9 \ 10^{-9} \ (1 + R)^{4/3} \ c^{2/3} \ \beta_a \ (47)$$

où σ est exprimée en Ω^{-1} cm⁻¹ β_a en 10⁻¹² cm²/dyne, c en atomes-gramme par litre.

b) Tous les atomes diffusent de la même façon : on a alors

$$\frac{N}{m} = 1 + 4 R$$

puisque la molécule NH₃ est tétraatomique

et
$$e_{ph2} = \frac{1}{\sigma^2} = 1,9 \ 10^{-9} \ (1 + 4R)^{4/3} \ c^{2/3} \ \beta_a$$
 (48)

 B) Valeurs calculées de C à partir de la compressibilité expérimentale.
 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

La conductivité électrique des solutions Na-NH₃ a été mesurée initialement par Krauss et Lucasse²³. Castel²⁴ a repris récemment ces mesures pour les solutions très concentrées et a confirmé les résultats de Krauss ; à saturation on a : $\sigma = 5,1 \times 10^3$ $\Lambda^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

TABLEAU 7

Conductivité électrique calculée en fonction de la concentration exprimée en fraction molaire x

 $x = 100* \frac{Na^{*}}{Na + NH_{3}}$. Ten $10^{3} (2^{-1} cm^{-1})$

x	σ1	σ2
15,2	155	28
9,25	137	23
8,95	135	22,8
5,09	106	18
1,35	102	16,6

On constate donc que les valeurs de σ_1 sont inacceptables : à saturation, le rapport σ_1 th/ σ exp vaut 31 environ. Ce résultat s'aggrave lorsque la concentration en atomes décroît.

Les valeurs de σ_2 sont plus raisonnables. En effet, à saturation, le rapport σ_2 th/ σ exp n'est plus que de 5,5. Rappelons que lorsque l'on passe de l'état solide à l'état liquide, on observe couramment un facteur 2 dans la chute de conductivité électrique pour les métaux et même, un facteur 4 pour le mercure²⁵.

C) Variation de σ avec la concentration

Comme on vient de le voir, l'ordre de grandeur de la conductivité calculée dans cette première approximation n'est pas trop ma**uv**ais si l'on tient compte du fait que les expressions de départ valent pour des solides. Par contre, la variation de σ avec la température se fait dans le mauvais sens et la décroissance de σ avec la concentration est beaucoup trop lente (figure 17). Il faudrait évidemment revoir plus à fond les formules de départ qui rendent compte des diffusions électroniques pour espérer une meilleure interprétation des variations expérimentales de σ avec T° et c. Contentons-nous pour l'instant de rappeler brièvement les hypothèses et calculs qui ont permis jusqu'à présent à certains auteurs de faire cette interprétation.

a) Calculs d'Arnold et Patterson.

Pour interpréter la croissance rapide de σ en fonction de la concentration, Arnold et Patterson²⁶ ont proposé d'appliquer aux solutions Na-NH₃ le calcul utilisé²⁷ pour les semi-conducteurs.

Les électrons sont alors diffusés uniquement par les ions alcalins dont le potentiel est écranté à cause de l'existence d'une bande d'électrons de conduction.

La conductivité peut être écrite sous la forme :

$$\mathcal{O}^{-} = f\left(\frac{D}{m^{*}}, n\right) \tag{49}$$

où D est la constante diélectrique optique et m* la masse effective des électrons et n leur concentration.

Arnold et Patterson ont ajusté $\frac{D}{m^*}$ pour obtenir l'accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée à saturation.

Admettant par analogie avec l'étude des pièges électroniques en solutions diluées que :

$$m^* = 0,35 m$$

où m est la masse de l'électron libre, ils ont trouvé D $\simeq 8$. Les résultats de ce calcul sont indiqués sur la figure 17 avec la



nomenclature A.P.1.

La variation de σ^- en fonction de la concentration c est trop lente mais plus rapide cependant que celle que nous avons obtenue.

Arnold et Patterson ont amélioré leur calcul en supposant que les électrons de valence des atomes alcalins sont piégés et qu'une partie seulement de ces électrons est excitée thermiquement dans la bande de conduct**ion** ; le nombre d'électrons n dans la bande de conduction s'écrit alors :

$$n = n_{o} e^{-\Delta E/kT}$$
(50)

où n_o est la densité d'ions alcalins. La conductivité est alors **une** fonction croissante de la température. Δ E peut être calculée à chaque concentration à partir du coefficient de température de la conductivité γ .

$$\gamma = \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT}$$

Les résultats de ce calcul sont indiqués sur la figure 17 sous la nomenclature A.P.2. Ce calcul est actuellement le seul qui interprète la croissance de la conductivité avec la température. Il présente cependant deux sortes de difficultés.

Sur le plan théorique, il semble base sur une contradiction : d'une part, le gaz d'électrons est dégénéré et d'autre part, les électrons sont excités thermiquement à partir d'un état localisé situé à une énergie \triangle E en-dessous du niveau de Fermi faible ou de l'ordre de kT.

Les expériences d'effet Hall²⁸ semblent montrer que n et n_o sont égaux à toute température, pour une concentration des solutions Na-NH₃ supérieure à 8% en fractions molaires.
Lelieur, Chieux et Lepoutre²⁹ ont repris ces calculs ; ils ont montré que l'on pouvait ajuster la valeur du rapport $\frac{D}{m^*}$ de la constante diélectrique optique des solutions à la masse effective des électrons de façon à rendre compte pour toutes les concentrations supérieures à 8% en fractions molaires de la conductivité observée des solutions métal-ammoniac, en gardant la densité électronique des électrons de conduction, égale à la densité des ions alcalins.

b) Calculs de Thompson

Une approche a été tentée par Pohler et Thompson³⁰ puis Schroeder et Thompson³¹ qui ont traité les solutions métal ammoniac comme des métaux liquides où les électrons sont diffusés par des ions alcalins solvatés seuls ou par des ions alcalins solvatés et des molécules d'ammoniac.

Dans ce dernier cas, Schroeder et Thompson ont utilisé les facteurs de structure qu'ils avaient calculé²⁰ par la méthode de Langreth et Asccroft et ont adopté un pseudo-potentiel qui est pour chaque espèce diffusante une impulsion de Dirac, dont ils ont ajusté la hauteur de façon à rendre compte de la conductivité électrique à deux concentrations données. Les valeurs calculées encadrent à 10% près les valeurs expérimentales dans la gamme de concentration 8%-saturation en fraction molaire. Les résultats semblent peu sensibles à l'influence des concentrations choisies comme référence. Ces calculs ne rendent évidemment pas compte de la croissance de la conductivité avec la température.

L'interprétation de la conductivité des solutions Na-NH₃ d'une façon globale reste donc à faire. 4. Masse effective

Notons que nos calculs de structure de bande font apparaître une masse effective remarquablement constante. Ce résultat, bien qu'en contradiction avec les hypothèses de Lelieur et al²⁹, semble s'accorder avec les résultats des mesures optiques de Cronenwett et Thompson³² qui trouvent que la masse effective des électrons dans les solutions concentrées de Lithium est constante et de l'ordre de 2. Cependant, il faut remarquer que la masse effective optique est une quantité trop synthétique pour que l'on puisse la comparer directement avec une caractéristique de la structure de bande.

Conclusion.

Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'on ne peut absolument pas rendre compte des propriétés des solutions métal ammoniac même concentrées sans tenir compte de façon explicite de la présence des molécules d'ammoniac. Négliger cet aspect conduit immanquablement à des variations de la conductivité ou de la compressibilité par exemple tout à fait différentes de celles qui sont observées. Même la densité électronique sur le noyau semble pouvoir être améliorée. Une étude de la structure électronique des solutions Na-NH₃ à partir de la structure électronique de l'ammoniac conduirait sans doute à des résultats intéressants ;cependant, on ne peut manquer d'être frappé par le fait que sans utiliser d'ajustement de paramètres, les résultats que nous avons obtenus à saturation sont tout à fait raisonnables.

CONCLUSION

Nous avons étudié par la méthode de Wigner-Seitz la structure électronique des solutions $Na-NH_3$ concentrées. Pour cela, nous avons supposé que ces solutions pouvaient être assimilées à un cristal formé d'ions alcalins noyés dans un milieu continu caractérisé par une constante diélectrique χ qui écrante le potentiel ionique.

Les calculs que nous avons effectué ont montré que la nature même des résultats obtenus dépend très largement de la manière dont le mil**fe**uécrante le potentiel ionique. Cette influence sensible sur la relation qui existe entre \times et la concentration c des solutions est surtout très nette en ce qui conce**rn**e la densité électronique sur le noyau alcalin.

Il nous a donc fallu choisir un potentiel ionique très différent du potentiel de l'ion isolé afin d'obtenir une influence suffisante du milieu diélectrique qui toutefois ne perturbe pas les états internes de l'ion alcalin.

La confrontation de nos résultats (Déplacement de Knight, compressibilité adiabatique, conductivité électrique, masse effective) avec l'expérience montre que, de façon générale, ces résultats sont assez satisfaisants, compte-tenu de la simplicité de notre modèle.

Cependant, sauf pour le déplacement de Knight et, dans la mesure où ce résultat est significatif pour la masse effective, la diminution de la concentration augmente les écarts à l'expérience. Ces écarts peuvent être attribués à la présence des molécules d'ammoniac dont notre modèle néglige les effets particuliers. Il semble donc qu'une amélioration importante de nos résultats pourrait être obtenue en faisant intervenir de façon explicite les molécules d'ammoniac dans la détermination des grandeurs physiques telles que compressibilité, conductivité électrique etc... En ce qui concerne la structure électronique, le modèle de Wigner-Seitz que nous avons adopté donne sans doute des résultats relativement valables aux fortes concentrations ; mais il devrait être profondément modifié, semble-t-il pour permettre d'analyser les propriétés des électrons de conduction dans les solutions de concentration moyenne.

APPENDICE I

Calcul de la probabilité Π (r) pour

deux électrons de même spin, soient une distance r l'un de l'autre.

Pour faire ce calcul, considérons un système de N électrons libres. Dans l'approximation de Hartree-Fock, il est décrit par une fonction d'onde $\forall V$:

$$\Psi = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} \psi_{1} (1), \psi_{1} (2) & \cdots & \psi_{1} (N) \\ \psi_{2} (1), \psi_{2} (2) & \cdots & \psi_{2} (N) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{N} (1), \psi_{N} (2) & \cdots & \psi_{N} (N) \end{pmatrix}$$
(51)

où ψ_i (j) désigne la fonction i des coordonnées spatiales et spinorielles de l'électron j.

La probabilité Π $(\vec{r_i}, \vec{r_j})$ de trouver simultanément l'électron i , en $\vec{r_i}$ et l'électron h en $\vec{r_j}$ s'écrit :

$$(\vec{r}_{i}, \vec{r}_{j}) = \int \psi^{*} \psi^{dl} dl_{2} \cdots dl_{i-1} dl_{i+1} \cdots$$

$$(52)$$

$$dl_{j-1} dl_{j+1} \cdots dl_{N}$$

où dl $_{\rm k}$ désigne l'élément de volume dans l'espace de configuration et de spin de l'électron k.

On sait que les solutions des équations de Hartree-Fock peuvent être choisies orthonormées. Dans ce cas tous les termes de l'intégrale (52) qui contiennent des produits tels que :

$$\int \cdots \psi_{n}(k) \psi_{m}^{*}(k) \cdots dl_{k} \text{ avec } m \neq n$$

sont nuls. On peut donc écrire finalement :

$$\Pi(\vec{r}_{i}, \vec{r}_{j}) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{l} \sum_{m} \left(\Psi_{l}^{*}(i) \ \Psi_{l}(i) \ \Psi_{m}^{*}(j) \ \Psi_{m}(j) \right)^{(53)}$$

$$- \Psi_{l}^{*}(i) \ \Psi_{m}(i) \ \Psi_{m}^{*}(j) \ \Psi_{l}(j)^{(53)}$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

$$(53)$$

où k et k' sont des vecteurs d'ondes contenus dans la sphère de Fermi

 σ_i , σ_j sont les spins des électrons i et j

 S_1 , S_m sont les états de spin des fonctions ψ_1 et ψ_m V est le volume occupé par le système. Enfin, d_{σ_i} , $s_1 = 1$ si $\sigma_i = s_1$

 $\mathcal{O}_{\sigma_i, S_1} = 0$ dans le cas contraire.

Avec ces notations, la probabilité de trouver les électrons

$$i en \vec{r}_{i} et j en \vec{r}_{j} sera :$$

$$\Pi(\vec{r}_{i},\vec{r}_{j}) = \frac{1}{\sqrt{2}N(N-1)} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{\vec{s}_{1},\vec{s}_{m}} (\delta^{2} - i, \hat{s}_{1}, \delta^{2} - i, \hat{s}_{m}) - \delta_{\sigma_{1},s_{1}} \delta_{\sigma_{1},s_{m}} \delta_{\sigma_{1},s_{1}} \delta_{\sigma_{1},s_{m}} \delta_{\sigma_{1},$$

Si $\sigma_i \neq \sigma_j$, le second terme de (54) est toujours nul, $\prod(\vec{r_i}, \vec{r_j})$ est constant : les positions des électrons de spin opposés ne sont pas corrélées dans cette approximation.

Si $\sigma_i = \sigma_j$ alors :

$$\Pi(\vec{r}_{i},\vec{r}_{j}) = \frac{1}{V^{2}N(N-1)} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} (1 - e^{i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}_{j}-\vec{r}_{i})})$$
(55)

 $(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{r_j})$ dépend de $(\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j})$: les positions des électrons ne sont pas indépendantes.

Pour expliciter davantage ce résultat, nous supposerons le système enfermé dans un cube de côté L, et nous admettrons les conditions cycliques de Born Von Karman. Dans ce cas

$$V = L^{3}$$

$$\vec{k} = \vec{n} \times \frac{2\pi}{L}$$

où n est un vecteur de coordonnées entières.

Si N est grand, N - 1 🚞 N

De plus, on peut utiliser la notion de densité d'états dans l'espace des phases. Celle-ci est homogène et isotrope ; la condition imposant à k d'être le rayon vecteur d'un point intérieur à la surface de Fermi s'écrit :

$$n \leq n_{o}$$

avec 2 x
$$\frac{4\pi}{3} n_{o}^{3} = N$$

soit $n_{1}^{2} + n_{2}^{2} + n_{3}^{2} \leq n_{o}^{2}$

où n_1 , n_2 , n_3 sont les coordonnées de \overrightarrow{n} .

Enfin, puisque n_o est très grand, on peut remplacer les sommations par des intégrales :

$$\Pi (\vec{r}_{i}, \vec{r}_{j}) = \frac{1}{N^{2}L^{6}} \int_{n_{1}^{2} + n_{2}^{2} + n_{3}^{2} + n_{3}^$$

Si le problème est isotrope, on peut supposer $\vec{r_i} - \vec{r_j}$ parallèle à un axe Ox par exemple et écrire $|\vec{r_i} - \vec{r_j}| = r$ si bien que :

$$\Pi(\vec{r}_{i}, \vec{r}_{j}) = \Pi(\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}) = \Pi(r) = \frac{1}{N^{2} N^{6}} \times S$$
avec $S = \begin{bmatrix} dn_{1} dn_{2} dn_{3} \\ n_{1}^{2} + n_{2}^{2} + n_{3}^{2} \leq n_{0}^{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dn'_{1} dn'_{2} dn'_{3} \\ n'_{1}^{2} + n'_{2}^{2} + n'_{3}^{2} \leq n_{0}^{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dn'_{1} dn'_{2} dn'_{3} \\ n'_{1}^{2} + n'_{2}^{2} + n'_{3}^{2} \leq n_{0}^{2} \end{bmatrix}$

On retrouve finalement la relation (10)

$$\Pi (\mathbf{r}) = \frac{1}{4L^{6}} \left[1 - \left(3 \frac{\sin(\frac{\mathbf{r}}{d^{\prime}}) - (\frac{\mathbf{r}}{d^{\prime}}) \cos(\frac{\mathbf{r}}{d^{\prime}})}{(\frac{\mathbf{r}}{d^{\prime}})^{3}} \right)^{2} \right]$$
(10)

avec $d' = v_0^{1/3} \times (3\pi^2)^{-2/3}$

où v_o désigne le volume L^3/N occupé par un électron.

APPENDICE II

Tables et Graphiques des potentiels ioniques

BEAUNITION DESCRIPTIONS OF

Les calculs du chapitre II ont nécessité la définition de potentiel de l'ion sodium solvaté. L'ensemble de ces potentiels a été développé pour des raisons de commodité sous la forme :

$$V = a_0 + a_1/r + a_2/r + a_3/r$$

où les valeurs de a_0 , a_1 , a_2 , a_3 dépendent de l'intervalle de variation de r.

Le tableau 8 ind**iq**ue pour le potentiel d'essai défini au chapitre II les différentes valeurs de a_o, a₁, a₂. a₃ est toujours nul. Pour K = 1, ce potentiel coïncide avec celui de Prokofjew.

TABLEAU 8

Potentiel ionique d'essai : V en rydbergs

 $V(r) = a_0 + a_1/r + a_2/r^2$ $a_i = b_i + c_i/X$

Les b_i et c_i sont donnés suivant les intervalles dans le tableau

Intervalle	bo	с _о	^b 1	°1	^b 2	°2
$0 \leq r \leq 0,01$	0	0	-22	0	0	0
$0,01 \leq r \leq 0,15$	52,8	0	-23,06	0	0,00528	0
0,15 < r < 1,00	5,68	0	- 8,92	0	1,055	0
1,00 (r (1,55	- 3,016	0	8,472	0	9,752	0
1,55 (r (3,30	0,7610	-1,1054	-3,2366	3,4268	-0,6778	-2,6558
3,30 < r < 6,74	- 0,2596	0,2717	3,4990	-5,6619	-11,7916	12,3406
r >6,74	0	0	0	-2	.0	0

C'est ce potentiel que nous avons adopté comme potentiel du sodium métallique. La figure (18) représente les variations de la charge effective

$$q_{eff} = -r V/11$$

pour le potentiel de Prokofjew et celui calculé par Herman-Skilman. Elle montre que le potentiel de Prokofjew, très commode d'emploi est une bonne approximation d'un potentiel beaucoup plus évolué.

Le Tableau 9 indique les valeurs de a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , pour les potentiels utilisés au chapître II. Ces coefficients permettent de calculer V pour $R_1 \leq r \leq R_2$.



FIGURE 18

Charge effective d'un proton qeff qeff = -r V/11qeff = f(r) r distance du noyau V potentiel ionique ---- Herman-Skillman ----- Prokofjew

BUS

Pour $r \leq R_1$, le potentiel à utiliser est celui défini dans le tableau 8 avec K = 1. Pour r $> R_2$, le potentiel prend la forme **a**symptotique :

$$V = -2/\chi r$$

La figure (19) permet de comparer plusieurs de ces potentiels avec le potentiel atomique du sodium.

TABLEAU 9

Potentiels ioniques V_{Na} en R_y dans la région intermédiaire Pour $R_1 \leq r \leq R_2$ $V = a_0 + a_1/r + a_2/r^2 + a_3/r^3$ $a_i = b_i + c_i/\chi$

Les valeurs de b. et c. sont données dans le tableau

		and the second		an an owner the state of the North State	Marker W. H. P. Ballins S. W. at .	protected and an entry of the card a	PARTIC CONTRACTOR CONTRACTOR CONTRACTOR		NET COLORADO MALENT IN ALLENT COMPLETE DE BRUE	4
R ₁	R ₂	bo	co	b ₁	^с 1	^b 2	°2	b ₃	°3	
1,209	1,500	- 418,8	+ 296,6	+ 1698	- 1215	- 2282	+ 1639	+ 1008	- 729,1	
	2,000	- 23,18	+ 19,60	+ 113,2	- 99,44	- 174,6	+ 154,5	+ :81,86	- 76,11	1
	2,500	- 5,908	+ 5,630	+ 33,84	- 35,20	- 58,43	+ 60 ,46	+ 26,88	- 31,58	77
	3,000	- 2,429	+ 2,529	+ 16,02	- 19,32	- 30,62	+ 35,64	+ 13,14	- 19,32	1
2.75(20) , 0.75 (1.10), 18.75	1.500	- 80,90	+ 51,34	+ 30,64	- 19,94	- 373,2	+245,6	+ 143,4	- 97,57	
	2,000	- 10,78	+ 8,312	+ 49,62	- 41,65	- 69,09	+ 58,50	+ 25,95	- 25,25	
1.009	2,500	- 3,446	+ 3,049	+ 18,76	- 19,40	- 29,22	+ 29,86	+ 9,609	- 13,50	
	3,000	- 1,565	+ 1,536	+ 9,883	- 12,25	- 17,03	+ 20,04	+ 4,423	- 9,328	
1,000	6,740	- 0,1036	+ 1,451	+ 1,340	- 3,99	9 - 4,22	5 + 7,5635	5 - 1,307	- 3,709	
an magazin tal Crasmittin Sana Ku	1.500	- 31.46	+ 14,74	+ 112,1	- 55,43	- 124,0	+60,75	+ 39,92	- 20,67	
	2.000	- 7,424	+ 3,837	+ 33,10	- 19,53	- 43,33	+24,07	+ 13,63	- 8,737	
0.809	2.500	- 3,041	+ 1,675	+ 16,37	- 11,27	- 24,86	+14,95	+ 7,324	- 5,610	
0,009	3,000	- 1,603	+ 0,9240	+ 10,15	- 8,01	19 - 17,61	+11,16	+ 4,770	- 4,274	
						Antonio a ratia tarina ma	A AR IN A TOTAL AS PROPERTY.	a contraction and the second second	and the second of the second constant and the second second second second second second second second second s	-

BUS



BIBLIOGRAPHIE

- 1. W. WEYL, Ann. Physik, 121, 601 (1864)
- 2. M.H. COHEN, J.C. THOMPSON, Advances in Physics, 17, 70, 857 (1968)
- 3. G. LEPOUTRE, J.P. LELIEUR "Les solutions métal-ammoniac concentrées" Colloque WEYL II, Cornell University, Ithaca, New York, U.S.A.
- 4. J.C. THOMPSON, Rev. Mod. Phys. 40, 4, 704 (1968)
- 5. N.F. MOTT, Rev. Mod. Phys. 40, 4, 677 (1968)
- 6. E. WIGNER, F. SEITZ, Phys.Rev. 43, 804 (1933)
- 7. E. WIGNER, F. SEITZ, Phys. Rev. 44, 509 (1934)
- 8. F. SEITZ, Phys. Rev. 47, 400 (1935)
- 9. E. WIGNER, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- 10. E. GORIN, Phys. Z. Sovj. 9, 328 (1936)
- 11. J. BARDEEN, J. Chem. Phys. 6,367 (1938)
- 12. W.E. BLUMBERG, T.P. DAS, J. Chem. Phys. 30, 1, 251 (1959)
- 13. J. JORTNER, S.A. RICE, E.G. WILSON, Colloque WEYL I, Lille 1963
 "Solutions Métal-Ammoniac" publié par G. LEPOUTRE et J.M.SIENKO,
 W.A. Benjamin Inc. New York, N.Y., U.S.A. p. 222
- 14. E. WIGNER, H.B. HUNTINGTON, J.CHEM. Phys. 3,764 (1935)
- D.W. KNIGHT "Solid State Physics", publié par F. SEITZ,
 D. TURNBUL, Academic Press. Vol. 2, pp. 93 136
- R.G. SUCHANNEK, S. NAIDITCH, O.J. KLEJNOT, J. Appl. Phys. <u>38</u>, 3, 690 (1967)
- 17. E. DUVAL, P. RIGNY, G. LEPOUTRE, Chem. Phys.Lett. 2, 4, 237(1968)
- 18. R.H. MAYBURRY, L.V. COULTER, J. Chem. Phys. <u>19</u>,7, 1326 (1951)
- 19. P. LOBRY, Thèse de Doctorat d'Université, Lille 1969
- 20. R.L.SCHROEDER, J.C. THOMPSON, Phys. Rev. 179, 1, 124 (1969)
- 21. N.W. ASCROFT, D.C. LANGRETH, Phys.Rev. <u>156</u>, 685 (1967), <u>159</u>, 500 (1967); <u>166</u>, 934 (1968)

- 22. J.M. ZIMAN, "Electrons and Phonons" The international Series of Monography on Physics, publié par N.F. Mott, E.C. BULLARD, D.H. WILKINSON, Clarendon Press, 2nde édition (1962) Chap.IX, p. 357
- 23. C.A. KRAUSS, J. Am. Chem. Soc. <u>43</u>, 4, 749 (1921) ; <u>44</u>, 9, 1941 (1922)

C.A. KRAUSS, W.W.LUCASSE, ibid. 43, 12, 2529 (1921)

- 24. J. CASTEL Thèse de Docteur Ingénieur, Lille 1970
- 25. N.F. MOTT, H. JONES" The Theory of the properties of metals and Alloys" Dover 1958
- 26. E. ARNOLD, A. PATTERSON J. Chem. Phys. 41, 10, 3098, (1964)
- 27. R.B. DINGLE Proc. Cambridge Phil.Soc. 32, 281, (1936) R. MAN SFIELD Proc Phys. Soc. (London) <u>B 69</u>, 76, (1955)
- 28. D.S. MYSER, J.C. THOMPSON J. Chem. Phys. 42, 3910, (1965)
- 29. J.P. LELIEUR, P. CHIEUX, G. LEPOUTRE CR Acad. Sc. Paris C <u>268</u>, 1791, (1969)
- 30. R.F. POLHER, J.C. THOMPSON J.Chem. Phys. 40, 5, 1449, (1964)
- 31. R.L. SCHROEDER, J.C. THOMPSON Communication Privée
- 32. J.C. THOMPSON, W.T. CRONENWETT Advances in Physics <u>16</u>,63, 439, (1967)
- 33. W.K. PROFJEW.Zeitsf.Physik 58, 255, (1929)
- 34. F. HERMAN, S. SKILLMAN Atomic structure Calculations Prentice Hall Inc, Englewod Cliffs, New Jersey, U.S.A.

LISTE des TABLEAUX

Tableau 1	•	Structure	électronique	obtenue	avec	le	potentiel	initial.
NAME OF A CONTRACT OF A DESCRIPTION OF A			*				+	

- Tableau 2 : Rayon d'équilibre de la sphère de Wigner-Seitz pour lesdifférents potentiels et constantes diélectriques X
- Tableau 3 : Concentration des ions Na en Atomes-gramme/Litre en fonction de la constante diélectrique X pour les divers potentiels.
- Tableau 4 : Densité électronique au noyau de sodium e en fonctionde la concentration c pour les divers potentiels.
- <u>Tableau 5</u> : Rapport de masse effective de l'électron en solutions Na-NH_z à la masse de l'électron libre.
- Tableau 6 : Densité électronique calculée en 10²²/cm³ en fonction de la concentration c en Atomes-gramme/litre.
- Tableau 7 : Conductivité électrique calculée en fonction de laconcentration exprimée en fraction molaire.
- Tableau 8 : Potentiel ionique d'essai V en rydbergs.
- Tableau 9 : Calcul des potentiels ioniques étudiés dans la régionintermédiaire.



Figure 1	Décomposition d'un cristal en cellules de Wigner-Seitz.
Figure 2	Conditions de continuité de la fonction d'onde et de son
	gradient.
Figure 3	Probilité 🗍 (r) de trouver deux électrons libres à une
	distance r l'un de l'autre
Figure 4	Fonctions d'onde R = r ψ = f(r) E = -0,40 Rydbergs
Figure 5	Fonctions d'onde R = r ψ = f(r) E = -0,50 Rydbergs
Figure 6	Influence du choix du potentiel sur le rayon d'équilibre
	de la sphère de Wigner-Seitz $r_F = f(X) R_1 = 1,209$
Figure 7	Influence du choix du potentiel sur le rayon d'équilibre
	de la sphère de Wigner-Seitz.
	$r_{\rm T} = f(K) R_1 = 1,009$
Figure 8	Influence du choix du potentiel sur le rayon d'équilibre
	de la sphère de Wigner-Seitz $r_F = f(K)$.
	$R_1 = 0,809$
Figure 9	Influence du choix du potentiel sur la concentration c =
	$f(\chi_1)$, $R_1 = 1,209$
Figure 10	Influence du choix du potentiel sur la concentration
	$c = f(X)$ $R_1 = 1,009$
Figure 11	Influence du choix du potentiel sur la concentration
	$c = f(\chi) R_1 = 0,809$
Figure 12	Influence du choix du potentiel sur la densité électro-
	nique sur le noyau alcalin.
	$c = f(c) c$ concentration $R_1 = 1,209$
Figure 13	Influence du choix du potentiel sur la densité électroni-
	que sur le noyau alcalin c = f (c) c concentration.
	$R_1 = 1,009$

Figure 14	Influence du choix du potentiel sur la densité électroni-
	que sur le noyau alcalin $c = f(c)$ c concentration
	$R_1 = 0,809$
Figure 15	Le potentiel ionique adopte V.
	$V = f(r)$ r distance au noyau $\chi = 3,5$
Figure 16	Densité électronique sur le noyau ρ = f (c)
	c concentration.
Figure 17.	Conductivité électrique σ = f(c) c concentration
Figure 18.	Charge effective q_{eff} d'un Proton $q_{eff} = -r V/11 = f(r)$
	r distance du noyau.

Figure 19. Potentiels ioniques V(r). r distance au noyau. χ = 2.

