

Rapport CEA n° 766

SUR LA STRUCTURE DES METAUX LOURDS

par

J. FRIEDEL

Physique des Solides

Sorbonne - Paris

1958

SUR LA STRUCTURE DES MÉTAUX LOURDS

1. — Introduction

Dans l'état actuel de nos connaissances, une analyse détaillée de la structure des métaux très lourds est hors de question. Tout ce qu'on peut raisonnablement tenter est de montrer pourquoi un calcul fait à priori serait très compliqué [1], et de tirer des quelques propriétés physiques publiées certaines indications très générales [2].

Nos conclusions seront essentiellement les suivantes :

1) Ces métaux ont, pour la plupart, des propriétés très voisines des *métaux dits de transition*, c'est-à-dire ceux des trois longues séries qui se terminent au nickel, au palladium et au platine. On sait que les électrons de ces métaux peuvent s'étudier dans l'approximation des bandes (gaz d'électrons indépendants) ; leurs couronnes *d* produisent une bande étroite incomplètement remplie, avec une forte densité d'états $\rho(E)$ (cf par exemple fig. 7 ci-dessous) [2].

2) On observe cependant, à partir de l'uranium, des traits spécifiques, dus semble-t-il au caractère *f* assez marqué des électrons de valence : structures complexes à liaisons assez nettement *homopolaires* dans certaines phases de l'uranium, du neptunium et du plutonium ; puis structures analogues à celles des métaux des *terres rares*, dans l'americium et peut être certaines phases du neptunium et du plutonium.

Cet article a pour but de préciser ces différents points. Nous voulons montrer en particulier que les structures *complexes homopolaires* peuvent s'étudier dans l'approximation des bandes ; elles ne diffèrent pas de façon essentielle des structures de transition normales dont certaines sont également homopolaires. Il en est tout autrement des métaux des terres rares, dont les couronnes *f* incomplètes sont assez concentrées près des noyaux pour s'orienter indépendamment les unes des autres, au moins aux températures élevées ; de telles couronnes indépendantes ne peuvent pas s'étudier dans l'approximation des bandes [2].

2. — Comparaison générale avec les métaux de transition

Nous passons en revue quelques propriétés physiques

simples avant d'analyser, dans un prochain paragraphe, les structures cristallisées de ces divers métaux.

2.1. — Analogies.

2.1.1. Rayons atomiques.

L'analogie des métaux lourds avec les métaux de transition ordinaires s'observe par exemple dans la variation de leur densité dans la série. La figure 1 montre comment varie, avec le nombre atomique *N*, le rayon r_s de la sphère de volume atomique *v* :

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = v.$$

La considération de r_s se justifie du fait que, dans tous les métaux sauf le plutonium, sur lequel nous revenons plus loin (§ 3.2), la valeur de r_s pour un métal donné dépend très peu de la structure cristalline considéré.

On observe, pour la courbe en trait plein des métaux lourds [4], une variation analogue à celle des métaux de transition, en trait ponctué ¹⁾, avec la même décroissance initiale rapide, se raccordant de façon continue à un plateau. Cette variation se distingue nettement de la croissance observée pour les liaisons homopolaires normales, sur la portion droite Ag-I de la courbe ponctué, figure 1. Elle diffère aussi de ce qui se passe pour les métaux des terres rares (courbe pointillée, fig. 1) où r_s se stabilise brusquement à une valeur constante quand les couronnes *4f* commencent à se remplir (lanthane à lutecium ²⁾).

¹⁾ La courbe de la figure 1 se réfère à la série Rb-Ag. Des variations analogues s'observent dans les deux autres séries.

²⁾ Les deux pointes observées dans ce plateau pour l'euporium et l'ytterbium correspondent à une stabilité spéciale des configurations $4f^7$ et $4f^{14}$. Les propriétés magnétiques de ces métaux montrent qu'ils ont respectivement ces deux configurations, au lieu des couronnes $4f^1$ et $4f^{13}$ attendues par interpolation des éléments voisins. La présence de ces couches (ou demi-couches) complètes plus faiblement liées, donc plus grosses, dilate la structure : la stabilité intraatomique augmente aux dépens des liaisons interatomiques, ce qui abaisse notablement le point de fusion (cf fig. 12).

2.1.2. Densité des états au niveau de Fermi.

La forte densité des états n au niveau de Fermi E_M des métaux de transition produit une forte chaleur spécifique électronique C_{el} et un fort paramagnétisme peu fonction de la température, ou un ferromagnétisme. La figure 2 donne par exemple, pour la série Rb-I, la susceptibilité paramagnétique χ et la quantité $\gamma = C_{el}/T$ déduite de mesures aux basses températures. Ces deux quantités, proportionnelles à n (E_M) dans l'approximation des bandes, varient effectivement de façons parallèles, en prenant de fortes valeurs pour les éléments de transition ³⁾.

La figure 2 montre que les métaux très lourds étudiés jusqu'ici (Th, U, Pu) ont également des valeurs de χ et γ fortes et proportionnelles. Ces métaux ont donc, comme ceux de transition, une forte densité d'états au niveau de Fermi.

2.2. — Différences.

2.2.1. Densité des états.

La figure 2 montre que les fortes valeurs observées pour n (E_M) dans les métaux lourds ne semblent pas varier de la même façon avec le nombre atomique que dans les métaux de transition. On n'observe pas les pics caractéristiques des métaux de transition, ce qui indique sans doute une structure différente des bandes étroites.

2.2.2. Points de fusion.

Dans les métaux de transition, les points de fusion T_f passent par un maximum au milieu de chaque série. La figure 3 montre que ce maximum M est beaucoup plus marqué que celui m observé pour les liaisons homopolaires normales. Il correspond à un maximum de stabilité, qui se traduit aussi par un maximum de la densité (figure 2), de l'énergie de cohésion et des constantes élastiques. Cette stabilité spéciale s'explique du fait qu'en passant du gaz au métal les niveaux d s'élargissent en une bande (ou plusieurs), sans beaucoup changer leur énergie moyenne. Pour les éléments du milieu de la série, la moitié inférieure de la bande est seule occupée; chaque électron d gagne donc en moyenne, par condensation, une énergie de l'ordre du quart ou du cinquième de la largeur de la bande (fig. 4).

³⁾ Pour une comparaison quantitative, il faut, dans les métaux non de transition, tenir compte des contributions diamagnétiques dues aux couronnes internes et au diamagnétisme de Landau. On trouve alors que, dans tous les métaux, qu'ils soient ou non de transition, les valeurs de n (E_M) déduites de χ sont supérieures à celles déduites de γ . Ceci peut s'expliquer dans une certaine mesure par un « paramagnétisme orbital » que l'on omet d'habitude ⁴⁾, et surtout par les corrélations entre électrons que néglige l'approximation des bandes prise au sens strict ⁵⁾ (cf Annexe A).

Un chimiste dirait que les états d (ou ds) de liaison L sont occupés, et ceux d'antiliason AL vides ⁴⁾ ⁵⁾.

Dans les métaux lourds au contraire, la croissance initiale de T_f tourne court dès le thorium et l'actinium (fig. 5). Les éléments suivants ont d'assez faibles points de fusion, comme aussi de faibles énergies de cohésion, dénotant une assez faible stabilité en phase solide.

Les figures 3 et 5 montrent aussi que les métaux lourds ont souvent des structures cristallines différentes des métaux de transition. Nous allons analyser ce dernier point en détail.

3. Structures cristallines

L'étude des structures cristallines des métaux est très délicates. Les différences de stabilité de différentes structures pour un métal sont en général faibles, et de l'ordre souvent des énergies thermiques. D'où les fréquentes transformations allotropiques telles que celles observées figures 3 et 5.

Une inspection de ces figures montre cependant certaines régularités: des métaux de nombres atomiques voisins ont souvent les mêmes structures; et les trois séries de métaux de transition présentent grosso modo la même succession de structures en fonction du nombre atomique.

On est donc tenté d'interpréter ces régularités en fonction de la structure électronique de ces métaux. C'est ce que nous allons essayer de faire, en insistant cependant dès l'abord sur ce que nous ne présentons ici que des suggestions assez personnelles.

3.1. — Métaux de transition.

Les cas de couches d presque vides ou presque pleines sont plus simples à comprendre que les cas intermédiaires. Nous les considérerons donc d'abord.

3.1.1. Couches d presque vides.

L'étude des métaux monovalents comme le rubidium montre qu'on peut traiter leurs électrons de valence comme presque libres ⁶⁾ ¹⁰⁾. La densité des états par unité d'énergie $n(E)$ n'y dévie appréciablement de la parabole des électrons libres que près d'énergie telles que E_0 , figure 6a, où la surface de Fermi est près d'une limite de « zone de

⁴⁾ Le pic M de la figure 3 (comme celui de l'énergie de cohésion) s'étend jusqu'aux métaux Ag et Cd dont la bande d est pleine. Ceci peut s'expliquer par une forte hybridation ds ⁹⁾, ou plus probablement par une forte corrélation des électrons des bandes complètes d avec les électrons de conductibilité ¹⁰⁾. On observe une forte corrélation de ce type dans les oscillations de plasma des électrons de conductibilité de ces métaux ⁹⁾. Elle s'explique par la faible stabilité des couches d de ces métaux ¹¹⁾.

Jones ¹³). Quand le niveau de Fermi du métal est voisin de E_0 , l'énergie cinétique moyenne dans le gaz est un peu plus faible que dans un gaz d'électrons libres, par suite du petit pic A de $n(E)$: le métal gagne de ce fait une petite énergie δE par rapport à un gaz d'électrons libres ou par rapport à une autre structure dont l'énergie E_0 est différente.

Pour un métal donné, ce terme rend plus stable la structure dont l'énergie critique E_0 est la plus proche du niveau de Fermi E_F . On sait que cette idée, appliquée aux alliages, a permis à JONES d'expliquer les règles de Hume ROTHERY concernant les diagrammes de phases. Quand on passe du cuivre au zinc dans les laitons CuZn par exemple, on observe une succession de phases cubique à faces centrées, cubique centrée, complexe γ et hexagonale compacte. Cette suite de phases a effectivement des valeurs croissantes de E_0 ; le niveau de Fermi d'un gaz d'électrons presque libres les atteint pour des nombres moyens d'électrons par atomes croissants, compris entre 1 et 2 (environ 1,4 pour cubique à faces centrées; 1,7 pour hexagonal compact).

Le même raisonnement prédit donc, pour les métaux purs de valences faibles, une de ces structures, avec une certaine préférence pour la cubique à faces centrées pour les monovalents, et l'hexagonal compact pour les polyvalents. La figure 3 montre que la phase hexagonale compacte est effectivement prépondérante pour les polyvalents (Sr, Yt, Zr). La phase cubique à faces centrées a été observée à très basses températures dans des monovalents autres que le rubidium (Na). Elle est masquée, à plus haute température, par l'apparition de la structure cubique centrée, stabilisée par sa forte entropie de vibration: c'est en effet une structure plus lâche, et qui se cisaille très facilement ¹⁴). Elle apparaît aussi à haute température, pour la même raison, dans le strontium et le zirconium. Il est vraisemblable que, dans le rubidium à très basses températures, la structure cubique à faces centrées est la plus stable mais que sa germination est trop difficile.

En conclusion, les métaux de faibles valences ont des structures en bon accord avec le fait que leurs électrons de valence sont presque libres ⁴).

3.1.2. Couches presque pleines.

Les métaux à l'autre bout de la série (Ru à Ag par exemple) ont des couches d presque pleines, donc stables et donnant lieu à des bandes d étroites. Elles peuvent donc être traitées en première approximation comme des boules dures au contact, dont les interactions sont peu dirigées. On attend donc la structure compacte qui stabilise les 0,5 à 1 électrons de conductibilité par atome, qui sont, eux, presque libres ¹⁵). C'est précisément la structure cubique à faces centrées que l'on observe.

⁴) Le seul point difficile à expliquer, figure 3, est la structure cubique à faces centrées du strontium à basses températures.

3.1.3. Cas intermédiaires.

Vers le milieu de chaque série de transition, les approximations précédentes ne s'appliquent pas bien, les couches d doivent donner naissance à une bande trop étroite pour que ses électrons soient traités comme presque libres; et trop large pour que les interactions qui en résultent entre couches d puissent être négligées.

Expérimentalement, on observe les structures cubique centrées pour les métaux penta et hexavalents (Nb, Mo), et hexagonale compacte pour les deux suivants (Ma, Ru), de part et d'autre du sommet du pic M, figure 3. Nous considérons successivement ces deux cas.

a — La stabilité dès les basses températures de la structure assez lâche cubique centrée a été attribuée à un certain caractère homopolaire des liaisons entre couches d ¹⁴). Nous entendons par là les points suivants, qui sont développés en Annexe (Annexe B):

1) Dans ces éléments, la bande d est assez étroite vis-à-vis de la bande de conductibilité sp pour ne pas s'hybrider beaucoup avec elle.

2) Dans la structure cubique centrée, la bande d se sépare en deux moitiés assez distinctes dans les énergies. La moitié inférieure de liaison $L-L'$, figure 7, contenant 5 électrons par atome, est seule occupée (ou presque totalement occupée) dans les éléments penta et hexavalents comme le niobium et le molybdène.

3) La demi-bande de liaison d est subdivisée en deux parties L et L' , contenant respectivement 3 et 2 électrons par atome (fig. 7). Leurs fonctions de Bloch ressemblent, dans une certaine mesure, aux liaisons homopolaires que pourraient former avec leurs orbitales d deux atomes en position respectivement de premiers et de seconds voisins.

La subdivision nette de la bande d explique la stabilité spéciale de cette structure pour les métaux comme le niobium et le molybdène, qui en remplissent à peu près la moitié de liaison. Les densités d'états $n(E_F)$ déduites de la figure 2 semblent indiquer que le niveau de Fermi du molybdène se place près du minimum entre L' et AL' , tandis que celui du niobium se place près du maximum de L' , figure 7.

b — Pour les éléments à droite du molybdène dans la série, la demi bande d d'antiliason doit commencer à se remplir. Une séparation nette de la bande d en deux moitiés perd alors de son intérêt. Le métal doit donc éviter les structures covalentes et rechercher l'empilement compact qui stabilise le mieux les électrons de conductibilité. Le fait qu'on observe une structure hexagonale compacte suggère qu'il y a, dans ces métaux plus qu'un électron de conductibilité par atome (cf § 3.1.1.).

Les mêmes considérations s'appliquent en général aux autres séries de transition. Les anomalies que l'on observe

dans la fin de la première série (Mn, Fe, Co) sont certainement liées à leurs propriétés magnétiques particulières.

En conclusion, la structure des métaux de transition semble être en général celle qui stabilise la *liaison métallique* normale par les électrons de conductibilité. Les seules exceptions sont les liaisons homopolaires entre couches *d* des métaux penta et hexavalents, et peut-être les structures anormales observées à la fin de la première série.

3.2. — Métaux lourds.

La figure 5 montre que le groupe uranium, neptunium, plutonium y délimite trois domaines.

3.2.1. Jusqu'au protoactinium.

Les structures sont analogues à celles des *métaux de transition* correspondants : structures compactes jusqu'au thorium à basse température ; structure cubique centrée (ou dérivée) à haute température dans ces métaux et aussi dans le protoactinium ⁶⁾, qui est pentavalent comme le niobium de la série représentée figure 3. Enfin, dans l'uranium β , structure identique à celle des phases σ des alliages de transition type Fe Cr.

b) Phases α de l'uranium, α et β du neptunium, et α , β et γ du plutonium.

On observe, à basse température, des structures très particulières (α , β , γ) : elles sont *complexes, dissymétriques et peu stables* (cf § 2.2.2.). Comme nous le soulignons en annexe (cf annexe B), la présence de liaisons orientées de façon dissymétrique par rapport aux atomes indique que la bande construite à partir des états symétriques *d* est fortement hybridée par des états antisymétriques. Ces états sont vraisemblablement *5f* plutôt que *7p*, étant donné leur plus grande stabilité dans les atomes libres. Par suite du grand nombre de leurs plans nodaux, l'hybridation des états *6d* et *5f* doit donner des liaisons possibles d'orientations multiples et compliquées. Ceci expliquerait la complexité des structures ; leur faible stabilité peut venir de ce que, pour des raisons d'encombrement, les atomes voisins d'un atome donné pourrait rarement être dans les directions exactes voulues par ces liaisons.

Le caractère *5f* marqué des électrons de valence de ces métaux est d'ailleurs confirmé assez directement par les

⁶⁾ Si, dans ce métal le niveau de Fermi tombe sur le milieu de la bande L' dans la structure cubique centrée, on s'explique la distorsion tétragonale observée. Celle-ci raccourcit les liaisons entre seconds voisins dans une direction et rallonge celles dans les deux autres directions. Elle décompose donc la bande L' en une moitié qui se déplace vers les basses énergies et se remplit davantage ; et une autre moitié qui se déplace vers les hautes énergies et se vide. On voit facilement [¹⁴] que l'on gagne ainsi une certaine énergie électronique ; celle-ci peut être supérieure à l'énergie de distorsion à fournir entre premiers voisins, si la bande L' est assez étroite. C'est la traduction, dans le modèle des bandes du principe de Jahn TELLER [¹⁴].

rayons X [¹⁷]. Dans un métal assez lourd tel que l'or en effet, l'énergie d'absorption $L_{II, III}$ (depuis un état *2p*) est inférieure à la somme des énergies d'absorption $M_{IV, V}$ (depuis un état *3d*) et d'émission $M_{IV, V} \rightarrow L_{II, III}$:

$$\delta = L_{II, III} M_{IV, V} + M_{IV, V} \text{ abs} - L_{II, III} \text{ abs.}$$

On explique la différence positive δ en remarquant que, dans une absorption $M_{IV, V}$, seules sont notables les transitions vers un état *f*. Or il y a très peu de caractère *f* au niveau de Fermi de l'or. L'absorption n'est donc notable que quand l'électron éjecté atteint une bande à fort caractère *5f*. δ mesure ainsi la distance de cette bande *5f* au niveau de Fermi (fig. 8). La figure 9 montre que l'anomalie δ s'annule sensiblement pour les métaux plus lourds que le radium, indiquant pour ces métaux un fort caractère *5f* au niveau de Fermi.

La plus simple de ces structures est celle de l'uranium α , rappelée figure 10. Chaque atome est entouré de quatre premiers voisins, avec lesquels il forme des liaisons qui ne sont pas toutes symétriques. Nous nous attendons ainsi à ce qu'il leur corresponde une bande *6d-5f* de liaison étroite, occupée et contenant, d'après l'annexe B, au plus 4 électrons par atome. La mesure de certaines propriétés physiques — chaleur spécifique, paramagnétisme et pouvoir thermoélectrique — indique effectivement que la densité des états a un minimum marqué à environ 0,2 e V. au-dessous du niveau de Fermi, comme dans la figure 11.

Si cette interprétation est correcte, on devrait pouvoir rompre facilement les liaisons par simple agitation thermique. On s'attend ainsi à des anomalies des propriétés physiques, fonctions d'une énergie d'activation un peu supérieure à 0,2 e V. De telles anomalies sont effectivement observées dans le haut de la phase α : la chaleur spécifique présente un très fort pic (figure 12) ; les paramètres cristallins s'allongent parallèlement aux liaisons (*a* et *c*, figure 13) et se raccourcissent par compensation perpendiculairement aux liaisons (*b*, figure 13) ; enfin la résistivité électrique présente une anomalie négative (figure 14), du fait sans doute que les vibrations relatives des plans de liaisons sont rendues moins faciles par le raccourcissement de leur distance *b*.

3.2.3. L'américium et les phases de haute température du cas précédent.

L'américium a une structure totalement différente des précédentes. C'est une structure hexagonale compacte « double » ⁷⁾, qui ne s'observe autrement que dans certains métaux des *terres rares* (La, Pr, Nd, fig. 15).

Il est vraisemblable que leurs structures électroniques sont analogues : dans l'américium, les couches *5f* seraient assez concentrées près des noyaux pour garder, à l'état

⁷⁾ Si l'on dénote par ABCABC... la succession des plans atomiques denses (III) de la structure cubique à faces centrées, la structure hexagonale compacte ordinaire se dénote par AB... tandis que la structure « double » s'écrit ABACAB.

solide, leur individualité atomique. De telles couches s'orienteraient indépendamment les unes des autres à haute température, et ne pourraient pas s'étudier dans l'approximation des bandes [16]. Le paramagnétisme de ce métal devrait, dans ce cas, suivre une loi de CURIE WEISS, ce qui n'est certainement pas le cas pour les métaux précédents dans leurs phases complexes (χ croît avec T dans l'uranium α et β et dans le plutonium α).

On peut aussi penser que les phases cubiques de haute température des métaux précédents (neptunium et plutonium) sont peut-être aussi des métaux du type terres rares. D'après la discussion des paragraphes précédents, de telles structures cristallines ne devraient pas être très stables pour ces métaux, si on les considère comme de transition à caractère $6d$ ou mixte $6d - 5f$; elles sont au contraire fréquentes dans les métaux des terres rares. Deux observations sont plus ou moins en accord avec cette hypothèse :

a) — Le paramagnétisme du plutonium décroît à température croissante dans les phases cubiques à faces centrées et cubique centrée. Les zones de stabilité de ces phases sont néanmoins trop étroites pour qu'on puisse vérifier si une loi de CURIE WEISS est suivie.

b) Ces phases du plutonium, en particulier la phase cubique à faces centrées, ont une densité nettement plus faible que celles de basse température (cf figure 1). Ce

fait, qui est remarquable dans un métal, suggère un changement important de la structure électronique, et facilite certainement la formation de couches atomiques $5f$ indépendantes comme dans les terres rares.

4. Conclusions

La figure 16 résume nos conclusions. Il semble que l'on puisse distinguer trois zones A, B, C, dans la série des métaux lourds :

A. — Métaux de transition à peu près normaux, avec une bande (ou un système de bandes) à caractère surtout $6d$ devenant étroite à partir du thorium.

B. — Métaux de transition à liaisons homopolaires, avec un système de bandes étroites à caractère hybride $6d5f$.

C. — Métaux des terres rares, avec des couches atomiques $5f$ indépendantes (?).

Une telle description s'accorde avec la croissance progressive, dans cette série, de la stabilité des orbitales $5f$ par rapport aux orbitales $6d$. Le point C, qui reste hypothétique, pourrait être vérifié par une étude plus complète de l'américium et des éléments situés à sa droite, ainsi que des alliages cubiques à base de plutonium.

ANNEXE A

Influence des corrélations sur le paramagnétisme de Pauli

Dans un gaz d'électrons, les interactions d'échange tendent à stabiliser l'alignement des spins. Dans les métaux non ferromagnétiques, cette tendance est insuffisante pour compenser la dépense d'énergie cinétique rendue nécessaire, pour cet alignement, par le principe de Pauli. Mais elle facilite un alignement partiel des spins sous l'action d'un champ magnétique. Elle augmente donc fortement la susceptibilité paramagnétique de Pauli, de la valeur $\chi_B = \frac{1}{2} \mu_B^2 n(E_F)$ (E_F) prévue par l'approximation des bandes à une valeur χ_{obs} supérieure à χ_B [17]. μ_B est ici le magnéton de BOHR et $n(E_F)$ la densité des états par unités de volume et d'énergie au niveau de FERMI; chaque état est doublement dégénéré à cause des spins.

On peut dire que le champ effectif H_{eff} agissant sur les électrons est la somme du champ appliqué H et d'un champ moléculaire H_M proportionnel à l'aimantation $M = \chi_B H_{eff}$:

$$H_{eff} = H + H_M.$$

avec $H_M = \text{const } \chi_B H_{eff} = v \cdot \Delta E \cdot n(E_F) \cdot H_{eff}$. (A.1)

v est ici le volume atomique, et ΔE une constante positive ayant les dimensions d'une énergie par atome. D'où :

$$\frac{\chi_{obs}}{\chi_B} = \frac{H_{eff}}{H} = \frac{1}{1 - v \Delta E n(E_F)} > 1. \quad (A.2)$$

A. — 1. — Métaux ordinaires (Na, Cu, Al, etc...)

Traitant les électrons de valence comme libres, avec une masse effective égale à la masse normale, PINAS trouve, par son traitement des corrélations [18],

$$\Delta E = \frac{1}{p} \left[\frac{8}{9} \frac{0,458}{r_e} - 0,081 + 0,0016 r_e + \frac{0,0216}{\sqrt{r_e}} \right]. \quad (A.3)$$

p est ici le nombre d'électrons par atome, r_e le rayon de la sphère électronique : $\frac{4\pi}{3} r_e^3 = \text{volume par électron}$; ΔE et r_e sont exprimés en unités atomiques ($e = m = \hbar = 1$).

Cette expression semble en bon accord avec l'expérience pour les alcalins. D'après la discussion du paragraphe 3.1, elle devrait être approximativement valable dans le début des séries, jusqu'aux métaux tétravalents (Rb, Sr, Yt, Zr, fig. 2). Le tableau suivant montre que c'est bien le cas pour le zirconium.

	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd
$\frac{\lambda_{obs}}{\lambda_B}$				2,8	1,8	3,0		2,2		10
ΔE_{obs}				1,0	0,3	1,4		0,9		0,4
ΔE_{Pines}	0,35	0,7	0,85	0,95	0,9	0,85				
ΔE_{opt}				0,4	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,8

Valeurs du rapport $\frac{\lambda_{obs}}{\lambda_B}$ à basses températures pour une série de métaux de transition. Valeurs qu'on en déduit pour l'énergie ΔE (ΔE_{obs}), ainsi que celles déduites des électrons libres (ΔE_{Pines}) et des spectres optiques des ions libres (ΔE_{opt}). Les énergies sont en e. V.

A.2. — Métaux de transition.

Au delà des métaux tétravalents, dans les séries de transition, l'approximation précédente n'est plus valable, car les électrons des couches *d* diffèrent nettement d'électrons libres de masse normale. Comme les corrélations électriques ne s'exercent qu'à courtes distances, on peut supposer, en première approximation, que les porteurs de moments magnétiques sont distribués au hasard sur tous les atomes et n'interagissent que quand sur un même atome [7]. S'il y a *p* porteurs par atome, il y aura ainsi en moyenne $\frac{1}{2} p^2$ couples de porteurs en interaction par atome. Soit ΔE la différence moyenne d'énergie d'une telle paire de porteurs, sur un atome, avec leurs spins parallèles ou antiparallèles.

Quand l'aimantation passe de 0 à la valeur *M*, l'énergie moyenne de corrélation par unité de volume varie donc de la quantité négative $\delta E_c = -\frac{1}{4} \frac{p^2 M^2}{v M_s^2} \Delta E$, si $M_s = \frac{p \mu_B}{v}$ est l'aimantation à saturation. Le champ moléculaire est par définition $H_M = -\frac{d\delta E_c}{dM}$. On retombe ainsi sur les

équations (A1) et (A2), où ΔE a maintenant un sens physique précis.

Dans les bandes étroites *d*, ΔE devrait être du même ordre que dans des atomes ou ions isolés. Le tableau précédent montre que les valeurs de ΔE observées pour le niobium, le ruthenium et le palladium, sont effectivement du même ordre que les valeurs ΔE_{opt} déduites de spectres optiques pour les électrons *d* des ions gazeux peu chargés [7]. Il en est de même dans les autres séries.

Deux remarques peuvent être faites :

1) Dans cette approximation, la condition de ferromagnétisme s'écrit $v \mu_B (E_M) \Delta E > 1$. En égalant, au point de CURIE, l'énergie thermique à l'énergie à dépenser pour détruire l'arrangement ferromagnétique, on obtient encore pour ΔE des valeurs en bon accord avec les valeurs optiques pour le cobalt et le nickel [7], [8]. L'antiferromagnétisme, dont le manganèse et le palladium sont probablement des exemples, ne peuvent pas s'étudier de façon aussi simple.

2) Le tableau précédent montre que pour le molybdène la valeur observée pour ΔE est anormalement forte. Il en est de même pour les éléments hexavalents des autres séries (Cr, W). L'approximation développée ici n'est probablement pas valable, parce que la bande *d* n'a, dans ces métaux, qu'une faible densité des états au niveau de Fermi (cf fig. 2 et 7). Les électrons de conductibilité ont sans doute un rôle notable ; pour eux, la formule (A.3) s'applique et conduit à de fortes valeurs de ΔE .

ANNEXE B

Nature des liaisons homopolaires dans les métaux de transition

Dans un solide traité par l'approximation des bandes, les « liaisons homopolaires » ont nécessairement un sens plus vague que dans les molécules chimiques. Quand on groupe des atomes pour former un solide, on peut dire que de telles liaisons se forment si un niveau atomique (ou un groupe de tels niveaux d'énergies voisines) s'élargit en deux bandes d'énergies permises, dont les fonctions de BLOCH ressemblent dans une certaine mesure à des orbitales molé-

culaires de liaison et d'antiliason respectivement. Pour que ces liaisons aient un sens net, il faut évidemment que ces bandes soient assez étroites et distinctes en énergie, et que la bande de liaison soit seule occupée.

B.1. — Liaisons dissymétriques.

Un exemple classique est la liaison *sp* du diamant, rappelée figure 17. A la distance interatomique observée a_0 , les niveaux atomiques *2s* et *2p* se sont élargis et hybridés pour former deux bandes étroites *sp*, de « liaison » L et d'« antiliason » AL. On peut dire inversement que les

liaisons (et antiliaisons) sp du carbone se sont un peu élargies en bandes par résonance. On en conclut immédiatement que chacune des bandes contient juste assez de place pour accepter tous les électrons de liaisons, soit 2 par liaison. La bande de liaison est donc pleine et celle d'antiliaison complètement vide. Mais il est important de noter que les fonctions de BLOCH de ces bandes ne rappellent que vaguement les orbitales moléculaires d'une molécule C_2 :

1) Ce n'est que vers le milieu des bandes que l'hybridation $2s\ 2p$ est suffisante pour que les fonctions de BLOCH ressemblent aux orbitales atomiques hybrides $2s\ 2p$ du carbone tétraédrique. Les bandes ont, sur leurs bords, un caractère $2s$ ou $2p$ pur (fig. 17).

2) Pour former une orbitale moléculaire, deux orbitales de liaison atomiques doivent avoir le même signe dans la région où elles se recouvrent, si elles sont en liaison (fig. 18) ; et des signes opposés, si elles sont en antiliaison. Ce n'est que sur les bords des bandes de la figure 17 que les fonctions de BLOCH du diamant obéissent à ces lois de recouvrement ; dans le bas de la bande de liaison par exemple, les fonctions atomiques $2s$ sont toutes en phase ; dans le haut de la bande, les fonctions atomiques $2p$ d'une liaison sont en opposition de phase.

Notons enfin que les liaisons tétraédriques du carbone, comme beaucoup de liaisons homopolaires nettes de la chimie, sont réparties de façon dissymétrique autour de chaque atome. Elles sont construites sur des orbitales atomiques hybrides, faites de l'addition d'une orbitale symétrique ($2s$) et d'une antisymétrique ($2p$) ; elles pointent ainsi chacune dans une seule direction de l'espace, de façon asymétrique, et permettent donc chacune la formation d'une liaison forte dans cette direction (fig. 18 a). L'hybridation est en général telle que ces liaisons sont réparties de façon dissymétrique autour de chaque noyau.

B.2. — Liaisons symétriques.

Dans des cas comme les complexes chimiques des métaux de transition ou la structure cristalline cubique centrée, les liaisons sont au contraire réparties de façon symétrique autour de chaque noyau. Elles doivent donc mettre en jeu surtout des orbitales atomiques ayant toutes le même caractère de symétrie : toutes symétriques ($s, d...$) ou toutes antisymétriques ($p, d...$). Considérons en effet, par exemple, une molécule symétrique NNN , figure 18 b, dans un état de liaison comportant une orbitale p sur l'atome central. On ne gagne aucune énergie, au premier ordre, en mélangeant à cette orbitale un peu de fonction s : l'énergie gagnée par le renforcement d'une des liaisons est compensée par l'affaiblissement de la liaison symétrique.

Dans une chaîne de liaisons symétriques telle que celle dépeinte figure 18 b, chaque orbitale atomique symétrique participe à deux liaisons. S'il y a N atomes dans la chaîne, donc N liaisons, la bande de liaison à laquelle ces liaisons donneront naissance contiendra deux fois moins d'états par

liaison que dans le cas de liaisons dissymétriques. Il y a donc place pour un électron par liaison (ou par atome). Comme la zone de BRILLOUIN contient place pour deux électrons par atome, on voit que, dans ce cas, les bandes de liaison et d'antiliaison sont les deux moitiés de la même zone de BRILLOUIN. Il n'y a donc pas ici de bande d'énergie interdite entre les deux bandes, mais un passage continu de l'une à l'autre. Aux grandes distances interatomiques, les deux bandes ont cependant des maxima de densité nettement distinctes, dont les fonctions de BLOCH correspondent à peu près aux orbitales moléculaires de liaison et d'antiliaison ⁹⁾.

Ces résultats se généralisent à des structures cristallines symétriques à plusieurs dimensions. Une orbitale atomique peut alors être utilisée pour construire un certain nombre (pair) de liaisons. Le nombre de places électroniques dans la bande de liaison ainsi formée sera égale au nombre d'orbitales atomiques indépendantes utilisées [10]. Il sera ainsi toujours inférieur au nombre de liaisons formées. Comme dans le cas particulier précédent, la bande de liaison ne remplira en général qu'une portion de zone de BRILLOUIN ; elle sera connectée de façon continue dans les énergies avec une bande d'antiliaison. Une structure cristalline homopolaire, où, par définition, la bande de liaison est occupée et la bande d'antiliaison vide, est donc nécessairement métallique dans ce cas.

B.3. — Structure cubique centrée des métaux de transition.

Si les arêtes de la maille cubique sont dirigées suivant les axes de référence, les orbitales d peuvent être réparties en deux groupes (cf [11]) :

1. — Les trois orbitales indépendantes xy, yx, zx qui, par combinaisons linéaires donnent des orbitales symétriques orientées suivant les 4 diagonales du cube, vers les atomes premiers voisins.

2. — Les deux orbitales indépendantes x^2-y^2, z^2-x^2 , qui par combinaisons linéaires, donnent des orbitales symétriques orientées suivant les trois axes, vers les atomes seconds voisins.

D'après ce qui précède, des deux types d'orbitales doivent donner naissance à deux couples de bandes de liaison et d'antiliaison assez nettes mais réunies par un minimum non nul. Ces couples L et AL , L' et AL' sont représentés fig. 7. Le premier doit contenir 2×3 électrons par atome ; le second 2×2 électrons par atome. Les bandes du premier couple doivent être plus larges et plus distantes l'une

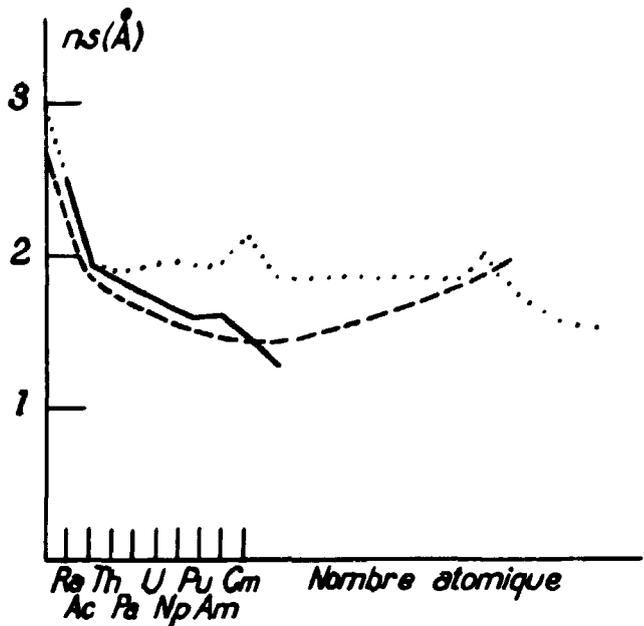
⁹⁾ Dans l'approximation des liaisons fortes, l'énergie E varie de façon sinusoidale avec le nombre d'onde k de la fonction de Bloch ue^{ikx} . La densité des états par unité d'énergie varie donc proportionnellement à $1/\sin ka$, si a est la distance interatomique. Elle présente deux maxima infinis aux limites de la bande, $k = 0$ et $k = \pi/a$, qui correspondent exactement à des orbitales de liaison et d'antiliaison.

de l'autre que dans le second couple, parce qu'elles sont dues à des interactions à plus courtes distances. Enfin cette structure de bandes est sans doute peu modifiée par l'hybridation possible entre les deux parties de la bande d ou entre les bandes d et s : un mélange des orbitales de types xy et x^2-y^2 n'est évidemment pas très favorable au

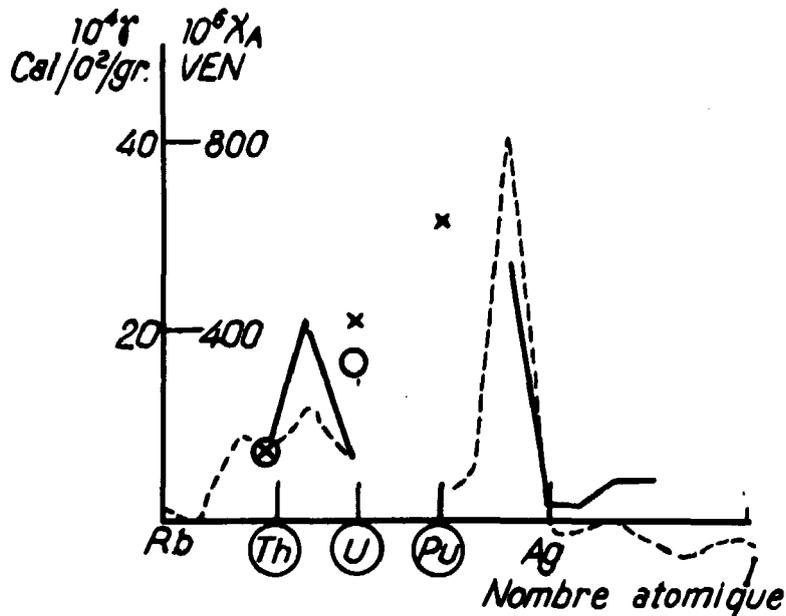
point de vue énergétique ; le mélange des bandes d et s est vraisemblablement faible du fait de leurs largeurs très différentes : la bande s a une densité d'états faible dans la région d'énergie de la bande d ; même s'il y a mélange des deux bandes, le très faible caractère s introduit ne peut guère affecter la structure de la bande a .

BIBLIOGRAPHIE

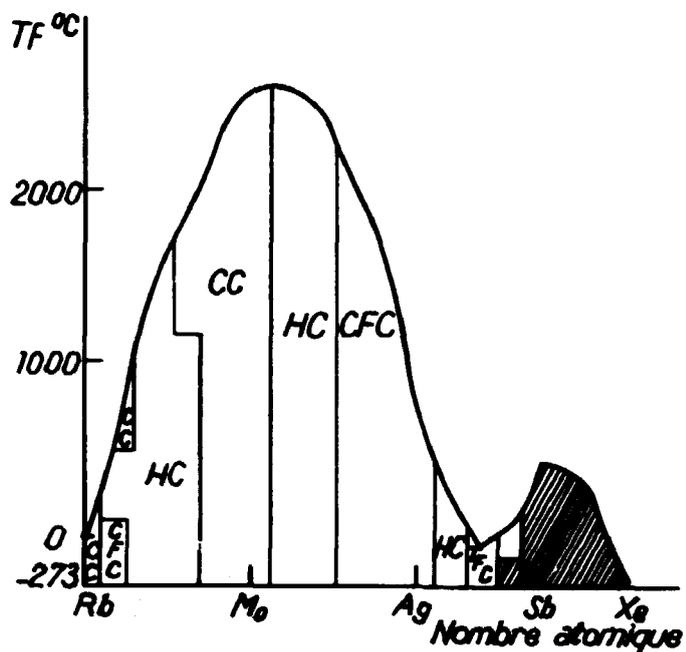
- [1] cf LEHMAN G. W. (1957). Report NAA-SR-1839 Physics ; LOMER W. H. sous presse.
- [1] Les données bibliographiques utilisées ici sont surtout tirées de :
- SMITHELLS C. J. (1955), *Metals reference book*, 2^{ed}, Londres.
- *Reactor Handbook* (1957) 3, 1, General Properties of Materials.
- Conférence Internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques (1956) 7, Genève.
- *Progress in Nuclear Energy* (1956) 5, 1, Londres.
- Conférence P. WEISS sur le magnétisme (1957), Strasbourg (contributions de F. TROMBE et C. HENRY LA BLANCHETAIS).
- [3] MOTT N. F. et JONES H. (1936) *Metals and Alloys*, Oxford.
- [4] MOTT N. F. (1952) *Progress Met. Phys.*, 3, 76.
- [5] KUBO R. et OBATA Y. (1956) *J. Phys. Soc. Jap.*, 11, 547 ; cf aussi WILSON (1953) *Progr. Camb. Phil. Soc.* 49, 292 et ADAMS N. E. (1953) *Phys. Rev.* 89, 633.
- [6] PINES D. (1955) *Solid State Physics* 1, 368 ; (1957) Ecole d'été de Varenna.
- [7] SLATER J. C. (1929) *Phys. Rev.* 34, 1293 ; (1936) *ibid.* 49, 537.
- [8] FRIEDEL J. (1955) *J. Phys. Rad.* 16, 829.
- [9] PAULING L. (1940) *Nature of the Chemical Bond*, New York.
- [10] SEITZ F. (1941) *Modern Theory of Solids*, New York.
- [11] FRIEDEL J. (1952) *Prog. Phys. Soc. B* 65, 769.
- [12] REITZ J. R. (1955) *Solid State Physics* 1, 2.
- [13] cf KITTEL C. (1956) *Introduction to Solid State Physics*, New York.
- [14] GANZHORN.
- [15] FRIEDEL J. à publier.
- [16] ORGEL (1957) *J. Phys. Chem. Sol.*
- [17] FRIEDEL J. (195.).
- [18] FRIEDEL J. (1956) *J. Phys. Chem. Sol.* 1.



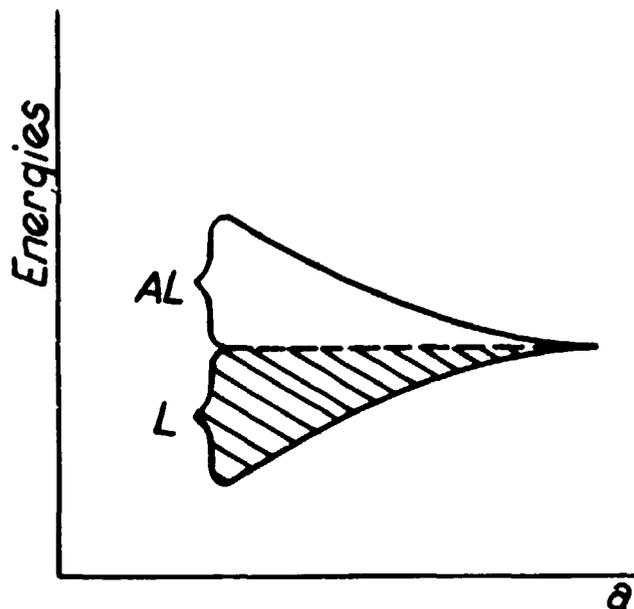
1. — Variation du rayon r_s de la sphère atomique (en angströms) avec le nombre atomique N , à la température ambiante; trait continu: métaux lourds; trait pointillé: terres rares; trait ponctué: métaux de la série Rb, Ag, I.



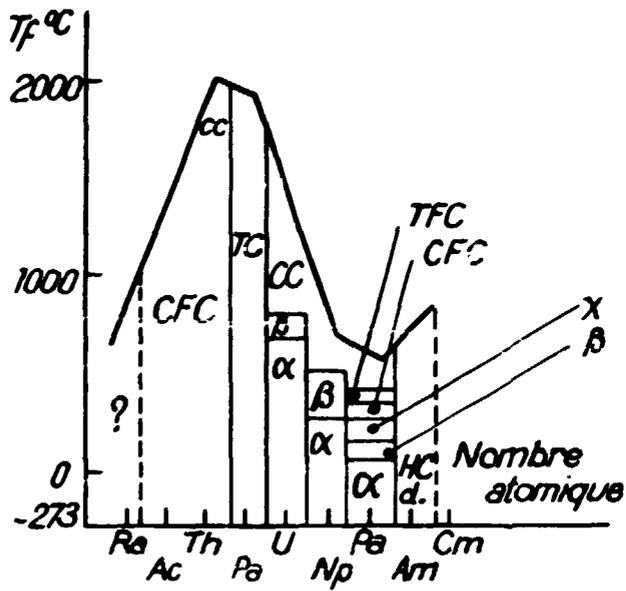
2. — Densité d'états au niveau de Fermi, déduite de la chaleur spécifique électronique $C_{el} = \gamma T$, et de la susceptibilité magnétique χ . En trait plein: γ pour la série Rb, Ag, I. En pointillé: χ pour la même série. Croix: χ pour les métaux très lourds; cercles: γ pour les mêmes métaux. χ en 10^{-6} UEM cm^{-3} ; γ en 10^4 cal deg^{-2} mole $^{-1}$.



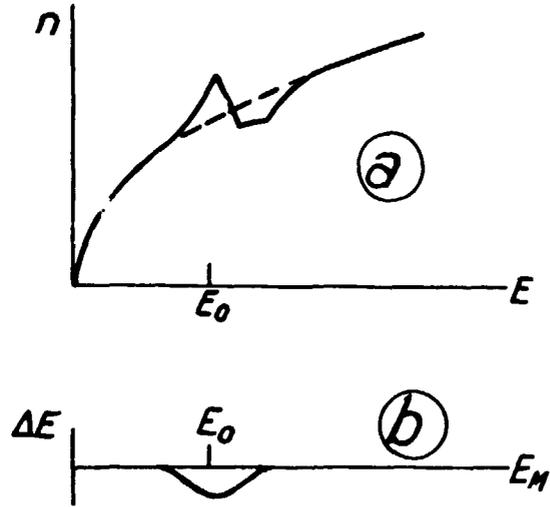
3. — Points de fusion T_f et structure des solides de la série Rb, Ag, Xe. CFC: cubique à faces centrées; CC: cubique centré; HC: hexagonal compact; TFC: tétragonal à faces centrées. La zone hachurée correspond à des structures homopolaires nettes.



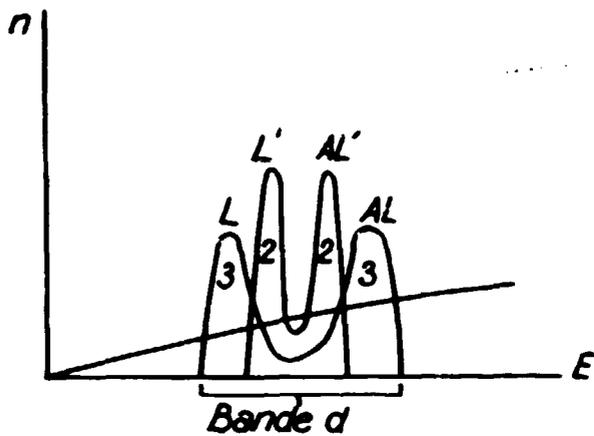
4. — Elargissement des niveaux d en une bande, quand on diminue la distance interatomique a . La zone hachurée représente la partie occupée de la bande pour un métal situé au milieu d'une série de transition (schématique). L: liaison; A. L. anti-liaison.



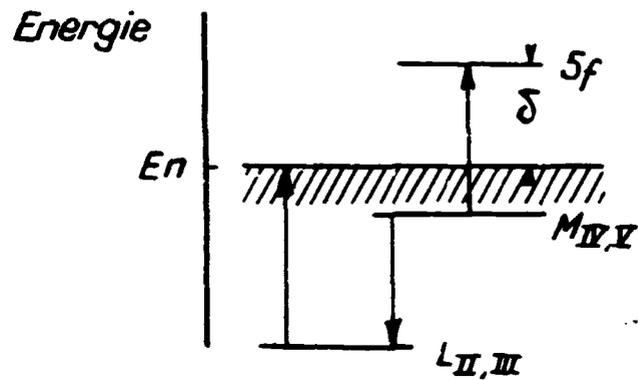
5. — Points de fusion T_f et structure des métaux très lourds. Mêmes abréviations que dans la figure 3. CT : tétragonal centré ; HCd : hexagonal compact double ; α , β , γ : structure complexes.



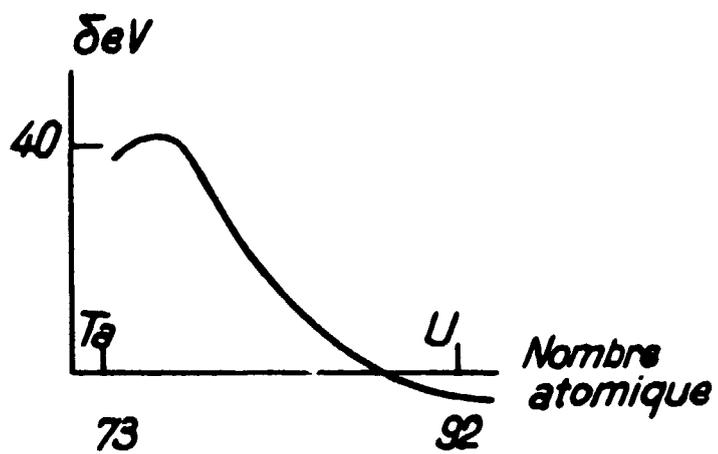
6. — Gaz d'électrons presque libres : a- densité des états n par unité d'énergie E ; b- gain d'énergie. δE par rapport à un gaz d'électrons libres, en fonction du niveau de Fermi E_M .



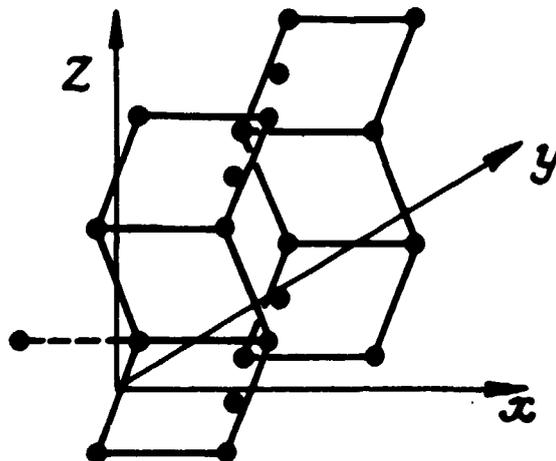
7. — Structure de bande présumée pour les métaux de transition cubiques centrés.



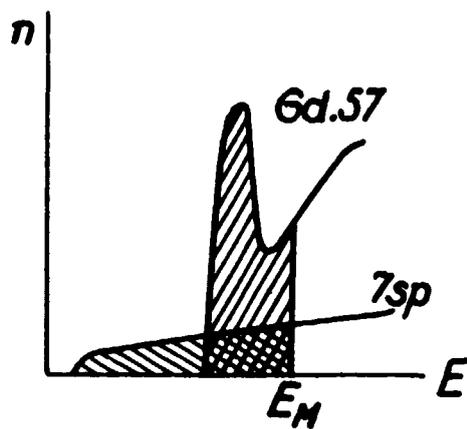
8. — Anomalies δ d'absorption X $M_{IV, V}$ dans les métaux assez lourds.



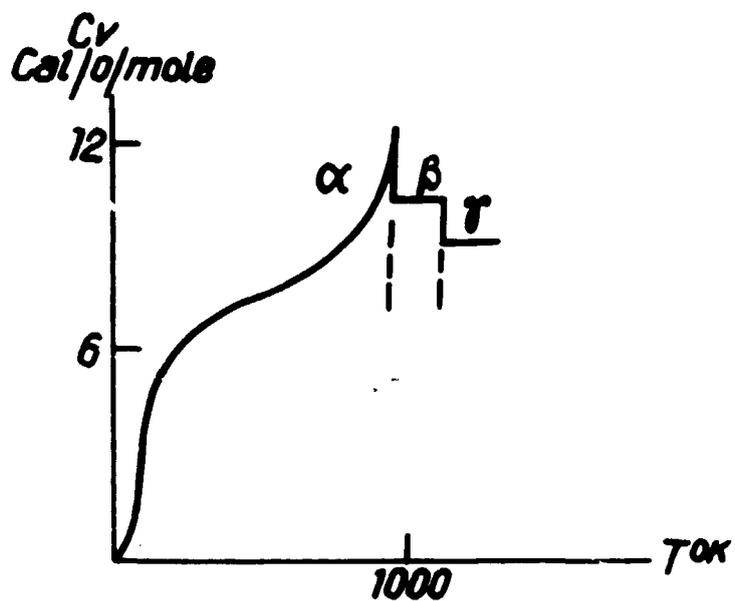
9. — Variation de l'anomalie δ avec le nombre atomique.



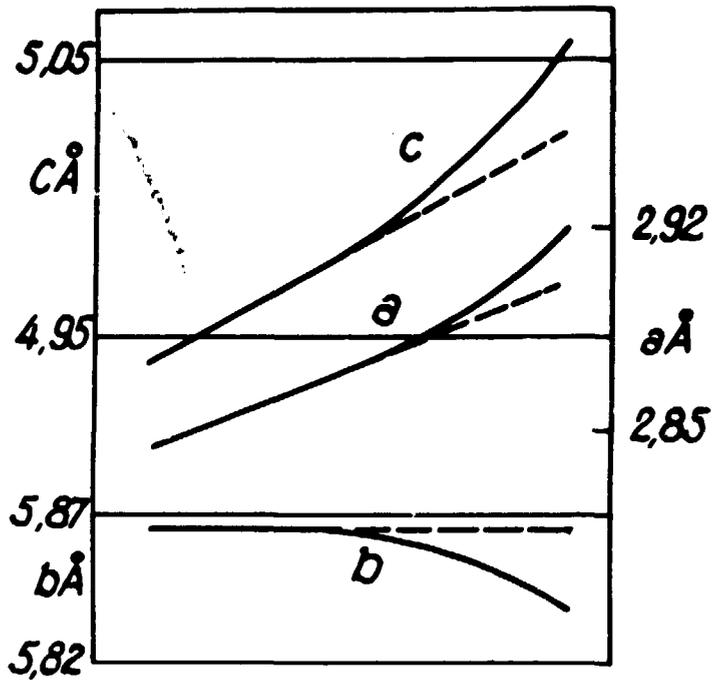
10. — Structure cristalline de l'uranium α .



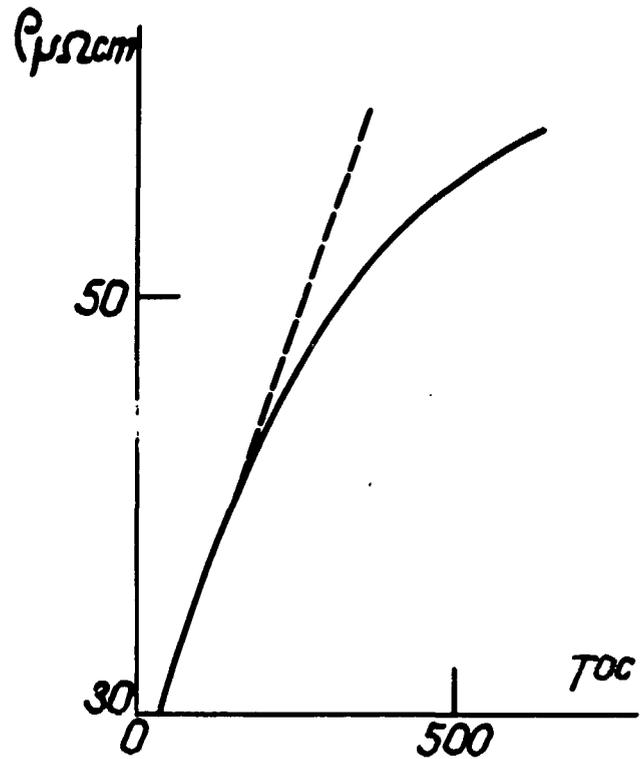
11. — Structure de bandes proposée pour l'uranium α .



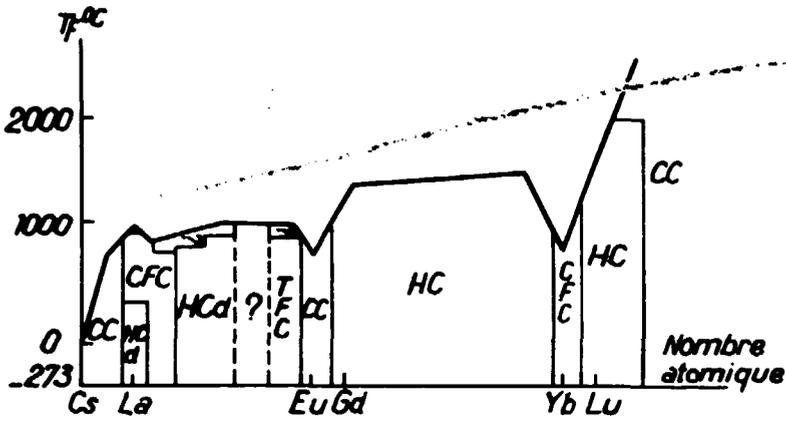
12. — Anomalie de chaleur spécifique de l'uranium en haut de la phase α .



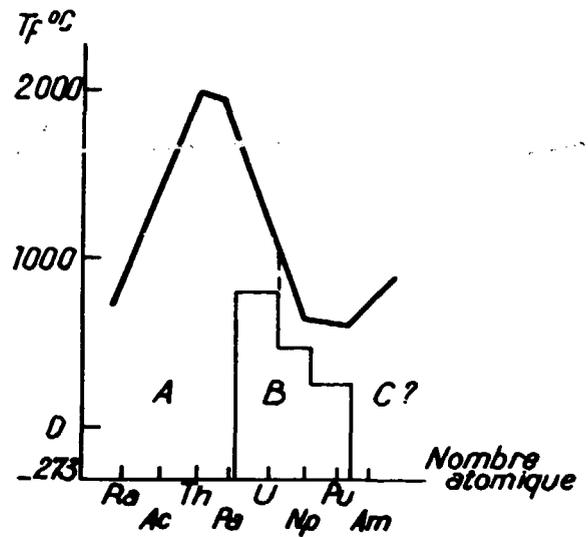
13. — Anomalie des paramètres cristallins de l'uranium en haut de la phase α .



14. — Anomalie de résistivité électrique de l'uranium en haut de la phase α .

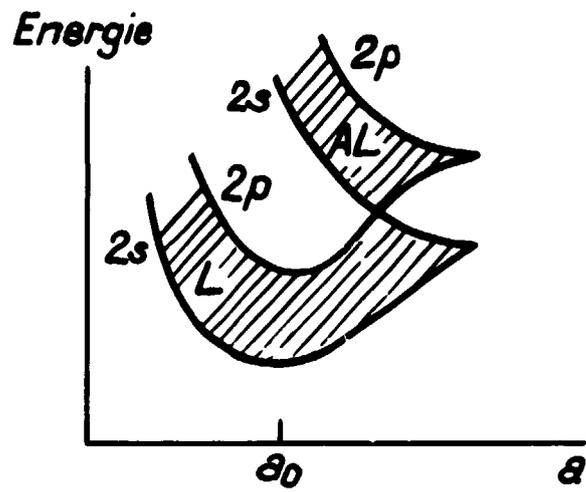


15. — Points de fusion T_f et structure des métaux des terres rares.

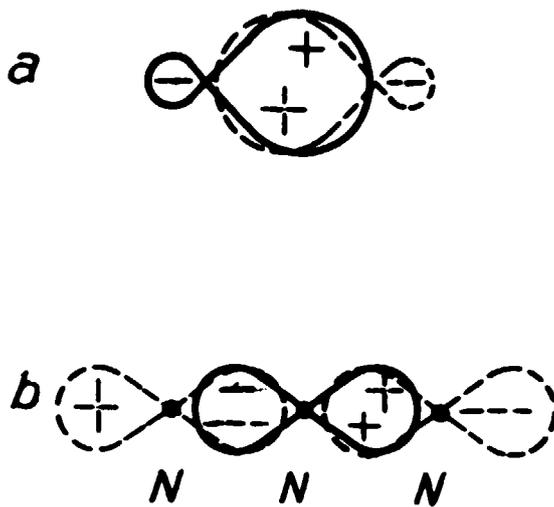


16. — Les trois types de structure électronique des métaux lourds :

- A : métaux de transition normaux ($6d$) ;
- B : métaux de transition à liaisons homopolaires $6d-5f$;
- C : métaux des terres rares ($5f$) ?



17. — Structure des bandes $2s$ $2p$ du diamant, en fonction de la distance interatomique a (schématique). Les régions hachurées sont permises. L : liaison ; AL : antiliasion.



18. — Deux types de liaisons homopolaires : a-dissymétrique (hybride sp), b-symétrique (p pur).

FIN