

un diagramme de phase théorique (figure 23) avec un point critique, séparant la phase non magnétique de la phase magnétique ; ce diagramme relie la valeur de E_{OP} de la transition à la température T . La demi-largeur Δ de l'état lié virtuel a été estimée à quelques centièmes d'électron-volt, d'après les expériences d'absorption optique (J.F. Wilkins et al. 1962) ou d'après les récents calculs de bandes (J.O. Dimmock et al. 1964). De plus, pour avoir une valeur raisonnable de la température T_c du point critique, on doit prendre un rapport J/U de l'ordre de $1/2$ à $1/3$.

Comme nous l'avons expliqué dans la partie 4.3., on considère le métal pur comme une collection d'impuretés indépendantes. On applique le modèle d'impureté au cas du métal pur, car les fonctions d'onde $4f$ ont une extension spatiale très petite par rapport aux distances interatomiques. Cette approximation est d'autant plus valable qu'on a des moments magnétiques désordonnés et est donc plus justifiée dans les phases paramagnétiques, comme le Cérium $-\gamma$.

Pour une impureté de Cérium dans une matrice normale, la variation du nombre d'électrons de conduction avec la pression est infiniment petite par rapport au nombre total d'électrons de conduction de la matrice ; le transfert d'électrons des états liés virtuels $4f$ à la bande de conduction se fait à l'énergie de Fermi. Au contraire, dans le métal pur de Cérium, le transfert d'électrons est fini et il faut en tenir compte correctement dans le calcul de l'énergie.

On construit ici un modèle simple pour décrire le métal pur de Cérium en partant de la situation du Lanthane qui a trois électrons de conduction.

L'énergie libre \mathcal{G}_L du métal pur de Lanthane est :

$$\mathcal{G}_L = \mathcal{G}_0 + \frac{\alpha}{2} (v - v_0)^2 \quad (68)$$

\mathcal{G}_0 est une constante indépendante du volume et v_0 le volume atomique du Lanthane à pression nulle. La formule (68) est valable pour de petites variations de volume. En faisant varier le volume à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre doit être nulle. Nous négligeons les termes d'entropie dus aux phonons et aux électrons de conduction, car la largeur de bande est certainement très grande par rapport à kT . Ceci revient à négliger l'expansion thermique du Lanthane.