

LE CÉRIUM, UN CRISTAL SENSIBLE À L'ENTROPIE

B. AMADON
CEA - DAM - Île-de-France

Chaque élément peut se présenter sous de multiples phases : solide, liquide ou gazeuse. Étonnamment, le cérium présente deux phases solides de même géométrie, mais pourtant différentes. En chauffant le cristal, il se dilate brutalement. Son volume augmente de 15 %. À basse température, les électrons sont délocalisés sur tout le cristal et sautent facilement d'un atome à l'autre (phase α). Lorsque la température augmente, le cristal se dilate. La distance entre atomes étant plus grande, les électrons préfèrent se localiser autour de leur noyau de cérium (phase γ) car, du fait de leur charge négative, ils sont repoussés par les autres cortèges électroniques.

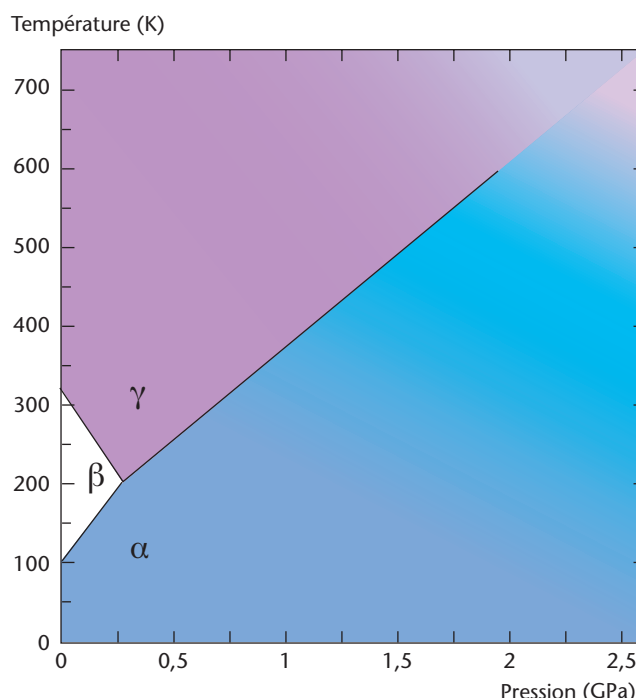
Nous avons montré [1], grâce à l'analyse des expériences et à des calculs quantiques, que ce comportement est gouverné par l'entropie du système. Nous pouvons donc proposer une explication plausible. À haute température, le cristal commence à se dilater à cause de l'agitation thermique. Les centres, en s'éloignant, entraînent l'apparition de nouveaux états localisés possibles pour les électrons. La population de ces états augmente l'entropie du système, ce qui favorise ces configurations, et augmente la dilatation du cristal.

Ces études permettent d'affiner la description complexe des interactions entre électrons. En outre, la transition isostructurale du cérium, de par sa simplicité, constitue un modèle pour de nombreux autres terres rares et actinides.



Nous pouvons distinguer trois domaines de stabilité : phases β , γ et α , dans le diagramme de phase du cérium (figure 1). En ordonnée, se trouve la température en Kelvin. En abscisse, figure la pression en gigapascal (1 GPa vaut un milliard de fois la pression atmosphérique). Au dessous de la température critique de 600 K, la différence de volume entre les phases γ et α croît pour atteindre 15 % à température ambiante. Les géométries des phases α et γ étant les mêmes (figure 2), il s'agit d'une transition isostructurale du premier ordre. Les deux phases ne diffèrent donc que par leurs propriétés électroniques. Différentes explications ont été proposées depuis les travaux de Pauling dans les années 50. Ce n'est que récemment que des méthodes théoriques sont apparues pour étayer les raisonnements qualitatifs.

Figure 1
Diagramme de phase du cérium solide



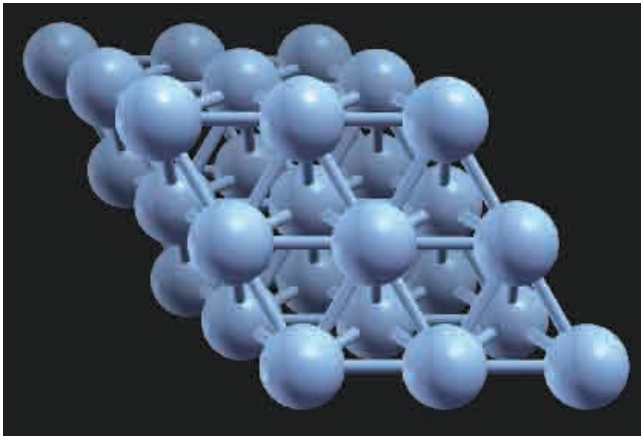


Figure 2
Structure des phases α et γ .

**Au niveau microscopique,
les interactions entre électrons
sont à l'origine de la transition**

L'interprétation actuelle repose sur l'importance des interactions entre électrons. Dans la classification périodique des éléments, la charge du noyau augmente en même temps que le nombre d'électrons. Or, d'après la mécanique quantique, les électrons s'empilent dans des couches atomiques. À chacune d'elles, correspond une probabilité différente de trouver l'électron en un point donné. En arrivant au cérium, un électron se loge dans une couche (*aussi appelée orbitale*) d'une symétrie nouvelle (*appelée 4f*). Il se trouve que cette orbitale est essentiellement localisée très près du noyau. Il serait coûteux en énergie d'ajouter un deuxième électron dans l'orbitale 4f, car la répulsion entre électrons serait très forte dans une couche si localisée. Or, ce sont les électrons, qui, en se délocalisant, assurent la cohésion d'un solide, si bien que l'électron 4f dans le cérium ne pourra participer à la liaison chimique que dans des conditions particulières, comme l'a montré *Johansson* en 1974 [2]. Par ailleurs, la phase γ est paramagnétique. Cela montre qu'il existe des moments magnétiques locaux, donc que les électrons restent dans leur couche atomique sans se délocaliser. Par contre, dans la phase α , il n'existe pas de moments locaux. Dans ce cas, les électrons sont donc partiellement délocalisés et participent à la liaison chimique, d'où le plus petit volume de cette phase. Des expériences dites de photoémission, qui consistent à mesurer l'énergie nécessaire pour ajouter ou enlever un électron au système, permettent de le mettre en évidence. Un spectre de photoémission représente, en fonction de l'énergie, l'efficacité de ce processus. Les spectres expérimentaux sont représentés sur la figure 3. Nous voyons que, dans les deux phases, il est nécessaire d'utiliser une grande énergie (*plusieurs eV*) pour modifier d'une unité le nombre d'électrons autour d'un atome. Cela montre que, même dans la phase α , les électrons sont partiellement localisés. Par contre,

il existe un pic correspondant à une énergie nulle, uniquement dans la phase α . Cela provient du fait que les électrons commencent à se délocaliser dans cette phase. Notons que pour décrire la plus forte cohésion de la phase α , *Pauling* et *Zachariasen* devaient supposer que l'électron 4f localisé était promu dans des orbitales délocalisées, ce qui a été contredit par les expériences plus récentes.

L'objectif de notre travail est de décrire la transition à partir de la mécanique quantique. Cette théorie est précise dans la description des systèmes de petites tailles (*atomes*). Pour étudier un solide, il est nécessaire de recourir à des approximations. Or, les plus usuelles ne permettent que de décrire, soit des électrons complètement délocalisés, soit une situation quasi

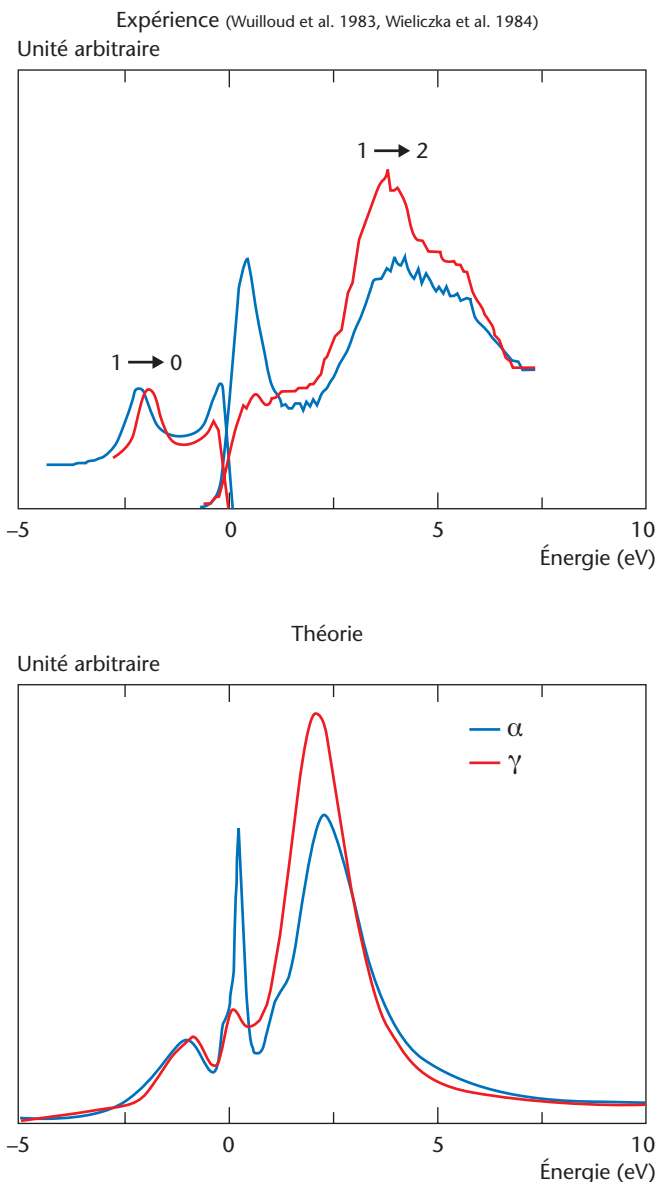


Figure 3
Spectres de photoémissions inverse et directe, expérimentaux (*en haut*) et théoriques (*en bas*). La variation du nombre d'électrons est indiquée pour les pics à haute énergie.

atomique. Une méthode développée depuis une dizaine d'années [3] permet de décrire les deux limites dans un même formalisme, en prenant en compte correctement le cas où les électrons sont partiellement localisés, comme dans le cas du cérium α . Dans cette méthode de calcul – appelée “Théorie du champ moyen dynamique” (DMFT) – le problème des orbitales localisées (comme les orbitales $4f$) est traité exactement – au prix d'un effort de calcul important – les approximations étant reportées dans d'autres parties du problème. En collaboration avec des chercheurs de l'École polytechnique et du RICS (Japon), nous avons mis en œuvre cette méthode dans un formalisme général. Nous l'avons, en particulier, appliquée à la description des spectres de photoémission [1]. Nous retrouvons les résultats publiés précédemment [4] et nous décrivons les principales caractéristiques de ces spectres (figure 3), notamment l'apparition d'un pic à énergie nulle dans la phase α .

L'entropie est indispensable pour décrire la transition

D'autres informations peuvent être extraites du diagramme de phase. Remarquons, tout d'abord, l'analogie formelle avec le diagramme de la transition liquide-gaz. Dans les deux cas, nous observons un point critique, et le signe de la pente de la ligne de transition de phase est positif. La thermodynamique nous enseigne que cela est dû à l'entropie plus importante de la phase γ par rapport à la phase α . En effet, s'il faut une pression plus importante pour provoquer la transition α - γ lorsque la température augmente, cela signifie que la phase de plus grand volume (γ) est de plus en plus stabilisée lorsque la température augmente (et il se trouve que l'entropie thermodynamique prend une plus grande importance à haute température). Le calcul numérique montre que son importance est si grande qu'elle inverse l'ordre énergétique des phases. Nous avons appliqué la méthode DMFT au calcul de l'énergie. Nous évaluons la stabilité des deux phases. Non seulement nous retrouvons le rôle prépondérant de l'entropie, mais nous montrons que l'entropie est nécessaire pour que la transition se produise [1].

L'entropie provient du nombre d'états accessibles au système, donc, en quelque sorte, au nombre de degrés de liberté. Il est clair que les particules d'un gaz ont une entropie de mouvement bien plus grande que celle du liquide. Dans le cas du cérium, nous pouvons proposer l'explication plausible suivante : l'aimantation des électrons $4f$ localisés peut prendre plusieurs valeurs dans la phase γ , d'où une valeur importante pour l'entropie, alors que dans la phase α , le moment local a disparu ainsi que l'entropie associée.

Cette étude du cérium souligne donc le rôle de l'entropie dans les transitions dues à la localisation des électrons. Cela ouvre aussi la voie à l'exploration de transitions faisant intervenir des géométries plus complexes et, à terme, à des calculs prédictifs lorsque les expériences sont difficiles à réaliser.

Références

- [1] B. AMADON, S. BIERMANN, A. GEORGES, F. ARYASETIAWAN, “The α - γ transition of Cerium is entropy-driven”, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, p. 066402 (2006).
- [2] B. JOHANSSON, “ α - γ transition in Cerium is a Mott transition”, *Philos. Mag.*, **30**, p. 469 (1974).
- [3] A. GEORGES, G. KOTLIAR, W. KRAUTH, M. J. ROZENBERG, “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions”, *Rev. Mod. Phys.*, **68**, p. 13 (1996).
- [4] K. HELD, A. K. MCMAHAN, R. T. SCALETTAR, “Cerium volume collapse: results from the merger of dynamical mean-field theory and local density approximation”, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, p. 276404 (2001).