



**HAL**  
open science

# Etude thermodynamique de la structure à antiphases périodiques dans le système Cu-Au

Michel Avignon

► **To cite this version:**

Michel Avignon. Etude thermodynamique de la structure à antiphases périodiques dans le système Cu-Au. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1967. Français. NNT : . tel-03364276

**HAL Id: tel-03364276**

**<https://theses.hal.science/tel-03364276>**

Submitted on 4 Oct 2021

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

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

T0228  
1967/3eC

1967-6  
(643) 3eC

T H E S E  
présentée  
A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir  
LE TITRE DE DOCTEUR DU TROISIEME CYCLE  
DE MAGNETISME ET PHYSIQUE DU SOLIDE

par  
Michel AVIGNON



ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA STRUCTURE A ANTIPHASES PERIODIQUES  
DANS LE SYSTEME Cu-Au

Soutenu le 21.12.1967

devant la commission d'examen

MM.	L. NEEL	Président
	B. DREYFUS	
	B.K. CHAKRAVERTY	Examineurs
	R. MONTMORY	

LISTE DES PROFESSEURS

DOYENS HONORAIRES : M. MORET  
M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

M. HEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique
HEILMANN R.	Chaire de Chimie	BESSON J.	Chaire de Chimie
KRAVTCHEK J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques
CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	MICHEL R.	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale
WEIL L.	Chaire de Thermodynamique	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotech.
FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	YOCCOZ J.	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	DEGELMAS J.	Chaire de Géologie Générale
BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARCIER J.C.	Chaire de Physique
OZENDA P.	Chaire de Botanique	EUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	ARNAUD P.	Chaire de Chimie M.P.C.
KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques M.P.C.	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
HOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	BARHOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. GALVANI O.	Mathématiques	PAUTHENET R.	Electrotechnique
REULOS R.	Théorie des Champs	BARJON R.	Physique Nucléaire
AYANT Y.	Physique Approfondie	SILBER R.	Mécanique des Fluides
GALLISSOT	Mathématiques	DREYFUS B.	Thermodynamique
Mme LUTZ E.	Mathématiques	KLEIN J.	Mathématiques
BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
LLIBOUTRY L.	Géophysique	BRISSENEAU P.	Physique
GERBER R.	Mathématiques	Mme KOFLER L.	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. GIDON P.	Géologie et Minéralogie	ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des Fluides	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD P.	Géologie	DUCROS P.	Minéralogie Cristallogra.	ROBERT A.	Chimie Papetière
PERRET R.	Servomécanisme	GLENAT R.	Chimie	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie	LACAZE A.	Thermodynamique	BONNET G.	Electronique
Mme SOUTIF J.	Physique	BARRA J.	Mathématiques Appliquées	CAUQUIS G.	Chimie Générale
COHEN J.	Electrotechnique	COUMES A.	Electronique	BONNETIER L.	Chimie Minérale
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides	DEGRANGE C.	Zoologie	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées	PEBAY PEROULA	Physique		

PROFESSEURS ASSOCIES

M. KAPP-ZINN	Botanique	PARTHE E.	Physique du Solide
AHAR H.	Physique du Solide	MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

M. DODU J.	Mécanique des Fluides	DES RE P.	Chimie S.C.P.N.	SOMM J.C.	Electrochimie
HACQUES G.	Calcul Numérique	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.	ZADWORYN F.	Electronique
LAUCIA R.	Physique Automatique	VALENTIN P.	Physique M.P.C.	DURAND F.	Chimie Physique
Mme KAHANE J.	Physique	BERTRANDIAS JP.	Mathématiques Appliquées	CARLIER G.	Biologie Végétale
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique		T.M.P.	AUBERT G.	Physique M.P.C.
Mme DESPORTES C.	Chimie	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
Mme BOUCHE L.	Mathématiques		T.M.P.	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures	CHIBON P.	Biologie Animale
Mme BONNIER M.J.	Chimie	PAYAN J.J.	Mathématiques	IDELMAN S.	Physiologie Animale
KAHANE A.	Physique Générale	Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.	BLOCH D.	Electrotechnique
DOLIQUE J.M.	Electronique	LONGQUEU J.P.	Physique	BRUGEL L.	I. U. T.
BRIERE G.	Physique M.P.C.	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées	SIBILLE R.	I. U. T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. RADELLI L.	Géologie	SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides	YAMADA O.	Physique du Solide
KEYSTON J.	Thermodynamique	CHEEKE J.	Thermodynamique	WITROWSKI A.	Physique Générale
WAKIYAMA T.	Physique du Solide				

Je tiens à exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut qui m'a accueilli dans son laboratoire, et qui me fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie Monsieur R. Montmory de m'avoir permis de faire ce travail dans son service.

Je prie Monsieur le Professeur B. Dreyfus d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Monsieur Chakraverty, en suivant quotidiennement mon travail a su en diriger le cours. Par ses précieux conseils il a guidé mes premiers pas dans la recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

## P L A N

I	INTRODUCTION	p.1
II	BUT DE NOTRE TRAVAIL	4
III	ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA SUPERPERIODE	
	A. Détermination du paramètre d'ordre à longue distance S	6
	B. Etude des composantes de Fourier de la solution S(x)	13
	C. Calcul de l'énergie libre	16
	D. Détermination de la période M	24
IV	ETUDE DETAILLEE DES TERMES D'ENERGIE DU SYSTEME INHOMOGENE	27
	A. Energie libre $f_0(S)$	27
	B. Coefficient de l'énergie de gradient K	
	1. Approximation de Bragg-Williams	38
	2. Approximation de Yang-Li	41
	C. Energie élastique	47
	D. Diminution de l'énergie des électrons de conduction	52
V	DISCUSSION	57
	CONCLUSION	61
	APPENDICE I	
	APPENDICE II	

## I - INTRODUCTION.

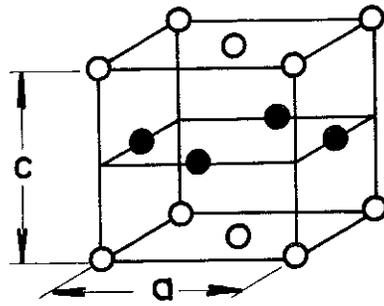
Les alliages binaires AB et  $A_3B$  ont généralement des structures ordonnées dont le comportement peut être expliqué par une interaction entre atomes proche-voisins. Différents degrés d'approximation ont été développés afin de mieux rendre compte des propriétés de ces structures <sup>(1,2)</sup>. Cependant, certains de ces alliages tels AuCu,  $Cu_3Au$ ,  $Cu_3Pd$ ,  $Cu_3Pt$ , possèdent des structures plus complexes avec de longues périodes appelées structures à "antiphases périodiques" ou "superpériodes", le premier exemple ayant été découvert par C.H. Johansson et J.O. Linde <sup>(3)</sup>. De nombreuses études expérimentales ont été faites depuis <sup>(4)</sup>, en particulier par H. Sato et ses collaborateurs <sup>(5)</sup>, montrant que cette structure était une phase d'équilibre et non un état métastable.

L'alliage AuCu possède une structure ordonnée, CuAu I, stable aux températures inférieures à environ 390°C, ayant une symétrie tétragonale avec une maille élémentaire représentée par la figure 1. La structure à antiphases périodiques, CuAu II, est décrite par une maille élémentaire plus complexe, comme celle de la figure 2, cela correspond à l'alternance régulière de domaines antiphases contenant chacun M mailles élémentaires de CuAu I, la quantité 2M est appelée la "période" de la structure. Cette phase est stable entre la phase CuAu I et la phase désordonnée. Le diagramme de phase est représenté par la figure 3.

Les caractéristiques essentielles de la superpériode sont les suivantes :

1. Jusqu'à maintenant cette structure a été observée principalement pour des alliages de métaux nobles ayant une structure cubique faces centrées dans leur phase désordonnée.

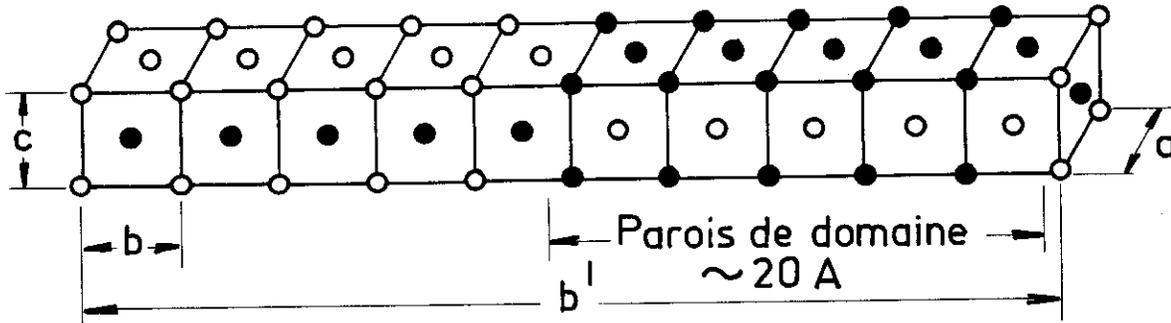
Fig: 1



○ - Atome de Cu  
● - Atome de Au

Maille de CuAu I

Fig: 2



Maille de CuAu II

Diagramme de phase du système Cu-Au  
 (d'après Hansen et Anderko<sup>23</sup>)

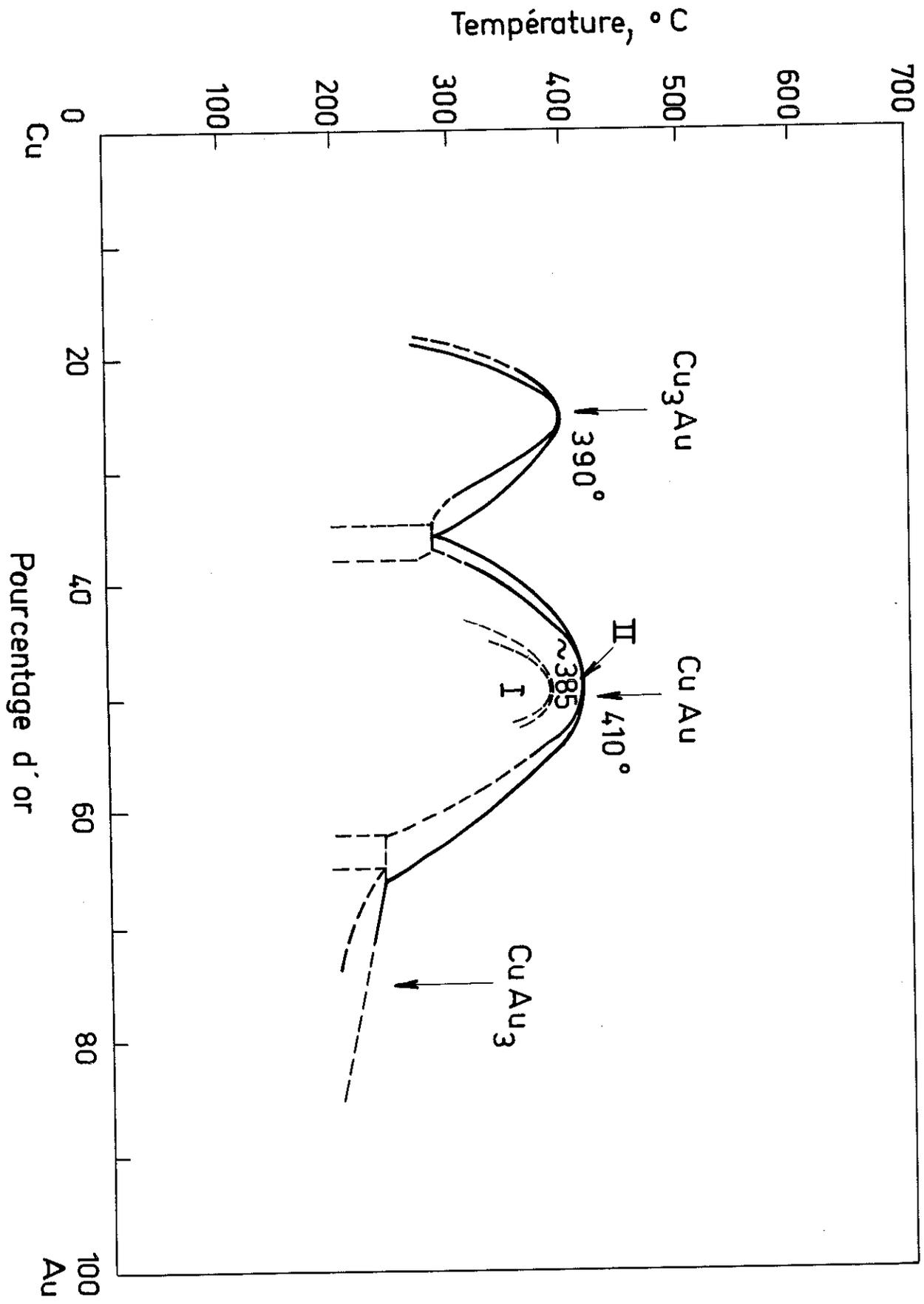


Fig: 3

2. C'est une phase d'équilibre définie.

3. La période est une caractéristique d'un alliage donné mais pas de la température, du moins en première approximation. Péro et Jehanno <sup>(6)</sup> ont donné la valeur  $2M = 10,26$  pour CuAu 50 % - 50 %.

4. Une distorsion du réseau se produit dans la direction de la superpériode <sup>(7)</sup> ; cette direction étant toujours celle des axes cristallographiques.

5. Par l'addition d'éléments tels Ga, Al, Ni, Pd, In, Mn Sn, ... à CuAu, Sato et Toth <sup>(5)</sup> ont observé une variation de la période ; il est même possible de faire apparaître ou disparaître la superpériode suivant le pourcentage d'élément additionnel.

Le problème de base est de savoir pourquoi certains alliages préfèrent prendre cette structure compliquée qui est la superpériode plutôt que garder la structure ordonnée commune plus simple. Sato et Toth <sup>(5,8)</sup>, par une étude systématique, ont cherché à mettre en évidence le facteur stabilisant la superpériode : l'énergie des électrons de conduction. L'interprétation de Sato et Toth est basée sur le mécanisme suivant, initialement introduit par Jones <sup>(9)</sup> pour l'explication des parois de phases des alliages et suggéré vaguement par Slater <sup>(10)</sup> pour le cas de CuAu II : le potentiel périodique pour les électrons de conduction associé avec la structure ordonnée donne des "gaps" d'énergie dans la bande de conduction, quand ceux-ci apparaissent en contact avec la surface de Fermi, l'énergie des électrons de conduction est abaissée au maximum. Mais la diminution de l'énergie des électrons de conduction par l'introduction d'une "période" déterminée n'est pas le seul changement d'énergie, sans quoi la superpériode serait toujours la phase stable au détriment de la structure normale.

Il existe des termes d'énergie qui s'opposent à ce dernier, un d'entre eux est évidemment l'énergie de paroi introduite par les régions entre domaines antiphases, auquel s'ajoute l'énergie résultant de la distorsion du réseau dans le sens de la superpériode ; l'ensemble de ces termes pourra être appelé "énergie de paroi". C'est l'importance relative de ces deux termes d'énergie : diminution de l'énergie des électrons de conduction et énergie de paroi qui va déterminer laquelle des deux structures normale et superpériodique sera stable.

Villain (11) et Pick (12) ont fait des études statistiques sur les transitions de phase de CuAu, mais ils n'ont pas tenu compte explicitement de l'énergie électronique. Tachiki et Teramoto (13) ont également étudié théoriquement le système Cu-Au sur la base de l'approximation de Bragg-Williams, en tenant compte de l'énergie électronique.

Tous ces calculs souffrent du fait que l'existence de la superpériode est prise comme point de départ et que l'on étudie ensuite la stabilité de cette structure, mais nous pensons qu'il serait plus logique d'arriver à l'existence de cette superpériode par des considérations thermodynamiques.

## II - BUT DE NOTRE TRAVAIL.

Nous allons faire une étude thermodynamique de la superpériode. La superpériode étant essentiellement un système inhomogène vis-à-vis du paramètre d'ordre à longue distance  $S$ , on doit pouvoir la décrire par une variation spatiale de ce paramètre.

Pour cela nous allons utiliser la méthode de Landau et Lifchitz <sup>(14)</sup> adoptée également par Cahn et Hilliard <sup>(15)</sup>, en écrivant l'énergie libre par unité de volume de système inhomogène sous la forme d'un terme, dit "homogène" correspondant à l'énergie libre qu'aurait ce volume s'il était homogène, et d'un terme de gradient. Nous tiendrons également compte du comportement collectif du cristal par l'introduction de la diminution de l'énergie des électrons de conduction.

Cette méthode permet non seulement de traiter analytiquement le problème des transitions de phase avec une structure "superpériodique", mais aussi d'introduire un mode de formation de la superpériode par des fluctuations étendues du paramètre d'ordre. Ce mode de formation est très différent de la nucléation-croissance conventionnelle (fluctuations intenses et localisées). Cette possibilité a déjà été suggérée par C. Smith <sup>(16)</sup>.

Dans la partie III nous ferons une étude phénoménologique en déterminant le profil du paramètre d'ordre  $S$  par minimisation de l'énergie libre totale ; nous étudierons les composantes de Fourier de la solution obtenue et nous les comparerons aux valeurs expérimentales de Pério-Jehanno <sup>(6)</sup> et Ogawa-Iwasaki <sup>(17)</sup>.

Nous calculerons ensuite l'énergie libre de la superpériode afin d'en étudier la stabilité vis-à-vis de la phase ordonnée I et de la phase désordonnée.

Dans la partie IV nous étudierons les termes d'énergie intervenant dans l'étude phénoménologique :

- le terme homogène par l'approximation de Yang-Li (18),
- l'énergie de gradient du fait de l'inhomogénéité du système,
- l'énergie élastique résultant de la distorsion du réseau,
- la diminution de l'énergie des électrons de conduction.

### III - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA SUPERPERIODE.

#### A. Détermination du paramètre d'ordre à longue distance S.

Nous allons consacrer cette partie à l'étude du système Cu-Au 50 % - 50 %, à la température T.

La superpériode telle qu'elle est représentée sur la figure 2 correspond à l'alternance de régions +S et -S, le paramètre d'ordre S étant défini par :

$$S = \theta_{\alpha} - \theta_{\beta} \quad (1)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les sites du réseau occupés dans l'état ordonné parfait du type I, par les atomes d'or et de cuivre ;  $\theta_{\alpha}$  et  $\theta_{\beta}$  sont les fractions respectives de sites  $\alpha$  et  $\beta$  occupés par les atomes d'or. Ainsi +S et -S correspondent à l'échange de sites  $\alpha$  et  $\beta$ , donc exactement à deux domaines "antiphases".

Nous considérons donc maintenant un système désordonné soumis à des fluctuations étendues et périodiques dans une direction x (correspondant à un axe cristallographique) du paramètre d'ordre à longue distance S(x).

Nous allons écrire l'énergie libre de ce système inhomogène à l'aide du modèle de Landau et Lifchitz, l'énergie libre totale par unité de volume est considérée comme fonction de S et de ses dérivées successives.

Pour un cristal ayant une symétrie cubique la forme de l'énergie libre totale F est :

$$F = \int_{\text{cristal}} \left[ f'(S) + \sum_{\substack{n_1=1 \\ n_2=0}}^{\infty} K(n_1, n_2, S) (\nabla S)^{2n_1} (\nabla^2 S)^{2n_2} \right] dV$$

Lorsque le gradient ( $\vec{\nabla}S$ ) est faible on peut se limiter au premier terme du développement de F et utiliser l'expression :

$$F = \int_{\text{cristal}} \left[ f'(S) + K(\vec{\nabla}S)^2 + \dots \right] dV \quad (2)$$

où  $K(\vec{\nabla}S)^2$  représente l'énergie de gradient tout à fait analogue à l'énergie de paroi entre deux phases distinctes, ou entre deux domaines magnétiques. Le coefficient K, appelé coefficient de gradient est en général positif et certainement fonction de S, mais nous le supposerons constant tout au long de ce travail. Le terme  $f'(S)$  correspond à l'énergie de l'unité de volume ayant le paramètre d'ordre S. Dans  $f'(S)$  on trouve l'énergie libre  $f_0(S)$  qui aurait l'unité de volume si S était constant à travers tout le cristal (c'est-à-dire l'énergie libre de CuAu I), mais aussi les termes d'énergie qui naissent de la périodicité de S :

a) en particulier le terme qui représente la diminution de l'énergie des électrons de conduction lorsqu'apparaît la longue période. Ce terme étudié qualitativement par Sato et Toth semble bien être un facteur déterminant de l'apparition de la superpériode, cette diminution d'énergie à la limite de zone de Brillouin est proportionnelle à  $S^2$  (21,19,20), nous l'écrivons sous la forme  $-a_e S^2$ .

b) le terme élastique dû aux déformations du réseau. Les conditions de continuité empêchent chaque élément de volume de prendre l'arrangement atomique normal sans contraintes ; il y a ainsi une densité d'énergie qui est effectivement due à la déformation induite par la périodicité. Ce terme que nous essaierons de déterminer dans la partie IV est proportionnel à  $S^4$ , nous l'écrivons  $\beta S^4$ .

Pour calculer  $f_0(S)$ , énergie libre par unité de volume de CuAu I, nous utiliserons l'approximation du tétraèdre de C.N. Yang et Y.Y. Li (18). Cette méthode est nécessaire car c'est l'approximation la plus simple qui permette de rendre compte correctement des phénomènes d'ordre dans une structure cubique faces centrées du type CuAu I, ceci car parmi les atomes proche-voisins d'un atome donné certains sont proche-voisins entre eux (nous calculerons dans la partie IV  $f_0(S)$  pour différentes valeurs de la température T).

La fluctuation envisagée ayant lieu dans la direction x, l'expression de F est :

$$F = \int \left[ f'(S) + K \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \dots \right] dV \quad (2)$$

avec  $f'(S) = f_0(S) - \alpha_e S^2 + \beta S^4 \quad (3)$

Pour étudier l'équilibre thermodynamique du système nous conservons la même forme d'énergie, et le profil  $S(x)$  est tel que F soit minimum ; il est donc déterminé par la variation eulérienne de (2) soit :

$$f'(S) + K \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 - \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)} \left[ f'(S) + K \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 \right] = \text{Constante}$$

d'où  $f'(S) - K \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 = \text{Constante} \quad (4)$

ou sous forme différentielle :

$$\frac{\partial f'}{\partial S} - 2K \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = 0 \quad (5)$$

Si la valeur maximum de S pouvant exister dans le cristal est  $S_{\max}$ , nous devons bien sûr avoir :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right)_{S=S_{\max}} = 0$$

En utilisant cette condition dans (4) on tire :

$$\text{Constante} = f'(S_{\max}).$$

d'où :

$$K \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 = f'(S) - f'(S_{\max}) \quad (4a)$$

Afin de pouvoir conduire analytiquement les calculs nous prenons pour la fonction  $f'(S)$  l'approximation au 4e ordre en S soit :

$$f'(S) = f'(0) + \alpha S^2 + \beta S^4 \quad (6)$$

Avec cette expression l'équation (5) devient

$$K \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - \alpha S - 2\beta S^3 = 0 \quad (7)$$

La solution périodique générale de (7) est :

$$S = S_{\max} \operatorname{sn} \left( \frac{\lambda x}{b} / m \right) \quad (8)$$

$\operatorname{sn}(u/m)$  étant la fonction elliptique de Jacobi de module  $m$  ; la période de la fonction est  $4k(m)$  où  $k(m)$  est l'intégrale elliptique complète de première espèce. Le module  $m$  est compris entre 0 et 1 ;

Lorsque  $m$  varie de 0 à 1 la fonction  $\operatorname{sn}(u/m)$  varie depuis la fonction sinus jusqu'à la fonction tangente hyperbolique ;  $b$  est la longueur de la maille du réseau dans la direction  $x$ .

Les paramètres  $\lambda$ ,  $m$  et  $S_{\max}$  sont reliés par les deux expressions suivantes :

$$-\frac{K}{b^2} \lambda^2 (1+m) = \alpha \quad (9)$$

$$\frac{K}{b^2} \lambda^2 \cdot \frac{m}{S_{\max}^2} = \beta$$

d'où 
$$\lambda^2 = \frac{-\alpha - \beta S_{\max}^2}{(K/b^2)} \quad (10)$$

et 
$$m = \frac{\beta S_{\max}^2}{-\alpha - \beta S_{\max}^2} \quad (11)$$

Pour pouvoir obtenir la solution périodique (8) il faut donc que  $\alpha$  soit négatif,  $\beta$  positif et :

$$S_{\max}^2 < -\frac{\alpha}{2\beta}$$

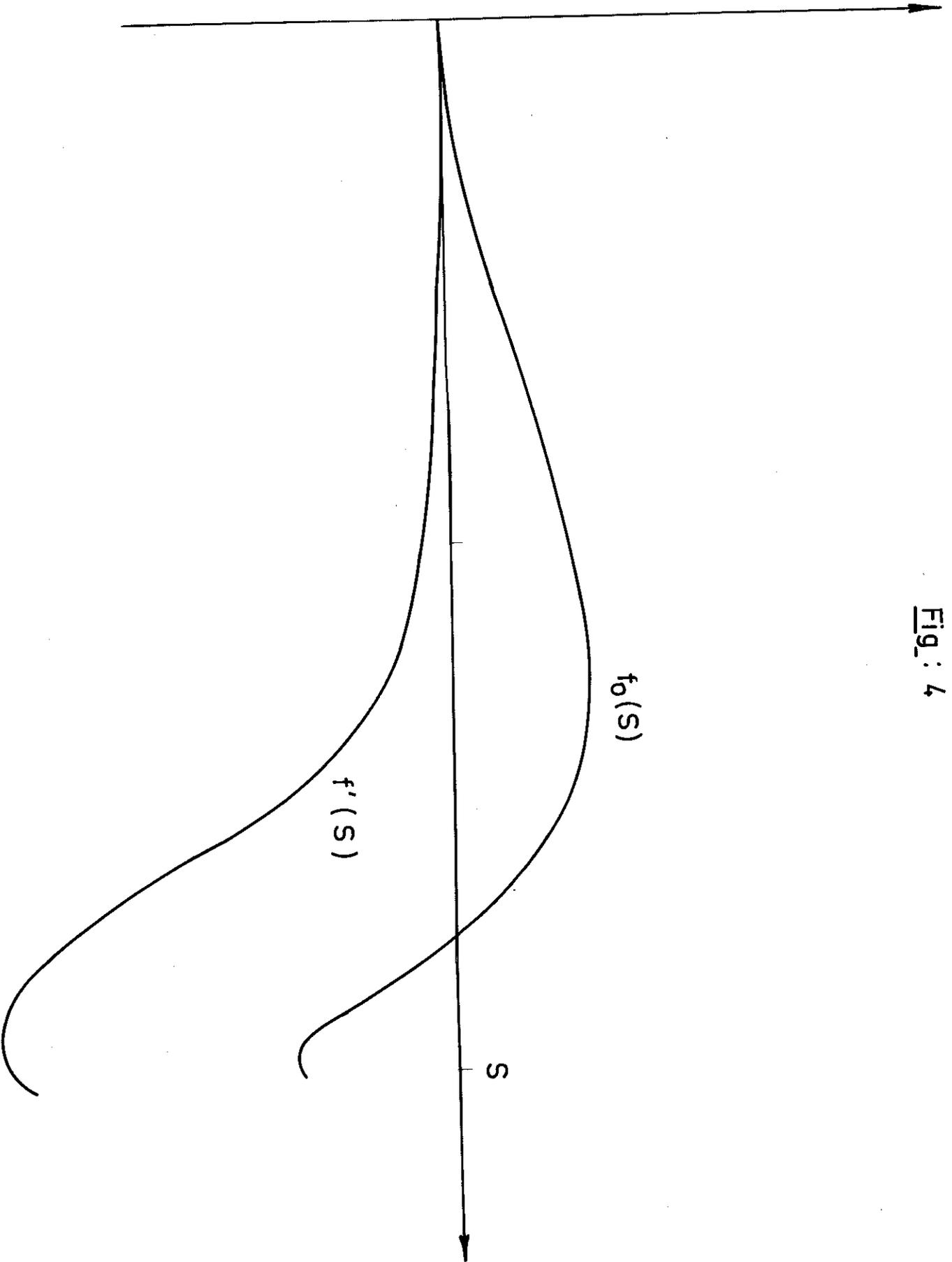
L'allure de  $f'(S)$  est donc celle de la figure 4 sur cette même figure nous avons également reporté la forme de  $f_0(S)$ .

D'après (9) ou (10) et (11) nous avons deux conditions pour fixer les trois paramètres  $\lambda$ ,  $m$  et  $S_{\max}$ , nous garderons donc la période de  $S(x)$  comme indéterminée, et nous la notons  $2Mb$  ;  $\lambda$  et  $m$  sont reliés à  $M$  par :

$$2Mb = \frac{4k(m) \cdot b}{\lambda}$$

soit  $M\lambda = 2k(m) \quad (12)$

Fig. 4



Nous verrons par la suite comment nous pouvons déterminer M.

Sur la figure 5 nous avons tracé  $s = \frac{S(x)}{S_{\max}}$  pour M fixé et pour différentes valeurs de m.

Lorsque m varie de 0 à 1 s varie depuis la fonction sinus jusqu'à la fonction "créneau", qui correspond à la description habituelle de la superpériode.

Pour déterminer  $\lambda$ , m et  $S_{\max}$ , nous avons donc les relations (10), (11) et (12).

En portant (11) et (12) dans (13) on obtient une équation implicite en  $S_{\max}$  :

$$\frac{Mb}{2} \sqrt{\frac{-\alpha - \beta S_{\max}^2}{K}} = k \left( \frac{\beta S_{\max}^2}{-\alpha - \beta S_{\max}^2} \right) \quad (13)$$

ou en m :

$$\frac{M}{2} \sqrt{\frac{-\alpha}{K/b^2}} = k(m) \sqrt{1+m} \quad (14)$$

Nous pouvons obtenir m par l'intersection des deux courbes

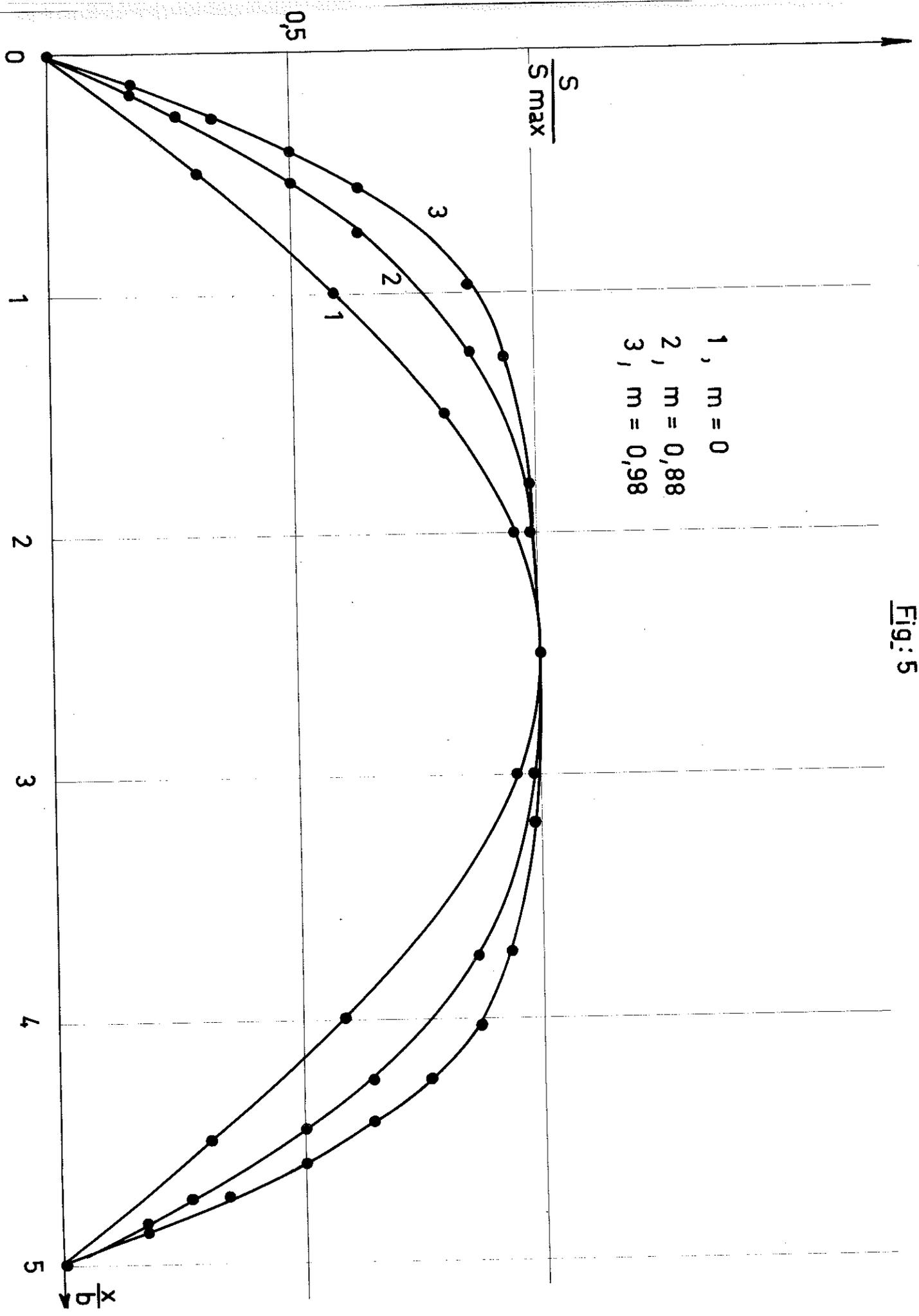
$$y_1 = \frac{M}{2} \sqrt{\frac{-\alpha}{K/b^2}} (1+m)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad y_2 = k(m) \quad (15)$$

Ainsi le seul paramètre qui détermine m est  $\frac{-\alpha}{K/b^2}$  ensuite  $\frac{-\alpha}{\beta}$  sert à déterminer  $S_{\max}$ .

La courbe  $y_1$  est une fonction décroissante de m, d'ordonnée à l'origine  $\frac{M}{2} \sqrt{\frac{-\alpha}{K/b^2}}$ , alors que  $y_2$  est une fonction

croissante de m d'ordonnée à l'origine  $\frac{\pi}{2}$  ; pour avoir une valeur de m il faut donc que :

Fig: 5



$$\frac{-\alpha}{K/b^2} \geq \frac{\pi^2}{M^2} \quad (16)$$

Pour  $\frac{-\alpha}{K/b^2} = \frac{\pi^2}{M^2}$ , la solution est  $m = 0$ , d'où  $S_{\max} = 0$ .

Pour  $M$  donné, et pour une température  $T$  donnée,  $\alpha$  est fixé, la relation (16) devient une condition sur le coefficient de gradient  $K$  : pour avoir une valeur de  $m$  il faut que :

$$\frac{K}{b^2} < \frac{(-\alpha)M^2}{\pi^2} \quad (17)$$

En première approximation nous prendrons pour  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f'}{\partial S^2} \right|_{S=0} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \right|_{S=0} - \alpha_e \quad (18)$$

Pour un alliage du type CuAu I,  $\left. \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \right|_{S=0}$  a une valeur positive à toute température (voir le calcul dans la partie IV), donc  $\alpha < 0$  entraîne

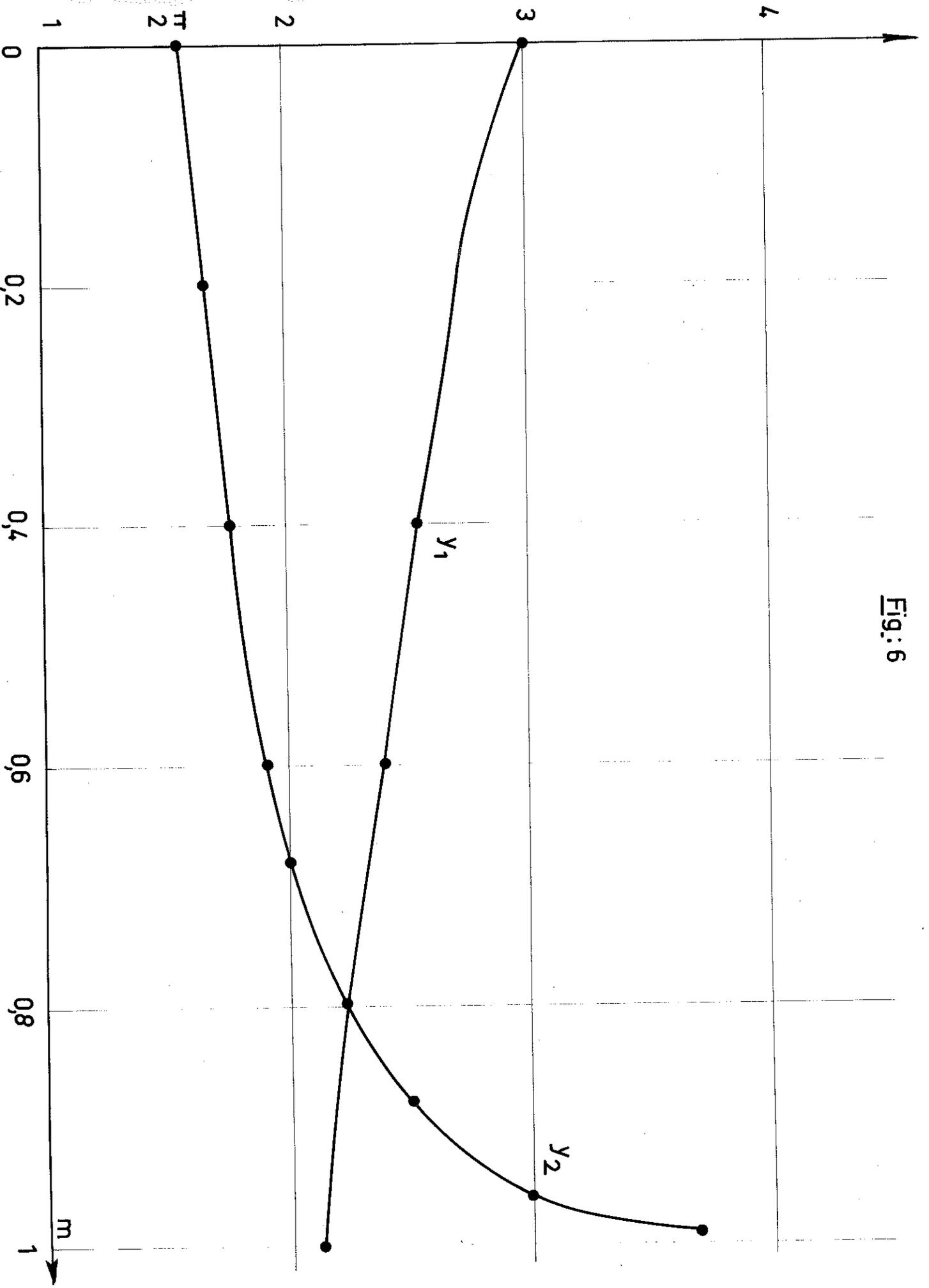
$$\alpha_e > \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \right|_{S=0}$$

L'inégalité (17) est une condition entre  $\frac{K}{b^2}$  et  $\alpha_e$ .

Si  $\frac{K}{b^2}$  a une valeur trop élevée il n'y aura pas de solution  $S(x)$  périodique qui soit un état d'équilibre.

Sur la figure 6 nous avons tracé  $y_1$  et  $y_2$ , nous voyons que si  $\frac{K}{b^2}$  croît, alors  $m$  décroît, donc  $S_{\max}$  décroît. A une augmentation du coefficient de gradient  $K$ , le système réagit donc en diminuant  $S_{\max}$  c'est-à-dire en diminuant le gradient  $\frac{\partial S}{\partial x}$ , la période  $2Mb$  étant supposée fixe.

Fig: 6



Contrairement à la théorie de Tachiki et Teramoto nous n'avons pas supposé au préalable l'existence de la superpériode, mais nous venons de voir qu'en considérant le système global comme un système inhomogène on obtient par minimisation de l'énergie libre totale une fonction  $S(x)$  périodique qui est une description naturelle de la superpériode.

B. Etude des composantes de Fourier de la solution  $S(x)$ .

Le seul contrôle expérimental de la fonction  $S(x)$  est la détermination de ses composantes de Fourier ; en fait, seules les deux ou trois premières composantes sont mesurables aux rayons X. Les valeurs obtenues par Jehanno-Pério (6) ne sont pas en très bon accord avec celles plus récentes de Iwasaki et Ogawa (17). Ces derniers ont en plus déterminé les valeurs de  $S_{\max}$  dans une grande partie de la zone de stabilité de CuAu II.

La décomposition en série de Fourier de  $sn(u/m)$  est : (22)

$$sn(u/m) = \frac{2\pi}{k\sqrt{m}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^{n+\frac{1}{2}}}{1-q^{2n+1}} \sin(2n+1) \frac{\pi u}{2k} \quad (19)$$

d'où

$$S = S_{\max} sn\left(\frac{\lambda x}{b}/m\right) = \frac{2\pi S_{\max}}{k\sqrt{m}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^{n+\frac{1}{2}}}{1-q^{2n+1}} \sin \frac{(2n+1)\pi \lambda x}{2kb}$$

soit avec (12)

$$S = S_{\max} \frac{2\pi}{k\sqrt{m}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{q^{n+\frac{1}{2}}}{1-q^{2n+1}} \cos(2n+1) \frac{\pi x}{Mb}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$S = \sum_n S_{2n+1} \cos(2n+1) \frac{\pi x}{Mb} \quad (20)$$

avec 
$$S_{2n+1} = S_{\max} \frac{2\pi}{k \sqrt{m}} (-1)^n \cdot \frac{q^{n+\frac{1}{2}}}{1-q^{2n+1}}$$

où  $q = \exp\left(-\pi \frac{k'}{k}\right)$

$k'$  étant la période complémentaire de  $\text{sn}(u/m)$   $k'(m) = k(1-m)$  ;  
 $k$ ,  $k'$  et  $q$  sont donnés par les tables (24).

d'où 
$$\frac{S_{2n+1}}{S_1} = (-1)^n \frac{q^n(1-q)}{1-q^{2n+1}} = (-1)^n \cdot \frac{q^n}{1+q+\dots+q^{2n}}$$

en particulier 
$$\frac{S_3}{S_1} = -\frac{q(1-q)}{1-q^3} \quad \text{et} \quad \frac{S_5}{S_1} = \frac{q^2(1-q)}{1-q^5}$$

Lorsque le module  $m$  tend vers 1,  $q$  tend aussi vers 1

donc 
$$\frac{S_{2n+1}}{S_{\max}} \rightarrow (-1)^n \frac{2\pi}{k} \frac{1}{1-q^{2n+1}}$$

et  $k \rightarrow \infty$ ,  $k' \rightarrow \frac{\pi}{2}$ .

d'où 
$$q = \exp\left(-\pi \frac{k'}{k}\right) \approx 1 - \pi \frac{k'}{k}$$

$$1 - q^{2n+1} \approx (2n+1) \frac{\pi k'}{k}$$

donc 
$$\frac{S_{2n+1}}{S_{\max}} \rightarrow (-1)^n \frac{4}{\pi(2n+1)}$$

ainsi lorsque  $m \rightarrow 1$ ,  $S_{2n+1}$  tend vers la valeur des composantes de Fourier de la fonction "créneau".

Le paramètre  $m$  ne peut tendre vers 1 que de deux manières :

- soit parce que  $\frac{K}{b^2}$  devient très faible
- soit parce que  $(-\alpha)$  devienne très grand ; pour  $\alpha$  donné  $(-\alpha)$  augmente si  $\frac{\partial f_0(S)}{\partial S^2} \Big|_{S=0}$  diminue donc si la température  $T$

décroit vers zéro, mais de toute façon  $(-\alpha)$  ne peut exéder  $\alpha_e$ , de plus la zone de stabilité de CuAu II se situant autour de  $T_c$ , ce cas là ne présente pas beaucoup d'intérêt.

Les valeurs des rapports  $\left| \frac{S_3}{S_1} \right|$  et  $\left| \frac{S_5}{S_1} \right|$  données par Jehanno-Pério et Iwasaki-Ogawa sont respectivement :

$$\left| \frac{S_3}{S_1} \right| \approx 0,25, \quad \left| \frac{S_5}{S_1} \right| \approx 0,10$$

et  $\left| \frac{S_3}{S_1} \right| \approx 0,14 - 0,16, \quad \left| \frac{S_5}{S_1} \right|$  trop faible pour être mesuré.

D'autre part pour un alliage autour de 40 % d'Au, Pério a donné les valeurs :

$$\left| \frac{S_3}{S_1} \right| \approx 0,20 \quad \text{et} \quad \left| \frac{S_5}{S_1} \right| \approx 0,06$$

Sur la figure 7 nous avons tracé les valeurs de  $\left| \frac{S_3}{S_1} \right|$  et  $\frac{S_5}{S_1}$  obtenues par le présent calcul.

Nous remarquons immédiatement que les résultats de Jehanno-Pério correspondent à notre modèle pour des valeurs de  $m$  qui sont :

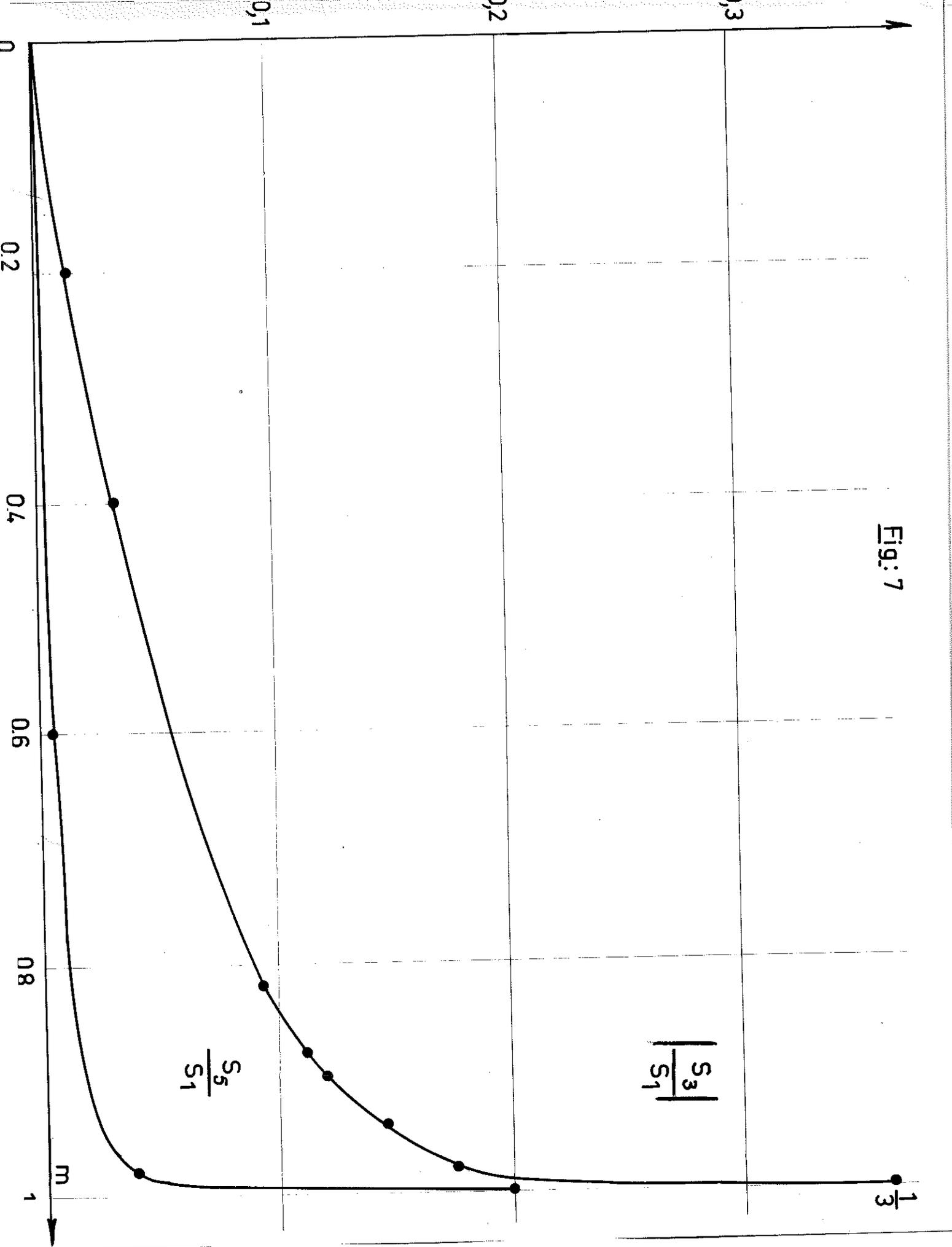
$$m \approx \sin^2 89^\circ \approx 0,9996 \quad (q=0,4 \left| \frac{S_3}{S_1} \right| \approx 0,24 \quad \text{et} \quad \frac{S_5}{S_1} \approx 0,1)$$

et  $m = 0,99$  pour l'alliage 40 % d'Au.

Les résultats de Ogawa-Iwasaki sont également en accord avec notre calcul pour  $m \approx 0,97 - 0,96$ .

La fonction d'ordre à longue distance  $S(x)$  que nous avons obtenu permet donc de décrire correctement la structure à anti-phases périodiques. Celle-ci ne présente pas de discontinuité aux parois de domaines ; ce fait signalé par Pério n'est pas obtenue par Tachiki et Teramoto.

Fig: 7



C. Calcul de l'énergie libre.

Dans ce paragraphe nous allons calculer l'énergie libre  $F$  du cristal ayant le paramètre d'ordre  $S(x)$ , à l'aide de l'équation (2) et étudier la stabilité des trois phases.

Si  $L$  est la longueur du cristal dans la direction  $x$ ,

$$F = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \left[ f'(S) + K \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \dots \right] dx \quad (2a)$$

avec  $f'(S) = f(0) + \alpha S^2 + \beta S^4 \quad (6)$

En utilisant (4a), (2a) devient :

$$F = \frac{1}{L} \left[ f'(S_{\max}) + 2K \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \dots \right] dx$$

A l'aide de (10) et (11), on peut calculer  $f'(S_{\max})$

$$f'(S_{\max}) = - \lambda^2 S_{\max}^2 \cdot \frac{K}{b^2}$$

On effectue ensuite le changement de variable  $u = \frac{\lambda x}{b}$  et on tient compte du fait que la fonction à intégrer est paire, d'où :

$$F = f(0) + \frac{K}{b^2} \cdot S_{\max}^2 \cdot \lambda^2 + \frac{1}{2k} \cdot 2 \cdot \frac{K}{b^2} \cdot S_{\max}^2 \cdot \lambda^2 \cdot I. \quad (21)$$

où

$$I = \int_0^{2k} \left[ - (1+m) \operatorname{sn}^2 u + m \operatorname{sn}^4 u \right] du \quad (21a)$$

Pour calculer l'intégrale du second membre  $I$  nous utiliserons la relation suivante :

$$(\alpha+1) \int \operatorname{sn}^{\alpha} u \, du = (\alpha+2)(1+m) \int \operatorname{sn}^{\alpha+2} u \, du - (\alpha+3)m \int \operatorname{sn}^{\alpha+4} u \, du + \operatorname{sn}^{\alpha+1}(u) \operatorname{cn}(u) \operatorname{dn}(u) \quad (22)$$

La relation (22) permet de calculer  $\int_0^{2k} \operatorname{sn}^4(u) \, du$  en fonction de  $J = \int_0^{2k} \operatorname{sn}^2 u \, du$ .

$$\text{soit : } m \int_0^{2k} \operatorname{sn}^4 u \, du = -\frac{2k}{3} + \frac{2}{3}(1+m) J \quad (23)$$

d'où :

$$F = f(0) + \frac{K}{b^2} \cdot S_{\max}^2 \cdot \lambda^2 + \frac{2K}{b^2} \cdot S_{\max}^2 \cdot \lambda^2 \cdot \frac{1}{2k} \left[ -\frac{1}{3}(1+m)J - \frac{2k}{3} \right]$$

soit finalement :

$$F = f(0) + \frac{1}{3} \cdot \frac{K}{b^2} \cdot S_{\max}^2 \cdot \lambda^2 - \frac{K}{b^2} \cdot S_{\max}^2 \cdot \lambda^2 \frac{(1+m)}{3k} J \quad (24)$$

$$\text{or } m \int_0^t \operatorname{sn}^2 u \, du = -E(t) + t \quad (25)$$

où  $E(t)$  est l'intégrale elliptique de deuxième espèce,

$$E(t + 2k) = E(t) + 2E \quad E(0) = 0$$

$E$  est l'intégrale elliptique complète de deuxième espèce d'où l'expression de  $F$ .

$$F = f(0) + \frac{1}{3} \frac{(-\alpha)}{\beta} \left[ -\alpha - \beta S_{\max}^2 \right] g(m) \quad (26)$$

$$\text{avec } g(m) = \frac{m}{m+1} - 2 \frac{k-E}{k} \quad (26a)$$

Afin d'obtenir  $F$  en fonction de la température nous devons d'abord déterminer  $m$ ,  $\alpha$  et  $S_{\max}$  en fonction de la température.

La fonction  $g(m)$  est représentée sur la figure 8. Lorsque  $m$  varie de 0 à 1,  $g(m)$  varie de 0 à  $-\frac{3}{2}$ , et  $\frac{\partial g(m)}{\partial m} = 0$  pour  $m = 0$ .

Puisque la fonction  $g(m)$  est toujours négative, lorsqu'il existe  $m$  entre 0 et 1, c'est-à-dire lorsqu'il existe dans le cristal la structure superpériodique avec  $S(x)$  celle-ci a une énergie libre inférieure à  $f(\alpha)$ , elle est donc plus stable que l'état désordonné.

Transition CuAu II  $\rightarrow$  Désordonné ( $T_{c2}$ ).

Regardons maintenant quelles sont les valeurs des paramètres pour les transition II  $\rightarrow$  Désordonné. Nous avons vu que  $(-\alpha)$  était positif pour  $0 \leq m < 1$ , donc la condition  $F = f(\alpha)$  équivaut à  $m = 0$ .

La transition CuAu II  $\rightarrow$  Désordonné est donc déterminée par :

$$m = 0 \quad \left| S_{\max} = 0 \right| .$$

On peut maintenant regarder le comportement de  $F$  au voisinage de  $T_{c2}$ . Pour cela nous écrivons  $F$  sous la forme :

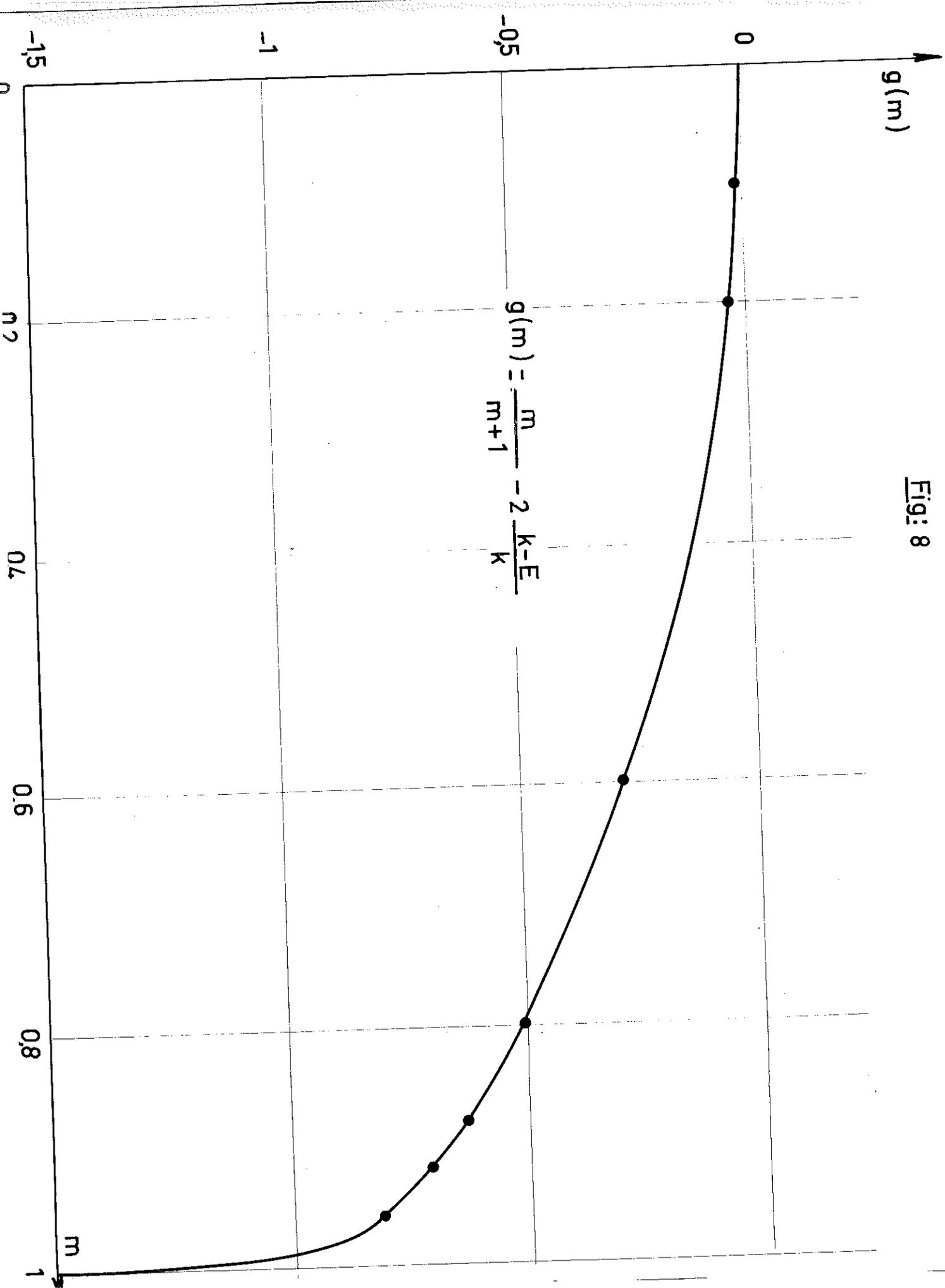
$$F = f(\alpha) + \frac{1}{3} \frac{(-\alpha)^2}{\beta} \cdot \frac{g(m)}{m+1} \quad (27)$$

Sous cette forme nous calculons  $\frac{\partial F}{\partial T}$ .

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{(-\alpha)^2}{\beta} \right] \times \frac{g(m)}{m+1} + \frac{(-\alpha)^2}{\beta} \frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{g(m)}{m+1} \right) \cdot \frac{\partial m}{\partial T} \right\}$$

$$\text{à } T = T_{c2}, \quad \frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{g(m)}{m+1} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{g(m)}{m+1} = 0$$

Fig: 8



$\frac{\partial}{\partial T} \frac{(-\alpha)^2}{\beta}$  a une valeur finie, donc si  $\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{m=0}$  a une valeur finie alors  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T=Tc_2} = 0$

Dans ce cas la courbe d'énergie libre est tangente à  $f(0)$  à  $T = Tc_2$ .

Transition CuAu I  $\rightarrow$  CuAu II ( $Tc_1$ )

La transition CuAu I  $\rightarrow$  CuAu II a lieu lorsque :

$$F - f_0(S_0) = 0 \quad (28)$$

$S_0$  étant la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre de CuAu I.

$$F - f_0(S_0) = \Delta f + \frac{1}{3} \frac{(-\alpha)^2}{\beta} \cdot \frac{g(m)}{m+1}$$

avec  $\Delta f = f(0) - f_0(S_0)$

La condition (28) devient donc :

$$\frac{1}{3} \frac{(-\alpha)^2}{\beta} \frac{g(m)}{m+1} = - \Delta f \quad \text{à} \quad T = Tc_1 \quad (28a)$$

La connaissance des deux quantités  $\frac{K}{b^2}$  et  $\alpha_e$  qui sont le reflet des propriétés du cristal déterminent complètement le problème de l'existence et de la stabilité de la superpériode ; cependant leur atteinte directe paraît très difficile aussi nous allons les prendre comme paramètres et les calculer par les conditions suivantes :

1.-  $m = 0.98$  à  $T = Tc_1$  ; à cette valeur de  $m$  correspond

$\left| \frac{S_3}{S_1} \right| \approx 0.18$  , et  $\left| \frac{S_5}{S_1} \right| \approx 0.04$  valeurs se situant entre celles qui ont été obtenues par Péro-Jehanno et Iwasaki-Ogawa.

2. - la zone de stabilité  $\Delta T = T_{c2} - T_{c1}$  est de  $30^\circ\text{C}$  conformément aux résultats expérimentaux.

Sachant que  $(-\alpha) = \frac{\pi^2}{M^2} \cdot \frac{K}{b^2}$  pour  $m = 0$ , nous obtenons

$$(-\alpha)_{T=T_{c2}} = \frac{\pi^2}{M^2} \cdot \frac{K}{b^2} \quad (29) \text{ et avec (18)}$$

$$-\frac{1}{2} \cdot \left. \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \right|_{S=0, T_{c2}} + \alpha_e = \frac{K}{b^2} \cdot \frac{\pi^2}{M^2} \quad (29a)$$

$\left. \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \right|_{S=0}$  varie à peu près linéairement avec  $T$  autour de

$T_c$  ( $T_c$  est la température de transition  $\text{CuAu} \rightarrow$  Désordonné) (figure 9).

La pente de cette droite est :

$$\frac{(0.25 - 0.1) \times 57.7 \cdot 10^8}{(1.1 - 0.75) T_c} \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3} \approx \frac{25 \cdot 10^8}{T_c} \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3} \quad (30)$$

d'où la dépendance de  $(-\alpha)$  sur la température.

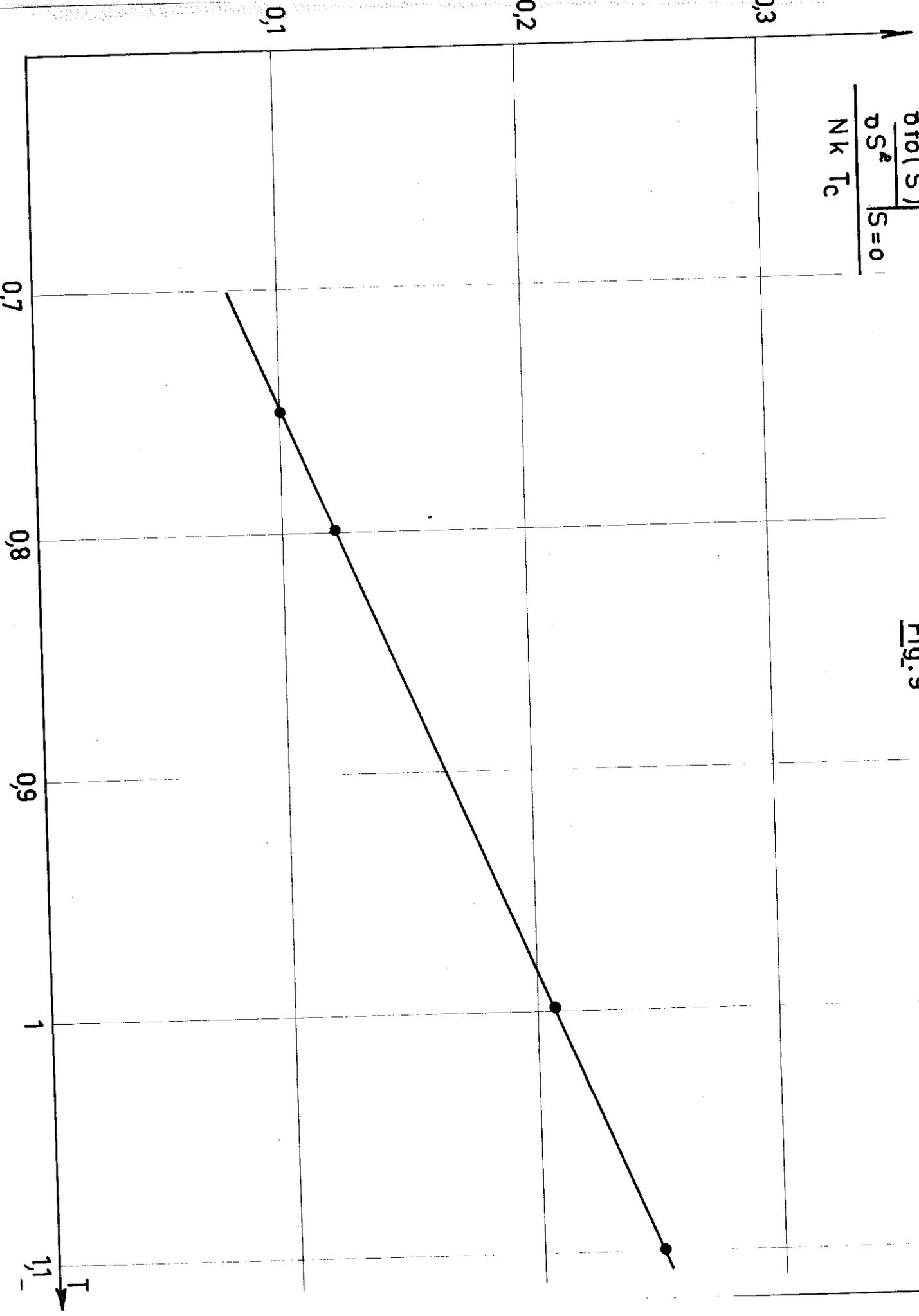
$$(-\alpha)_T = \frac{K}{b^2} \cdot \frac{\pi^2}{M^2} + \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \right|_{S=0, T_{c2}} - \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \right|_{S=0, T}$$

$$(-\alpha)_T = \frac{K}{b^2} \cdot \frac{\pi^2}{M^2} + \frac{1}{2} \cdot 25 \cdot 10^8 \cdot \left( \frac{T_{c2} - T}{T_c} \right) \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3} \quad (31)$$

$\Delta f$  varie également de façon linéaire autour de  $T_c$ , la pente de la droite étant :

$$\frac{\delta f_0(S)}{\sigma S^2} \Big|_{S=0} \quad \frac{1}{NK T_c}$$

Fig: 9



$$\frac{-(15.98 + 17.13)}{(1.096 - 0.910)T_c} 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3} \approx - \frac{17.8}{T_c} \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

$$\Delta f = - 17,8 \cdot 10^8 \cdot \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3} \quad (32)$$

Nous pouvons également calculer  $(-\alpha)_{T_{c1}}$  ; sur la figure 10 on a tracé  $m$  en fonction de  $x = \frac{M}{2} \sqrt{\frac{-\alpha}{K/b^2}}$  ainsi pour  $m = 0.98$ ,  $\frac{M}{2} \sqrt{\frac{-\alpha}{K/b^2}} \approx 4.7$ .

$$\text{d'où } (-\alpha)_{T_{c1}} = \frac{88,36}{M^2} \cdot \frac{K}{b^2} \quad (33)$$

On peut également obtenir  $(-\alpha)_{T_{c1}}$  par (31) et égaliser les deux expressions :

$$(-\alpha)_{T_{c1}} = \frac{K}{b^2} \frac{\pi^2}{M^2} + 12,5 \cdot 10^8 \frac{T_{c2} - T_{c1}}{T_c} = \frac{88,36}{M^2} \frac{K}{b^2}$$

La température  $T_c$  est une donnée du système CuAu I  $T_c \approx 660^\circ\text{K}$ .

De la relation précédente on obtient  $\frac{K}{b^2}$ , en prenant  $M=5$ ,

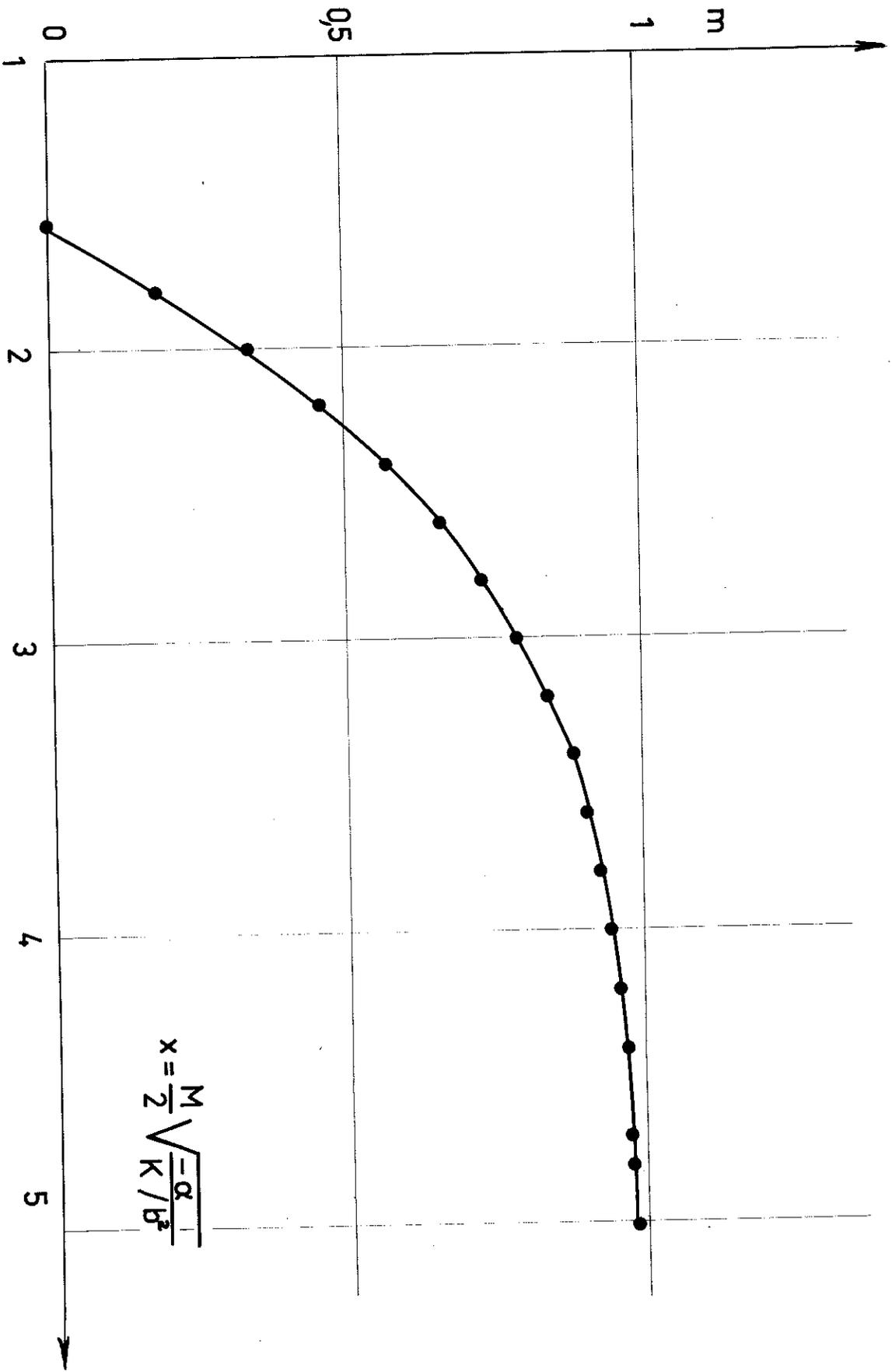
$$\frac{K}{b^2} \approx 1.78 \cdot 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

$$b \approx 4 \text{ \AA} \quad \text{d'où} \quad K \approx 2.8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{ergs}}{\text{cm}}$$

Il reste maintenant à calculer  $\alpha_e$ , pour cela nous devons utiliser la relation (28 a) et ainsi connaître  $\beta$ . Nous devons avoir  $\beta > 0$  ; si nous prenons la valeur théorique

$$\beta = \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f_0(S)}{\partial S^4} \Big|_{S=0} + \beta', \text{ on obtient } \beta < 0 \text{ car}$$

Fig: 10



$\frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f_0(S)}{\partial S^4} \Big|_{S=0}$  est négatif et que  $\beta'$  est trop faible pour

pouvoir compenser cette valeur négative. Mais si  $\alpha_e$  est suffisant pour que  $\alpha < 0$ , l'allure de  $f'(S) = f_0(S) - \alpha_e S^2 + \beta' S^4$  est bien celle de la figure 4., avec un minimum, nous prendrons donc une valeur de  $\beta$  ou plutôt de  $-\frac{\alpha}{\beta}$  dérivée de l'expérience. Pour pouvoir prendre la valeur théorique de  $\beta$  il serait nécessaire d'utiliser un développement de  $f'(S)$  au 6e ordre :

$$f'(S) = f_0(S) + \alpha S^2 + \beta S^4 + \gamma S^6$$

Nous prendrons donc une valeur ( $-\frac{\alpha}{\beta}$ ) que nous supposerons constante, la gamme de température  $\Delta T$  étant très étroite, soit  $(-\frac{\alpha}{2\beta}) = 0.818$  ce qui donne à  $Tc_1$

$$S_{\max} \approx 0.9$$

Avec (28 a) et (32), nous obtenons :

$$\frac{Tc_1 - Tc}{Tc} = - 0.00867 \quad Tc_1 - Tc \approx 6^\circ C$$

$$\text{et} \quad \frac{Tc_2}{Tc} = 1.036$$

$$\text{d'où} \quad Tc_1 \approx 381^\circ C$$

$$\text{et} \quad Tc_2 \approx 411^\circ C$$

$$\text{De (29 a) on tire} \quad \alpha_e = 0.7 \cdot 10^7 + 6.43 \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

$$\alpha_e = 6,5 \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{et } (-\alpha)_T = 0,7 \cdot 10^7 + 12,5 \cdot 10^8 \left(1,036 - \frac{T}{T_c}\right) \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3} \quad (34)$$

Avec la relation (34) nous pouvons maintenant calculer  $S_{\max}$ , et F en fonction de la température ; ces valeurs sont reportées dans le tableau I.

Dans le tableau II nous donnons les valeurs de  $S_1$  et de  $S_3$ .

Sur la figure 11 nous avons tracé  $S_{\max}$  en fonction de T, sur les figures 12, 13 et 14 nous avons reporté les valeurs de  $S_1$ ,  $|S_3|$  et de  $\left|\frac{S_3}{S_1}\right|$ . Sur toutes ces figures nous avons reporté les résultats expérimentaux de Iwasaki et Ogawa.<sup>(17)</sup> La concordance entre nos valeurs et les valeurs expérimentales est bonne pour  $S_1$  et  $S_{\max}$ , elle l'est un peu moins pour  $|S_3|$  et  $\left|\frac{S_3}{S_1}\right|$ .

Il est important de noter que  $S_{\max}$  varie très peu dans la zone  $380^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ , pour décroître ensuite brutalement lorsqu'on approche de  $T_{c2}$ , ceci correspond aux observations de Iwasaki et Ogawa.

Sur la figure 15, nous avons tracé les énergies libres de CuAu I et CuAu II.

La phase CuAu I est la plus stable à basse température, la phase désordonnée est stable à haute température et la superpériode de CuAu II est la phase stable dans la gamme intermédiaire de température. Nous voyons aussi clairement que la transition CuAu I  $\rightarrow$  CuAu II est du premier ordre et que la transition CuAu II  $\rightarrow$  Désordonné est du deuxième ordre ; nous chercherons la signification de ce fait dans la discussion finale.

TABLEAU I

$\frac{T}{T_c}$	T	$(-\alpha)$ $\times 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$	m	$\frac{g(m)}{m+1}$	S <sub>m</sub>	F-f(o) $\times 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$
0.99	380,4°C	6.45		-0.4787		-1.684
0.9913	381°C	6.29	0.98	-0.4504	0.9	-1.545
1	387°C	5.7	0.963	-0.4228	0.896	-1.314
1.01	393,6°C	3.95	0.925	-0.3740	0.887	-0.806
1.02	400,2°C	2.7	0.82	-0.2912	0.859	-0.429
1.03	406,8°C	1.45	0.5	-0.1333	0.738	-0.105
1.036	411°C	0.7	0	0	0	0

TABLEAU II

T	m	k	q	S <sub>m</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>3</sub>
381°C	0.98	3.354	0.228	0.9	1.0526	0.1875
387°C	0.963	3.04	0.195	0.896	1.035	0.1637
393,6°C	0.925	2.70	0.155	0.887	0.9991	0.1537
400,2°C	0.82	2.3	0.1056	0.859	0.9419	0.089
406,8°C	0.5	1.86	0.043	0.738	0.763	0.031
411°C	0	1.57	0	0	0	0

Fig. 11

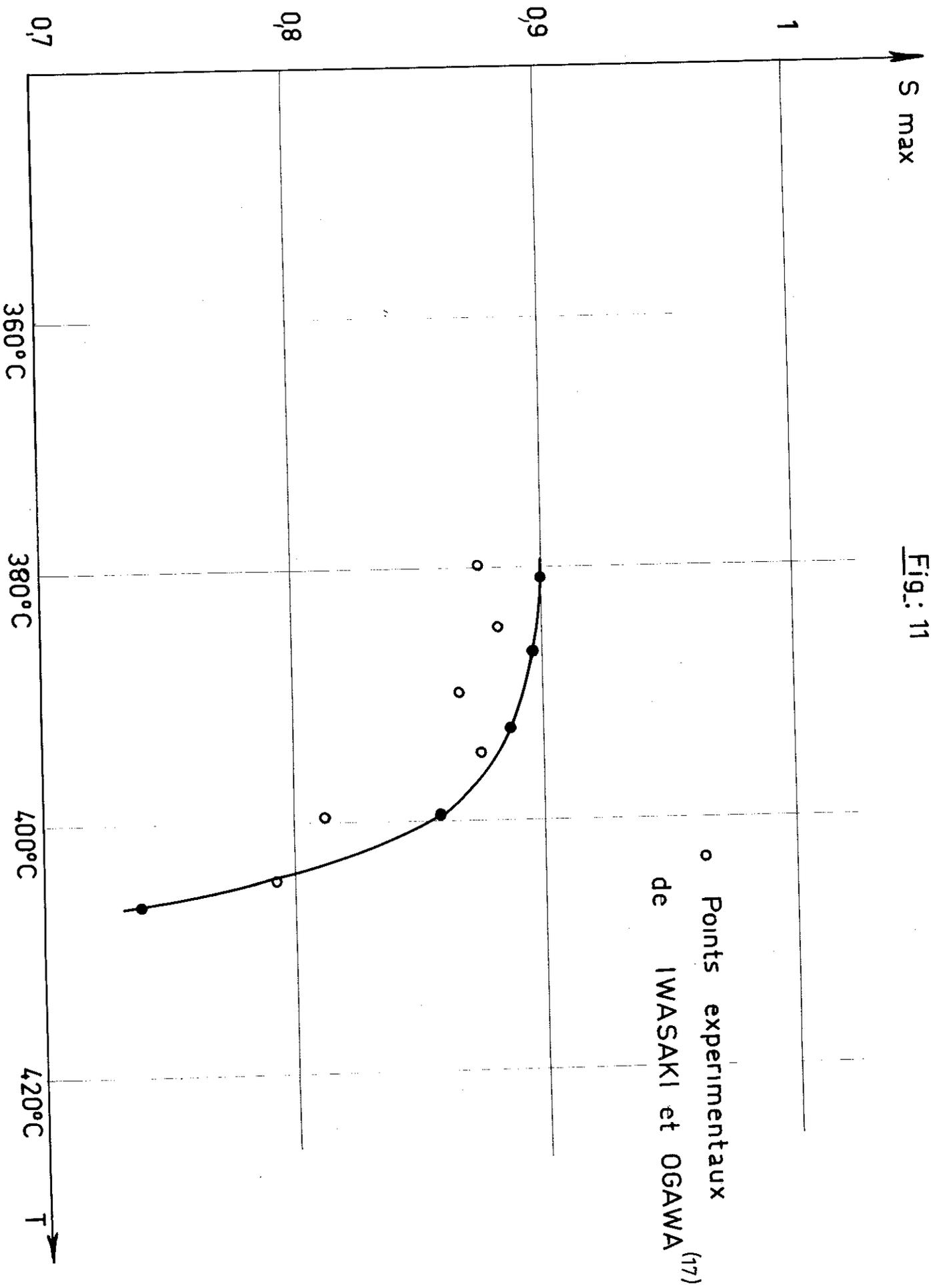


Fig:12

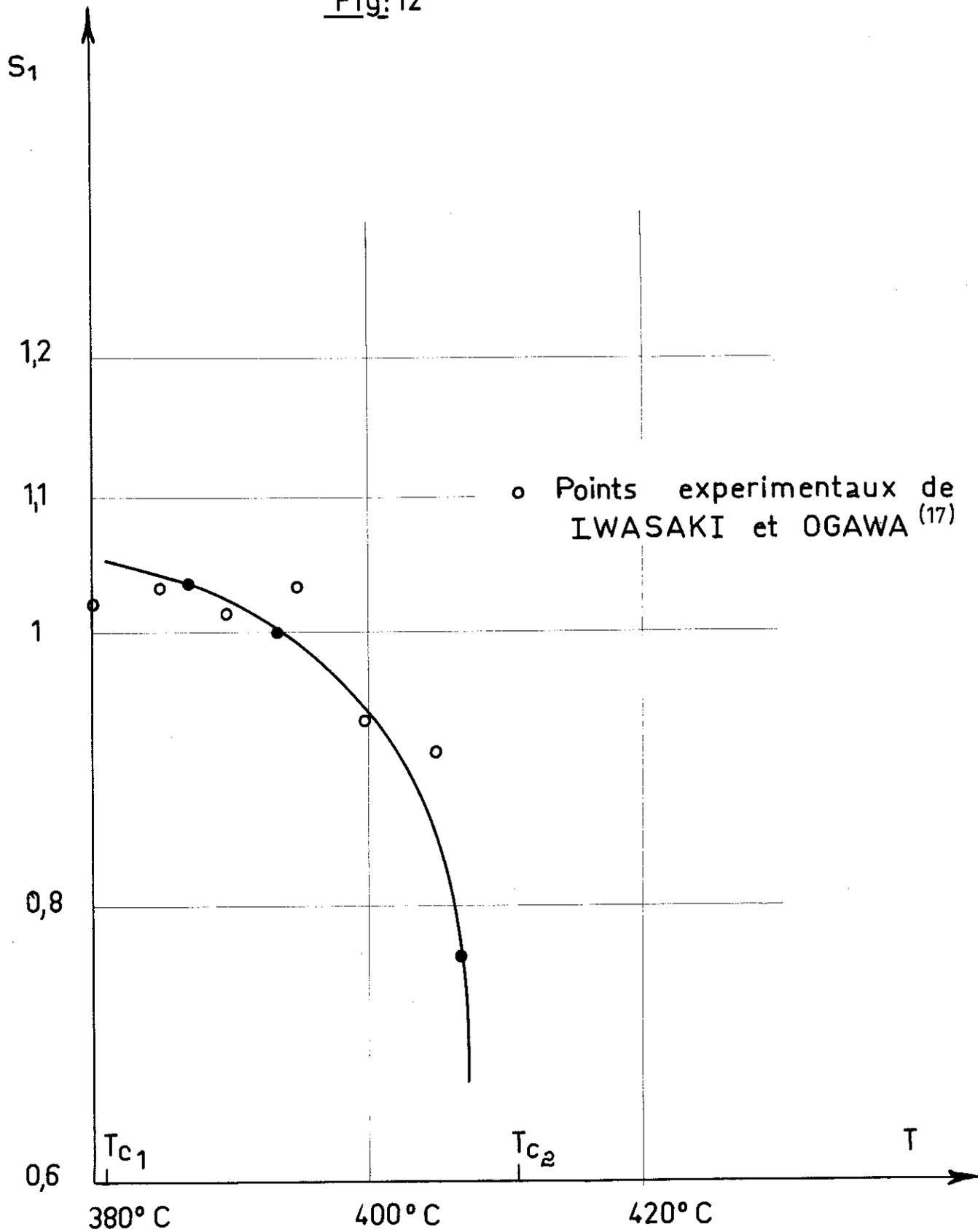


Fig. 13

o Points experimentaux  
de IWASAKI et OGAWA<sup>(17)</sup>

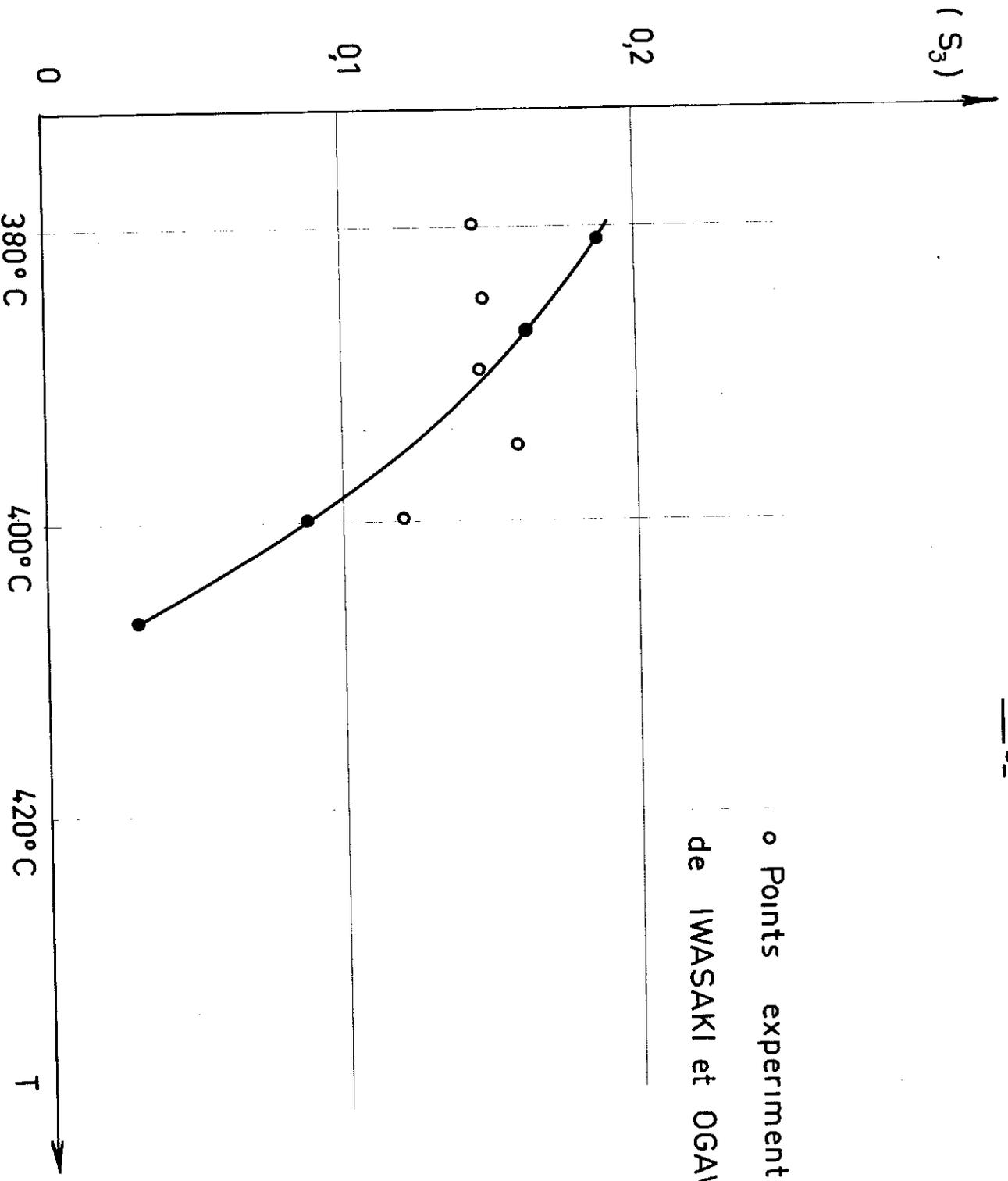
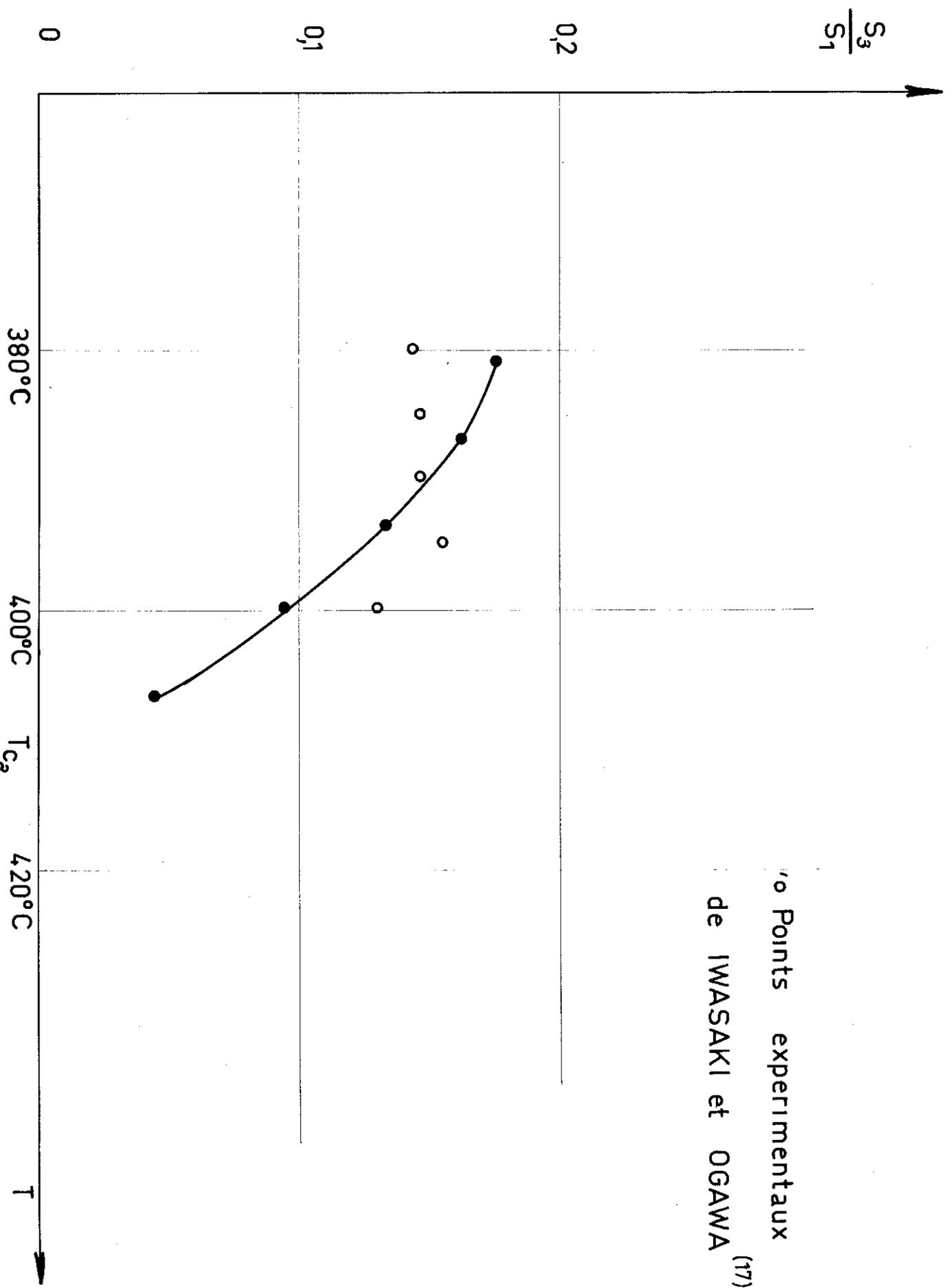


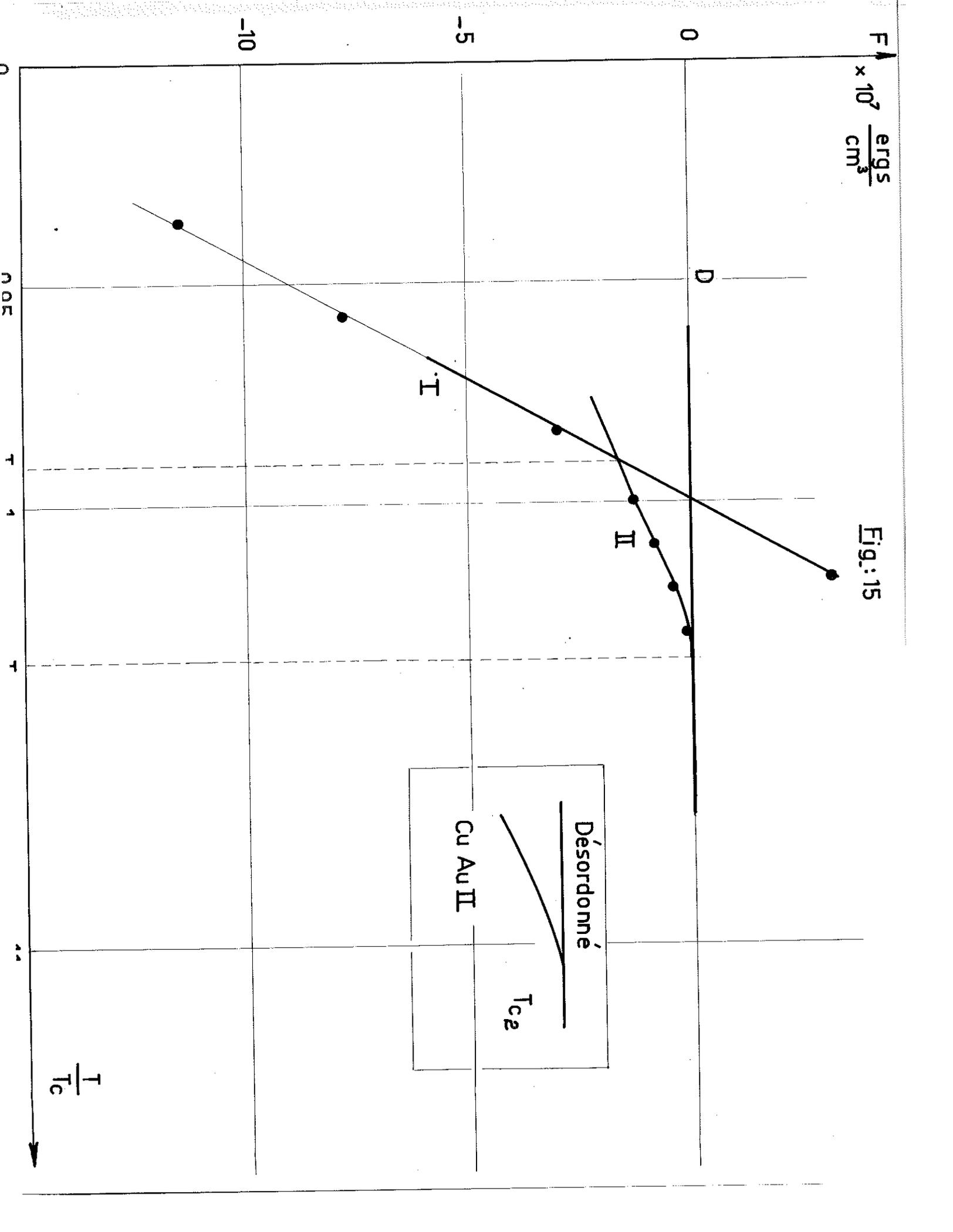
Fig : 14

10 Points experimentaux  
de IWASAKI et OGAWA  
(17)



$F \times 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$

Fig. 15



Désordonné  
Cu Au II  
 $T_{c2}$

$\frac{T}{T_c}$

D. Détermination de la période M.

L'énergie libre  $F = f(0) + \frac{1}{3} \frac{(-\alpha)^2}{\beta} \frac{g(m)}{m+1}$  que nous venons de calculer est fonction de la période M de la solution périodique S(x) par l'intermédiaire de m et du coefficient  $\alpha_e$  de la diminution de l'énergie des électrons de conduction contenu dans (- $\alpha$ ).

Comme nous le verrons dans la partie IV, la diminution de l'énergie des électrons de conduction présente un maximum pour une certaine valeur  $M_0$  de la période,  $M_0$  étant une fonction du rapport électron par atome ( $\frac{e}{a}$ ). Nous pouvons supposer une variation parabolique de  $\alpha_e$  en fonction de  $\frac{1}{M}$  au voisinage de  $\frac{1}{M_0}$ , soit :

$$\alpha_e = \alpha_0 \left[ 1 - \left( \frac{M_0}{M} - 1 \right)^2 \right] \quad (35)$$

Lorsque M tend vers l'infini  $\alpha_e$  devient nul, M infini correspond bien sûr à CuAu I ; pour  $M = M_0$ ,  $\alpha_e = \alpha_0$ .

Pour une température donnée, la valeur de la période M du profil S(x) existant dans le cristal, doit correspondre au minimum absolu de l'énergie libre F, donc :

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0$$

Puisque nous avons pris ( $-\frac{\alpha}{\beta}$ ) constant, cette condition s'écrit :

$$-\frac{\partial}{\partial M} \left[ -\alpha \cdot \frac{g(m)}{m+1} \right] = 0 \quad (36)$$

Le facteur  $\alpha$  étant multiplié par  $\frac{-g(m)}{m+1}$ , il y a déplacement du minimum  $M_0$  de  $(-\alpha_e)$ ; si  $M$  est la valeur du minimum de  $F$ , en supposant que la variation  $M - M_0$  est faible nous pouvons écrire  $M = M_0 (1 + \epsilon)$ .

Nous pouvons regarder la condition pour que  $M_0$  soit la solution de (36); pour cela il faut que :

$$\frac{g(m)}{m+1} \frac{\partial(-\alpha)}{\partial M} + (-\alpha) \cdot \frac{\partial}{\partial m} \frac{g(m)}{m+1} \cdot \frac{dm}{dM} = 0 \quad (37)$$

pour  $M = M_0$

Puisque  $\frac{\partial(-\alpha)}{\partial M} = 0$  pour  $M = M_0$  et que  $\left(\frac{\partial m}{\partial M}\right)_{M=M_0}$  n'est pas

infini [ nous avons tracé sur la figure 10,  $m$  en fonction de  $x = \frac{M}{2} \sqrt{\frac{-\alpha}{K/b^2}}$ , on peut donc calculer  $\frac{\partial m}{\partial M} = \frac{\partial m}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial M}$  ], il faut que  $\frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{g(m)}{m+1} \right) = 0$  soit  $m = 0$ , ce qui équivaut à  $T = T_{c_2}$ .

Ainsi  $M$  tend vers  $M_0$  lorsque  $T$  tend vers  $T_{c_2}$ . Un calcul numérique en prenant  $\alpha_0 \approx 6,5 \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$  nous a montré que  $\epsilon$  restait faible et n'excédait pas  $\frac{1}{40}$ , ce qui correspond à  $M - M_0 \approx 0.125$  pour  $M_0 \approx 5$ .

Nous voyons donc que la variation de  $M$  avec la température est très faible et que  $M \approx M_0$ ; ceci est en bon accord avec les observations expérimentales, la période  $M$  varie très peu et en abaissant la température dans la zone de stabilité de  $\text{CuAu II}$ , on trouve une légère augmentation de  $M$  (25).

Il apparaît ainsi que la diminution de l'énergie des électrons de conduction est le facteur important pour la détermination de la période  $M$ .

On pourra donc faire varier la période  $M_0$ , en modifiant la structure électronique de l'alliage c'est-à-dire en modifiant le rapport  $\frac{e}{a}$  ., ceci a été fait systématiquement par Sato et Toth (5) en ajoutant à l'alliage CuAu d'autres éléments tels Al, Ag, Zn, Mn, ... etc .

IV - ETUDE DETAILLEE DES TERMES D'ENERGIE DU SYSTEME INHOMOGENE.

A. Energie libre fo(S).

Nous rappellerons ici brièvement le calcul de l'énergie libre fo(S) de CuAu I par l'approximation du tétraèdre de Yang-Li (18) ; nous calculerons aussi les dérivées

$$\frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \text{ et } \frac{\partial^4 f_0(S)}{\partial S^4} .$$

Soit N le nombre de sites,  $\theta$  la concentration en atomes A (d'or par exemple).

La structure cubique faces centrées peut être divisée en quatre sous-réseaux cubiques simples. On considère le cristal comme la superposition de tétraèdres formés de sites proche-voisins, chacun des sites étant sur un des sous-réseaux (fig. 16). L'approximation de Yang-Li consiste à prendre N tétraèdres de telle façon qu'ils n'aient en commun que des sites ; cela revient à prendre les tétraèdres que l'on obtient en construisant le réseau cubique faces centrées compact.

Les sites de chaque groupe seront indiqués par les indices 1,2,3,4 suivant qu'ils seront sur les sous-réseaux 1,2,3 ou 4 soit  $q_i$  ( $i = 1,2,3,4$ ) la variable spécifiant l'occupation d'un site i.

$q_i = 1$  si le site i est occupé par un atome A (Au par exemple)  
 $q_i = 0$  si le site i est occupé par un atome B

Pour une distribution donnée des atomes dans le cristal soit N  $\left[ \begin{matrix} q_1 & q_2 & q_3 & q_4 \end{matrix} \right]$  le nombre de tétraèdres ayant la configuration  $(q_1 \ q_2 \ q_3 \ q_4)$  c'est-à-dire  $q_1$  atome A sur le site 1,  $q_2$  atome A sur le site 2, ....

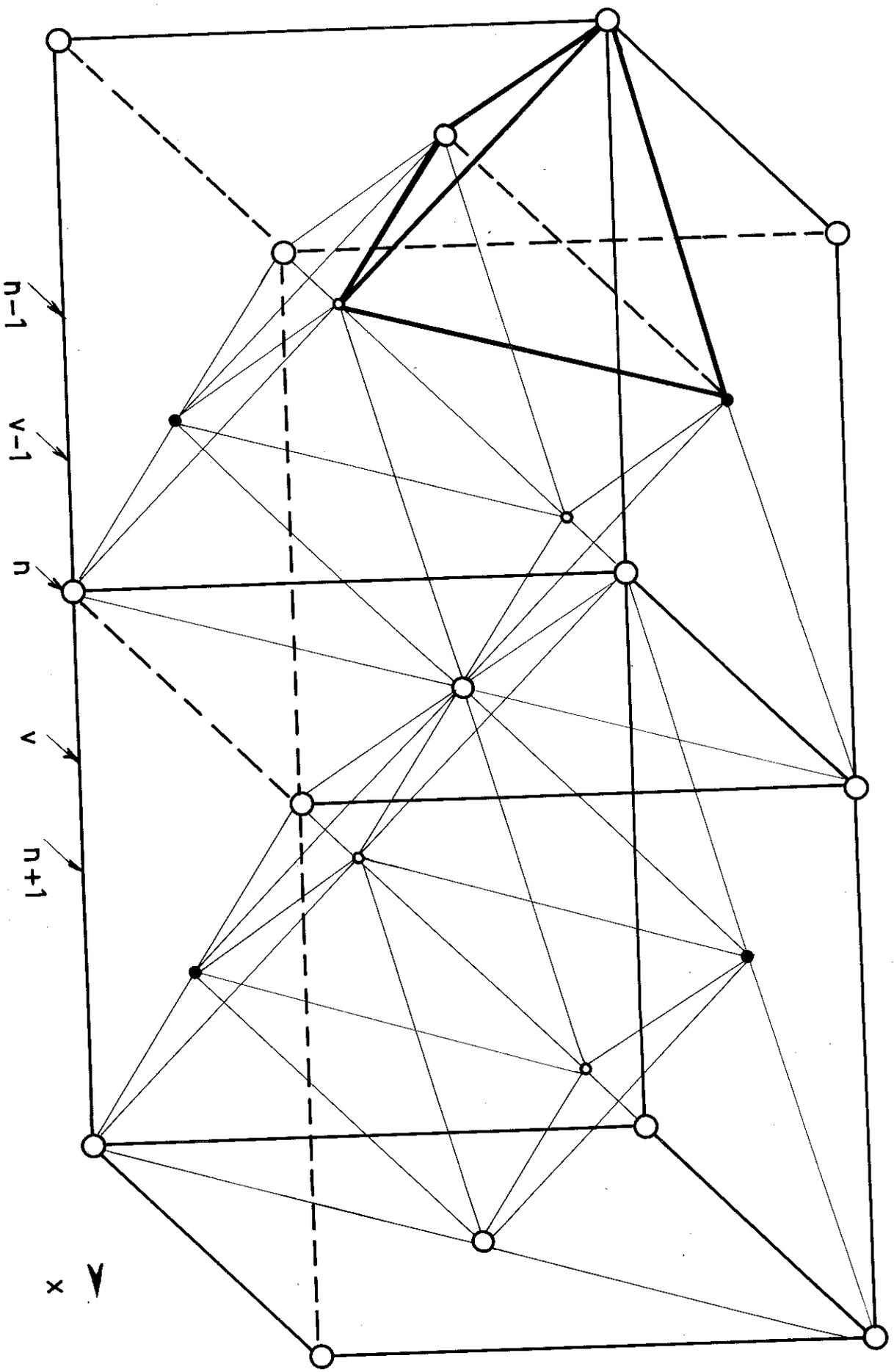


Fig: 16

Le nombre total de tétraèdres considérés étant  $N$ , nous avons :

$$\sum_q \left[ q_1 q_2 q_3 q_4 \right] = 1 \quad (38)$$

Si  $\theta_i$  est la proportion d'atomes A sur le sous-réseau  $i$ , on doit également avoir :

$$\sum_q q_i \left[ q_1 q_2 q_3 q_4 \right] = \theta_i \quad (39)$$

et d'autre part la concentration totale d'atomes A est  $\theta$ ,

$$\text{donc } \sum_i \theta_i = 4\theta \quad (40)$$

Nous verrons en appendice I, par la méthode de M. Kurata, T. Watarie et R. Kikuchi <sup>(26)</sup> que le nombre de configurations distinctes peut s'écrire :

$$G = \frac{N!}{\phi(n,p)_N} \cdot \frac{(X_N)^3}{(N!)^3} \quad (41)$$

$$\text{avec } X_N = \prod_{i=1}^4 \left( \theta_i \frac{N}{4} \right)! \left( 1 - \theta_i \right) \frac{N}{4} ! \quad (41a)$$

$$\text{et } \phi(n,p)_N = \prod_q \left\{ N \left[ q_1 q_2 q_3 q_4 \right] \right\} ! \quad (41b)$$

et l'entropie qui en résulte est :

$$S = k \text{ Log } G.$$

Il faut maintenant calculer l'énergie interne du cristal  $U$ .

Soit  $x(q_1 q_2 q_3 q_4)$  l'énergie du tétraèdre ayant la

configuration  $(q_1, q_2, q_3, q_4)$ , l'énergie  $U$  est :

$$U = \sum_q N [q_1, q_2, q_3, q_4] \times (q_1, q_2, q_3, q_4) \quad (42)$$

et l'énergie libre totale :

$$f_0 = U - kT \text{Log } G \quad (43)$$

Lorsque le cristal est dans son état d'équilibre, les variables  $[q_1, q_2, q_3, q_4]$  sont telles que  $f_0$  soit minimum compte-tenu des relations (38) (39) : on obtient donc les  $[q_1, q_2, q_3, q_4]$  par :

$$\frac{\partial f_0}{\partial [q_1, q_2, q_3, q_4]} - \sum_{i=1}^4 \lambda_i q_i - \lambda' = 0$$

où  $\lambda_i$  et  $\lambda'$  sont les multiplicateurs de Lagrange pour les équations (39) et (38) respectivement

$$\text{soit : } N \times (q_1, q_2, q_3, q_4) + NkT \text{Log} [q_1, q_2, q_3, q_4] - \sum_i \lambda_i q_i - \lambda' = 0$$

$$\text{d'où } [q_1, q_2, q_3, q_4] = e^{\lambda'} \prod_i \left( e^{\frac{\lambda_i}{N}} \right)^{q_i} \exp \left( - \frac{\chi(q_1, q_2, q_3, q_4)}{kT} \right)$$

En faisant le changement  $\mu_i = e^{\frac{\lambda_i}{N}}$ , on obtient :

$$[q_1, q_2, q_3, q_4] = \mu_1^{q_1} \mu_2^{q_2} \mu_3^{q_3} \mu_4^{q_4} \exp \left( - \frac{\chi(q_1, q_2, q_3, q_4)}{kT} \right)$$

et à l'aide de (38) on tire le facteur de normalisation, d'où :

$$[q_1, q_2, q_3, q_4] = \frac{1}{\varphi} \mu_1^{q_1} \mu_2^{q_2} \mu_3^{q_3} \mu_4^{q_4} e^{-\frac{\chi(q_1, q_2, q_3, q_4)}{kT}} \quad (44)$$

$$\text{où } \Psi = \frac{\sum_{q_1} \mu_1^{q_1} \mu_2^{q_2} \mu_3^{q_3} \mu_4^{q_4}}{q} e^{-\frac{x(q_1 q_2 q_3 q_4)}{kT}} \quad (45)$$

Les paramètres  $\mu_i$  sont déterminés par les relations (39) soit :

$$\mu_i \frac{\partial \text{Log } \Psi}{\partial \mu_i} = \theta_i \quad (46)$$

La valeur de l'énergie libre résultant de la distribution  $[q_1 q_2 q_3 q_4]$  s'obtient en portant (44) dans (43) d'où :

$$f_0 = -NkT \left\{ \text{Log } \Psi - \sum_{i=1}^4 \theta_i \text{Log } \mu_i + \frac{3}{4} \left[ \sum_{i=1}^4 \theta_i \text{Log } \theta_i + (1-\theta_i) \text{Log}(1-\theta_i) \right] \right\} \quad (47)$$

Pour connaître l'expression de  $\Psi$ , il est nécessaire de connaître  $x(q_1 q_2 q_3 q_4)$ . L'énergie  $x$  dépend des énergies d'interaction  $v_{AA}$ ,  $v_{BB}$  et  $v_{AB}$  entre paires d'atomes AA, BB et AB. Si  $p_{AA}$ ,  $p_{BB}$  et  $p_{AB}$  sont les nombres de paires AA, BB et AB dans le tétraèdre  $(q_1 q_2 q_3 q_4)$ ,  $x = p_{AA} v_{AA} + p_{BB} v_{BB} + p_{AB} v_{AB}$ .

Yang et Li<sup>(18a)</sup> ont montré que l'énergie était changée par une constante quand : a)  $v_{AA}$  et  $v_{BB}$  sont remplacés par  $v = \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}$  et  $v_{AB}$  par 0. b)  $v_{AB}$  et  $v_{BB}$  sont remplacés par 0 et  $v_{AA}$  par  $2v$ .

L'énergie  $v$  doit être positive pour qu'un état ordonné puisse exister.

Dans le cas a) les énergies des configurations (0000), (1000), (1100), (1110) et (1111) sont respectivement 6v, 3v, 2v, 3v, 6v donc :

$$\begin{aligned} \varphi = X^3 + (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) X^{3/2} + (\mu_1 \mu_2 + \mu_1 \mu_3 + \mu_1 \mu_4 + \\ \mu_2 \mu_3 + \mu_2 \mu_4 + \mu_3 \mu_4) X + (\mu_1 \mu_2 \mu_3 + \mu_1 \mu_2 \mu_4 + \mu_2 \mu_3 \mu_4 \\ + \mu_1 \mu_3 \mu_4) X^{3/2} + \mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4 X^3. \end{aligned} \quad (48)$$

avec  $X = \exp\left(-\frac{2v}{kT}\right)$ .  $X < 1$

Le passage de a) à b) revient à changer  $\mu_i$  en  $\mu_i X^{3/2}$ , d'où :

$$\begin{aligned} \varphi = 1 + (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) + (\mu_1 \mu_2 + \mu_1 \mu_3 + \dots) X \\ + (\mu_1 \mu_2 \mu_3 + \mu_1 \mu_3 \mu_4 + \dots) X^3 + \mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4 X^6 \end{aligned}$$

Dans le cas de CuAu tétragonal stoechiométrique,  $\theta = \frac{1}{2}$  et il n'y a que deux sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  distincts donc :

$$\theta_1 = \theta_3 = \theta_\alpha \quad \text{et} \quad \theta_2 = \theta_4 = \theta_\beta \quad \text{d'où} \quad \theta_1 + \theta_2 = 1$$

donc :  $\mu_1 = \mu_3$  et  $\mu_2 = \mu_4$

ainsi  $\varphi$  devient :

$$\begin{aligned} \varphi = 1 + 2(\mu_1 + \mu_2) + \left[ (\mu_1 + \mu_2)^2 + 2\mu_1 \mu_2 \right] X \\ + 2\mu_1 \mu_2 (\mu_1 + \mu_2) X^3 + \mu_1^2 \mu_2^2 X^6 \end{aligned} \quad (49)$$

et  $\mu_1 \frac{\partial \text{Log} \varphi}{\partial \mu_1} = 2\theta_1 \quad (50)$

$$\mu_2 \frac{\partial \text{Log} \varphi}{\partial \mu_2} = 2\theta_2$$

D'où on tire 
$$\sum_{i=1,2} \mu_i \frac{\partial \text{Log} \varphi}{\partial \mu_i} = 2(\theta_1 + \theta_2) = 2 \quad (51)$$

soit : 
$$X^6 \mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2 (\mu_1 + \mu_2) X^3 - (\mu_1 + \mu_2) - 1 = 0$$

ou : 
$$(\mu_1 \mu_2 X^3 - 1) \left[ \mu_1 \mu_2 X^3 + \mu_1 + \mu_2 + 1 \right] = 0$$

d'où on tire la relation 
$$\mu_1 \mu_2 = X^{-3} \quad (52)$$

$\varphi$  devient alors :

$$\varphi = 2 + 4(\mu_1 + \mu_2) + (\mu_1 + \mu_2)^2 X + 2X^{-2} \quad (49a)$$

En tenant compte de (52),  $\mu_1$  est obtenu à partir de (50) en fonction de  $\theta_1$

$$\begin{aligned} \mu_1^4 (1 - \theta_1) X + \mu_1^3 (3 - 4\theta_1) + \mu_1^2 (1 - 2\theta_1)(1 + X^{-2}) + \mu_1 X^{-3} (1 - 4\theta_1) \\ - \theta_1 X^{-5} = 0 \end{aligned} \quad (53)$$

A l'aide des équations (53) et (49a) on peut obtenir  $f_0(S)$  énergie libre en fonction du paramètre d'ordre à longue distance  $S = \theta_1 - \theta_2$ ,

$$\text{soit } \theta_1 = \frac{1+S}{2} \quad \text{et} \quad \theta_2 = \frac{1-S}{2}$$

La valeur d'équilibre  $S_0$  de  $S$  est obtenue par  $\frac{\partial f_0}{\partial S} = 0$

$$\text{d'où } \mu_1 = C \left( \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \right)^{3/4} \quad \text{et} \quad \mu_2 = C \left( \frac{1 - \theta_1}{\theta_1} \right)^{3/4}$$

avec (52)  $C = X^{-3/2}$

Posons  $y = X^{-\frac{1}{2}}$

$$\text{d'où } \varphi = 2 + 4y^3 (\sigma + \sigma^{-1}) + y^4 \{ (\sigma + \sigma^{-1})^2 + 2 \}$$

$$\text{avec } \sigma = \left( \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \right)^{3/4}$$

De (50) on obtient :

$$- (\mu_1 \frac{\partial \psi}{\partial \mu_1} - \mu_2 \frac{\partial \psi}{\partial \mu_2} + 2S\psi = 0$$

$$\text{soit } - (\mu_1 - \mu_2) \left[ 2 + (\mu_1 + \mu_2) X \right] + S\psi = 0$$

d'où l'équation :

$$C_1 y^4 + C_2 y^3 + 2 S_0 = 0 \quad (54)$$

$$\text{avec } C_1 = S_0 \{ (\sigma + \sigma^{-1})^2 + 2 \} - (\sigma^2 - \sigma^{-2})$$

$$C_2 = 2 \{ 2S_0 (\sigma + \sigma^{-1}) - (\sigma - \sigma^{-1}) \}$$

La température  $T_c$  atteinte lorsque  $f(S_0) = f(0)$

On trouve  $\frac{kT_c}{v} = 0.7306$  et  $S_0(T_c) = 0.983$ .

Les courbes que nous avons obtenues pour  $\frac{T}{T_c} = 0.878, 0.976, \sim 1$  et  $1,096$  sont tracées sur la figure (17).

En appendice II nous donnons la détermination du minimum  $S_0$  de  $f_0(S)$  et les tableaux des valeurs de  $\frac{f_0}{RT_c}$  en fonction de  $\theta_1$  à l'aide de la calculatrice électronique.

$$(a) \text{ Calcul de } \frac{\partial^2 f_0(S)}{\partial S^2} \Big|_{S=0}$$

$$f_0 = - NkT \left\{ \text{Log } \psi - 2 \sum_{i=1}^2 \theta_i \text{Log } \mu_i + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^2 \left[ \theta_i \text{Log } \theta_i + (1-\theta_i) \text{Log}(1-\theta_i) \right] \right\}$$

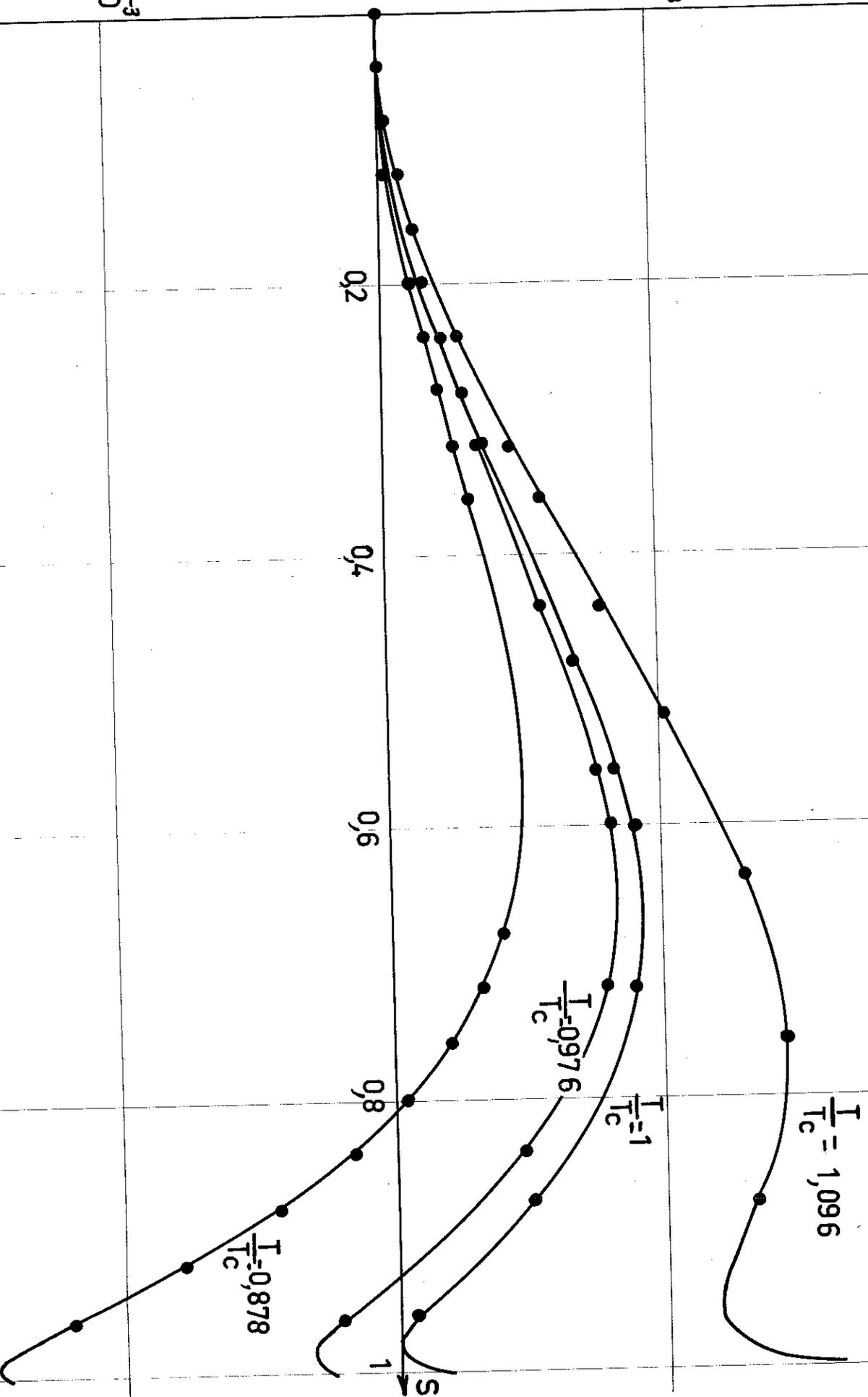
$$\text{d'où } \frac{\partial f_0}{\partial \theta_i} = - NkT \left\{ \frac{\partial \text{Log } \psi}{\partial \theta_i} - 2 \text{Log } \mu_i - 2\theta_i \frac{\partial \text{Log } \mu_i}{\partial \theta_i} + \frac{3}{2} \text{Log } \frac{\theta_i}{1-\theta_i} \right\}$$

$$\text{mais } \mu_i \frac{\partial \text{Log } \psi}{\partial \mu_i} = 2\theta_i$$

$$\text{et } \frac{\partial \text{Log } \psi}{\partial \theta_i} = \frac{\partial \text{Log } \psi}{\partial \mu_i} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial \theta_i}$$

$$\frac{f_0(S) - f_0(0)}{RT_c}$$

Fig: 17



50-10<sup>-3</sup>

25-10<sup>-3</sup>

-25-10<sup>-3</sup>

0,2

0,4

0,6

0,8

S

$\frac{T}{T_c} = 0,878$

$\frac{T}{T_c} = 0,976$

$\frac{T}{T_c} = 1$

$\frac{T}{T_c} = 1,096$

d'où

$$\frac{\partial f_0}{\partial \theta_1} = - NkT \left( - 2 \text{Log } \mu_1 + \frac{3}{2} \text{Log } \frac{\theta_1}{1-\theta_1} \right) \cdot$$

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial \theta_1^2} = - NkT \left( - \frac{2 \partial \text{Log } \mu_1}{\partial \theta_1} + \frac{3}{2} \frac{1}{\theta_1(1-\theta_1)} \right) \cdot$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial S} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial f_0}{\partial \theta_1} - \frac{\partial f_0}{\partial \theta_2} \right)$$

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2} = \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial \theta_1^2} + \frac{\partial^2 f_0}{\partial \theta_2^2} \right)$$

d'où

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2} = - \frac{NkT}{4} \left[ - 2 \frac{\partial \text{Log } \mu_1}{\partial \theta_1} - 2 \frac{\partial \text{Log } \mu_2}{\partial \theta_2} + \frac{3}{2\theta_1(1-\theta_1)} + \frac{3}{2\theta_2(1-\theta_2)} \right]$$

$$\mu_1 \mu_2 = X^{-3}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\partial \text{Log } \mu_1}{\partial \theta_1} = \frac{\partial \text{Log } \mu_2}{\partial \theta_2}$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2} = \frac{NkT}{4} \left[ 4 \frac{\partial \text{Log } \mu_1}{\partial \theta_1} - \frac{3}{\theta_1(1-\theta_1)} \right] \quad (54)$$

Pour l'état désordonné  $S = 0$ ,  $\theta_1 = \theta_2 = \theta = \frac{1}{2}$

et  $\mu_1 = \mu_2 = X^{-3/2}$ .

$$\begin{aligned}
 \text{d'où } \left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2} \right|_{S=0} &= NkT \left[ \frac{\partial \text{Log } \mu_1}{\partial \theta_1} - 3 \right] \\
 &= NkT \left[ X^{3/2} \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} - 3 \right] \quad (55)
 \end{aligned}$$

Il faut maintenant calculer  $\frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1}$ , on l'obtient en différentiant l'équation (53)

$$\begin{aligned}
 d\mu_1 \left[ X(1-\theta_1)4\mu_1^3 + (3-4\theta_1)3\mu_1^2 + (1-2\theta_1)(1+2X^{-2})2\mu_1 + X^{-3}(1-4\theta_1) \right] \\
 = d\theta_1 \left[ 4\mu_1 X + 4\mu_1^3 + 2\mu_1^2(1+2X^{-2}) + 4\mu_1 X^{-3} + X^{-5} \right] \quad (56)
 \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} \right|_{\theta_1 = \frac{1}{2}} = \frac{1 + 4X^{-3/2} + 3X^{-2}}{1 + X^{-\frac{1}{2}}} \quad (57)$$

On a donc l'expression finale de  $\left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2} \right|_{S=0}$

$$\left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2} \right|_{S=0} = NkT \frac{X^{\frac{1}{2}} + X^2}{1 + X^{\frac{1}{2}}} \quad (58)$$

(b) Calcul de  $\left. \frac{\partial^4 f_0(S)}{\partial S^4} \right|_{S=0}$

Par l'équation (54) nous avons l'expression de  $\frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2}$  en fonction de  $\mu_1$  et de  $\theta_1$ . En dérivant à nouveau on obtient  $\frac{\partial^3 f_0}{\partial S^3}$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 f_0}{\partial S^3} &= \frac{NkT}{2} \left[ \frac{\partial^2 \text{Log } \mu_1}{\partial \theta_1^2} + \frac{3}{4} \frac{(1 - 2\theta_1)}{\theta_1^2(1-\theta_1)^2} \right] \\ &= \frac{NkT}{2} \left[ \frac{1}{\mu_1} \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \theta_1^2} - \frac{1}{\mu_1^2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} \right)^2 + \frac{3}{4} \frac{(1 - 2\theta_1)}{\theta_1^2(1-\theta_1)^2} \right] \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial^3 f_0}{\partial S^3} \right|_{S=0} = \frac{NkT}{2} \left[ \frac{1}{\mu_1} \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \theta_1^2} - \frac{1}{\mu_1^2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} \right)^2 \right]_{\theta_1 = \frac{1}{2}}$$

Connaissant  $\frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1}$  par (56) on obtient  $\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \theta_1^2}$  en fonction de  $\mu_1$  et  $\theta_1$ . L'expression générale de  $\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \theta_1^2}$  est déjà compliquée, mais on obtient :

$$\left. \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \theta_1^2} \right|_{\theta_1 = \frac{1}{2}} = \frac{X^{3/2} (1 + 4 X^{-3/2} + 3 X^{-2})^2}{(1 + X^{-1/2})^2}$$

On constate donc que  $\mu_1 \left. \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \theta_1^2} - \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} \right)^2 \right|_{\theta_1 = \frac{1}{2}} = 0$  (59)

d'où  $\left. \frac{\partial^3 f_0}{\partial S^3} \right|_{S=0} = 0$

Ceci constitue une vérification des calculs puisque la fonction  $f_0(S)$  est paire ; l'échange de  $+S$  en  $-S$ , correspond à l'échange de  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , et de  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , donc  $f_0$  reste inchangée.

On peut maintenant calculer  $\frac{\partial^4 f_0}{\partial S^4}$ .

$$\frac{\partial^4 f_0}{\partial S^4} = \frac{NkT}{4} \left\{ \frac{\partial^3 \log \mu_1}{\partial \theta_1^3} - \frac{3}{2} \frac{[\theta_1(1-\theta_1) + (1-2\theta_1)^2]}{\theta_1^3(1-\theta_1)^3} \right\}$$

$$\left. \frac{\partial^4 f_0}{\partial S^4} \right|_{S=0} = \frac{NkT}{4} \left\{ \frac{1}{\mu_1} \frac{\partial^3 \mu_1}{\partial \theta_1^3} - \frac{3}{\mu_1^2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} \right) \cdot \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \theta_1^2} + \frac{2}{\mu_1^3} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} \right)^3 - 24 \right\} \quad \theta_1 = \frac{1}{2}$$

Compte-tenu de la relation (59) on écrit :

$$\left. \frac{\partial^4 f_0}{\partial S^4} \right|_{S=0} = \frac{NkT}{4} \left\{ \frac{1}{\mu_1} \frac{\partial^3 \mu_1}{\partial \theta_1^3} - \frac{1}{\mu_1^3} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta_1} \right)^3 - 24 \right\} \quad \theta_1 = \frac{1}{2}$$

L'expression générale de  $\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial \theta_1^3}$  est une fonction extrêmement compliquée de  $\mu_1$  de  $\theta_1$ , aussi nous ne donnerons que la valeur de

$$\left. \frac{\partial^3 \mu_1}{\partial \theta_1^3} \right|_{\theta_1 = \frac{1}{2}}$$

$$\left. \frac{1}{\mu_1} \frac{\partial^3 \mu_1}{\partial \theta_1^3} \right|_{\theta_1 = \frac{1}{2}} = 12 \frac{(3+4X^{\frac{1}{2}}+X^2)^2}{(1+X^2)^2} - 3 \frac{(3+4X^{\frac{1}{2}}+X^2)^3}{(1+X^{\frac{1}{2}})^4}$$

et ainsi :

$$\left. \frac{\partial^4 f_0}{\partial S^4} \right|_{S=0} = \frac{NkT}{4} \left\{ 12 \frac{(3+4X^{\frac{1}{2}}+X^2)^2}{(1+X^{\frac{1}{2}})^2} - 3 \frac{(3+4X^{\frac{1}{2}}+X^2)^3}{(1+X^{\frac{1}{2}})^4} - \frac{(3+4X^{\frac{1}{2}}+X^2)^3}{(1+X^{\frac{1}{2}})^3} - 24 \right\}$$

Quand  $T \rightarrow 0$   $X \rightarrow 0$  et

$$\frac{\frac{\partial^4 f_0}{\partial S^4} \Big|_{S=0}}{NkT_c} \rightarrow -6$$

Au voisinage de  $T_c$   $\frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f_0}{\partial S^4} \Big|_{S=0}$  est de l'ordre de grandeur  
de  $-\frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_0}{\partial S^2} \Big|_{S=0}$

### B. Coefficient de l'énergie de gradient K.

Pour calculer le coefficient de gradient K (ou l'énergie de gradient  $K \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2$ ) il est nécessaire de calculer directement l'énergie libre du système inhomogène.

#### 1. Approximation de Bragg-Williams.

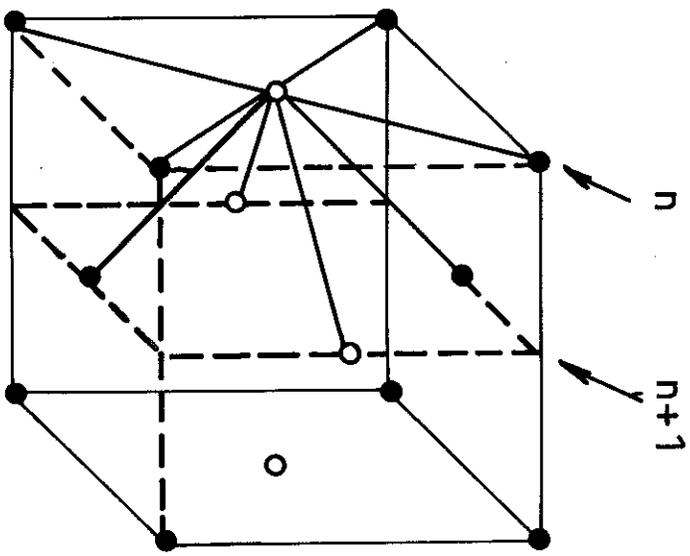
Nous allons d'abord calculer K en utilisant l'approximation de Bragg-Williams.

Soient  $n, n+1, \dots$  etc les plans perpendiculaires à la direction  $x$  (fig. 1B) ; dans chaque plan  $n$  il y a  $N_1$  sites, parmi lesquels  $\frac{N_1}{2}$  sont des sites  $\alpha$  et  $\frac{N_1}{2}$  des sites  $\beta$ .

Soient  $\theta_{1,n}$  et  $\theta_{2,n}$  les probabilités de trouver un atome A sur un site  $\alpha$  et sur un site  $\beta$  du plan  $n$ .

Si nous supposons que la concentration d'atomes de chaque sorte reste la même dans chaque plan,  $\theta_{1,n} + \theta_{2,n} = 1$ , pour la proportion stoechiométrique.

Fig: 18



- site  $\alpha$
- site  $\beta$

Fig: 19

Plan n	Plan (n+1)	Probabilités
$\alpha$ ○ — ○ $\alpha$ A — A B — A A — B B — B	$\alpha$ ○ — ○ $\alpha$ A — A A — A B — A A — B B — B	$\theta_{1n} \theta_{1,n+1}$ $(1 - \theta_{1n}) \theta_{1,n+1}$ $\theta_{1n} (1 - \theta_{1,n+1})$ $(1 - \theta_{1n})(1 - \theta_{1,n+1})$
$\alpha$ ○ — ● $\beta$ A — A A — B B — A B — B	$\beta$ ● — ● $\beta$ A — A A — B B — A B — B	$\theta_{1n} \theta_{2,n+1}$ $\theta_1 (1 - \theta_{2,n+1})$ $(1 - \theta_{1n}) \theta_{2,n+1}$ $(1 - \theta_{1n})(1 - \theta_{2,n+1})$
$\beta$ ● — ○ $\alpha$ A — A A — B B — A B — B	$\beta$ ● — ● $\beta$ A — A A — B B — A B — B	$\theta_{2,n} \theta_{1,n+1}$ $\theta_{2,n} (1 - \theta_{1,n+1})$ $(1 - \theta_{2,n}) \theta_{1,n+1}$ $(1 - \theta_{2,n})(1 - \theta_{1,n+1})$

L'entropie, pour une distribution  $\theta_{1,n}, \theta_{2,n}$  des atomes, est :  $S = k \sum_n \text{Log } G_n$

$$\text{avec } G_n = \frac{\left(\frac{N_1}{2}\right)! \left(\frac{N_1}{2}\right)!}{\left(\frac{N_1}{2} \theta_{1,n}\right)! \frac{N_1}{2}(1-\theta_{1,n})! \left(\frac{N_1}{2} \theta_{2,n}\right)! \frac{N_1}{2}(1-\theta_{2,n})!} \quad (60)$$

Chaque site  $\alpha$  situé dans le plan  $n$ , possède 4 proches-voisins parmi lesquels 2 sont des sites  $\alpha$ , et les 2 autres sont des sites  $\beta$ , dans le plan  $(n+1)$ . La situation est exactement symétrique pour un site  $\beta$ . Sur la figure 19 nous montrons les différentes configurations ainsi que leurs probabilités d'apparition.

Les nombres de paires AA, AB (et BA), et BB dans le plan  $n$  sont respectivement  $2N_1 \left[ \theta_{1,n} \theta_{2,n}, 2N_1 \theta_{1,n} (1-\theta_{2,n}) + \theta_{2,n} (1-\theta_{1,n}) \right]$  et  $2N_1 (1-\theta_{1,n}) (1-\theta_{2,n})$ .

Les nombres de paires AA, AB et BB pour les atomes situés dans un site  $\alpha$  du plan  $n$  et sur un site  $\alpha$  du plan  $n+1$ , sont :

$$N_1 \theta_{1,n} \theta_{1,n+1}, N_1 \left[ \theta_{1,n} (1-\theta_{1,n+1}) + (1-\theta_{1,n}) \theta_{1,n+1} \right],$$

$$N_1 (1-\theta_{1,n}) (1-\theta_{1,n+1})$$

et pour un site  $\alpha$  du plan  $n$  et un site  $\beta$  du plan  $(n+1)$ ,

$$N_1 \theta_{1,n} \theta_{2,n+1}, N_1 \left[ \theta_{1,n} (1-\theta_{2,n+1}) + \theta_{2,n+1} (1-\theta_{1,n}) \right]$$

$$N_1 (1-\theta_{1,n}) (1-\theta_{2,n+1})$$

De même, les nombres de paires AA, AB et BB pour les atomes situés sur un site  $\beta$  dans le plan  $n$  et sur un site  $\beta$ , du plan  $n+1$ , sont :

$$N_1 \theta_{2,n+1} ; N_1 \left[ \theta_{2,n} (1-\theta_{2,n+1}) + (1-\theta_{2,n}) \theta_{2,n+1} \right]$$

$$N_1 (1-\theta_{2,n}) (1-\theta_{2,n+1})$$

et, pour un site  $\beta$  du plan  $n$  et un site  $\alpha$  du plan  $n+1$ ,

$$N_1 \theta_{2,n} \theta_{1,n+1} ; N_1 \left[ \theta_{2,n} (1-\theta_{1,n+1}) + (1-\theta_{2,n}) \theta_{1,n+1} \right]$$

$$N_1 (1-\theta_{2,n}) (1-\theta_{1,n+1})$$

L'énergie  $U$  du cristal est :

$$U = \sum_n \left( v_{AA} (2N_1 \theta_{1,n} \theta_{2,n} + N_1) + v_{BB} \left[ (2N_1 (1-\theta_{1,n}) (1-\theta_{2,n}) + N_1) \right] \right. \\ \left. + v_{AB} \left[ 2N_1 (\theta_{1,n}^2 + \theta_{2,n}^2) + 2N_1 \right] \right)$$

$$\theta_{1,n} = \frac{1+Sn}{2} \quad \theta_{2,n} = \frac{1-Sn}{2}$$

$$F = U - TS.$$

Nous voyons immédiatement que  $F = \sum_n f(Sn)$ ,  $f(Sn)$  n'est fonction que de  $Sn$  donc par l'approximation de Bragg-William il n'y a pas de termes de gradient de  $Sn$ . Donc il s'en suit immédiatement que  $K = 0$ . Ceci peut expliquer la valeur relativement faible obtenue par l'étude phénoménologique.

Un calcul identique pour le cas de cubique centré par Cahn et Kikuchi <sup>(27)</sup>, montre que  $K \neq 0$ .

Afin d'obtenir un résultat valable sur  $K$  il serait nécessaire de l'obtenir par l'approximation de Yang-Li ayant servi à calculer  $f_0(S)$ . Mais il semble difficile de mener les calculs jusqu'au bout avec cette approximation, c'est pourquoi nous ne donnerons que les équations générales servant à déterminer  $K$  par cette méthode.

## 2. Approximation de Yang-Li.

Les tétraèdres sont pris comme dans le cas homogène (fig.16), les plans perpendiculaires à la direction  $x$  sont notés  $n-1, n, n+1 \dots$  etc. Chaque tétraèdre a deux sites un site 1 (ou  $\alpha$ ) et un site 2 (ou  $\beta$ ), dans le plan  $n$  et 2 sites dans le plan  $n+1$ . Si  $N_1$  est le nombre de sites de chaque plan  $n$ , le nombre de tétraèdres entre  $n$  et  $n+1$  est aussi  $N_1$ . Les probabilités de trouver un atome  $A$  sur les sites  $\alpha$  et  $\beta$  du plan  $n$ , sont  $\theta_{1,n}$  et  $\theta_{2,n}$ , et  $\theta_{1,n} + \theta_{2,n} = 1$  en admettant que la concentration reste  $\vartheta = \frac{1}{2}$  dans chaque plan.

Les 16 différentes configurations des tétraèdres situées entre le plan  $n$  et le plan  $(n+1)$  et leurs probabilités  $y_{i,v}$  d'apparition sont représentées sur la figure 20. L'indice  $v$  représente le milieu de l'intervalle  $(n) - (n+1)$ , lorsque  $n$  et  $v$  apparaissent simultanément dans une équation,

$$n = v - \frac{1}{2}$$

Les variables  $y_{i,v}$  sont reliées entre elles par les relations suivantes :

$$\sum_{i=1}^{16} y_{i,v} = 1 \quad (61)$$

Fig: 20

Configuration

plan n	plan n+1	Energie	Probabilite	plan n	plan n+1	Energie	Probabilite	
		6 v	$y_{1,v}$		2 v		$y_{9,v}$	
				$y_{10,v}$				
		3 v	$y_{2,v}$		3 v		$y_{11,v}$	
	$y_{3,v}$							$y_{12,v}$
	$y_{4,v}$							$y_{13,v}$
	$y_{5,v}$							$y_{14,v}$
	$y_{6,v}$							$y_{15,v}$
		2 v	$y_{7,v}$		6 v		$y_{16,v}$	
	$y_{8,v}$							

$$y_{1,v} + y_{3,v} + y_{4,v} + y_{5,v} + y_{9,v} + y_{10,v} + y_{11,v} + y_{12,v} = \theta_{1,n}$$

$$= y_{1,v-1} + y_{2,v-1} + y_{3,v-1} + y_{5,v-1} + y_{6,v-1} + y_{8,v-1} + y_{9,v-1} + y_{14,v-1}$$

$$y_{1,v} + y_{2,v} + y_{4,v} + y_{5,v} + y_{7,v} + y_{8,v} + y_{10,v} + y_{13,v} = \theta_{2,n}$$

$$= y_{1,v-1} + y_{2,v-1} + y_{3,v-1} + y_{4,v-1} + y_{6,v-1} + y_{7,v-1} + y_{11,v-1} + y_{15,v-1}$$

Si on prend les variables  $y_{1,v}, y_{2,v}, y_{3,v}, y_{4,v}, y_{5,v}, y_{6,v}, y_{7,v}, y_{8,v}, y_{9,v}, y_{10,v}$  et  $y_{11,v}$  comme variables indépendantes, les autres  $y_{i,v}$  sont donnés par :

$$y_{12,v} = \theta_{1,n} - y_{1,v} - y_{3,v} - y_{4,v} - y_{5,v} - y_{9,v} - y_{10,v} - y_{11,v} \quad (62)$$

$$y_{13,v} = 1 - \theta_{1,n} - y_{1,v} - y_{2,v} - y_{4,v} - y_{5,v} - y_{7,v} - y_{8,v} - y_{10,v} \quad (63)$$

$$y_{14,v} = \theta_{1,n+1} - y_{1,v} - y_{2,v} - y_{3,v} - y_{5,v} - y_{6,v} - y_{8,v} - y_{9,v} \quad (64)$$

$$y_{15,v} = 1 - \theta_{1,n+1} - y_{1,v} - y_{2,v} - y_{3,v} - y_{4,v} - y_{6,v} - y_{7,v} - y_{11,v} \quad (65)$$

$$y_{16,v} = -1 + 3y_{1,v} + 2y_{2,v} + 2y_{3,v} + 2y_{4,v} + 2y_{5,v} + y_{6,v} + y_{7,v} + y_{8,v} + y_{9,v} + y_{10,v} + y_{11,v}$$

A l'aide de l'expression (41) le nombre total de configurations s'écrit :

$$G = \prod_{\substack{n \\ \text{ou} \\ v}} \frac{1}{(N_1!)^2} \frac{\prod_{i=1}^2 (\theta_{i,n} \frac{N_1}{2})! \left[ (1 - \theta_{i,n}) \frac{N_1}{2} \right]!}{16 \prod_{i=1}^2 (N_1 y_{i,v})!}$$

L'entropie est  $S = k \log G$

L'énergie interne est :

$$U = \sum_v N_1 \left[ 6v y_{1,v} + 3v (y_{2,v} + y_{3,v} + y_{4,v} + y_{5,v}) \right. \\ \left. + 2v (y_{6,v} + y_{7,v} + y_{8,v} + y_{9,v} + y_{10,v} + y_{11,v}) \right. \\ \left. + 3v (y_{12,v} + y_{13,v} + y_{14,v} + y_{15,v}) + 6v y_{16,v} \right].$$

Les variables  $y_{i,v}$  sont obtenues en différentiant  $F = U - TS$  par rapport aux onze variables indépendantes  $y_{i,v}$   $i = 1$ , à 11.

Ceci conduit aux onze relations suivantes :

$$\frac{(y_{16,v})^3 y_{1,v}}{y_{12,v} y_{13,v} y_{14,v} y_{15,v}} = e^{-\frac{12v}{kT}} \quad (67)$$

$$\frac{(y_{16,v})^2 y_{2,v}}{y_{13,v} y_{14,v} y_{15,v}} = e^{-\frac{6v}{kT}} = \frac{(y_{16,v})^2 y_{3,v}}{y_{12,v} y_{14,v} y_{15,v}} = \frac{(y_{16,v})^2 y_{4,v}}{y_{12,v} y_{13,v} y_{15,v}} \\ = \frac{(y_{16,v})^2 y_{5,v}}{y_{12,v} y_{13,v} y_{14,v}} \quad (68)$$

$$\frac{y_{16,v} y_{6,v}}{y_{14,v} y_{15,v}} = \frac{y_{16,v} y_{7,v}}{y_{13,v} y_{15,v}} = \frac{y_{16,v} y_{8,v}}{y_{13,v} y_{14,v}} = \frac{y_{16,v} y_{9,v}}{y_{12,v} y_{14,v}}$$

$$= \frac{y_{16,v} y_{10,v}}{y_{12,v} y_{13,v}} = \frac{y_{16,v} y_{11,v}}{y_{12,v} y_{15,v}} = e^{-\frac{2v}{kT}} \quad (69)$$

$$\text{d'où : } y_{2,v} y_{12,v} = y_{3,v} y_{13,v} = y_{4,v} y_{14,v} = y_{5,v} y_{15,v}$$

$$\text{et } \frac{y_{6,v}}{y_{15,v}} = \frac{y_{8,v}}{y_{13,v}} = \frac{y_{9,v}}{y_{12,v}} \quad \frac{y_{6,v}}{y_{14,v}} = \frac{y_{7,v}}{y_{13,v}} = \frac{y_{11,v}}{y_{12,v}}$$

$$\frac{y_{9,v}}{y_{14,v}} = \frac{y_{10,v}}{y_{13,v}} = \frac{y_{11,v}}{y_{15,v}}$$

Ces relations permettent avec (67), (68) et (69) d'obtenir  $y_{6,v}$ ,  $y_{7,v}$ ,  $y_{8,v}$ ,  $y_{9,v}$ ,  $y_{10,v}$  et  $y_{11,v}$  en fonction de  $y_{1,v}$ ,  $y_{2,v}$ ,  $y_{3,v}$ ,  $y_{4,v}$  et  $y_{5,v}$ .

Lorsque la variation de  $\theta_{1,n}$  (donc de  $S_n$ ) est faible on peut considérer l'énergie libre locale  $F$  comme fonction de  $\theta_{1,n}$  et de ses dérivées successives, et on écrit :

$$\theta_{1,n} = \theta_{1,v} - \frac{1}{2} \dot{\theta}_{1,v} + \frac{1}{8} \ddot{\theta}_{1,v}$$

$$\text{où } \dot{\theta}_{1,v} = \frac{\partial \theta_{1,v}}{\partial v} \quad \ddot{\theta}_{1,v} = \frac{\partial^2 \theta_{1,v}}{\partial v^2}$$

ainsi on obtient  $y_{12,v}$ ,  $y_{13,v}$ ,  $y_{14,v}$ ,  $y_{15,v}$  et  $y_{16,v}$

en fonction de  $\theta_{1,v}$ ,  $\dot{\theta}_{1,v}$ ,  $\ddot{\theta}_{1,v}$  et des  $y_{i,v}$   $i = 1$  à  $11$ .

On peut maintenant écrire  $F$  sous la forme

$$F = \sum_n \left\{ f_0(\theta_{1,n}) + \dot{\theta}_{1,v} \frac{\partial F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} \right\}_0 + \frac{1}{2} \dot{\theta}_{1,v}^2 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}^2} \right|_0$$

$$+ \ddot{\theta}_{1,v} \left. \frac{\partial F}{\partial \ddot{\theta}_{1,v}} \right|_0$$

L'indice  $\int_0$  signifie qu'après dérivation on prend toutes les dérivées égales à zéro, c'est-à-dire qu'on prend les valeurs des variables pour le cas homogène

Un calcul direct, donne :

$$\frac{\partial F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} = \frac{kT}{2} \text{Log} \frac{y_{13,v} y_{14,v}}{y_{12,v} y_{15,v}}$$

soit :

$$\frac{\partial F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} = \frac{kT}{2} \text{Log} \frac{y_{2,v} y_{5,v}}{y_{3,v} y_{4,v}} \quad (70)$$

et

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} \right|_0 = \frac{kT}{2} \text{Log} \frac{y_{2,v} y_{5,v}}{y_{3,v} y_{4,v}} \Big|_0$$

Lorsque le système est homogène on a :  $y_{2,v} = y_{4,v}$

et  $y_{3,v} = y_{5,v}$  donc :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} \right|_0 = 0$$

Il n'y a donc pas de terme en  $\dot{\theta}_{1,v}$  dans le développement de F, ceci est une conséquence directe de la symétrie suivant la direction x : F doit être invariante par changement de x en -x.

De même on calcule directement  $\frac{\partial F}{\partial \ddot{\theta}_{1,v}}$  et on trouve :

$$\frac{\partial F}{\partial \ddot{\theta}_{1,v}} = \frac{kT}{8} \text{Log} \frac{y_{3,v} y_{5,v}}{y_{2,v} y_{4,v}} \quad (71)$$

$$\text{d'où } \left. \frac{\partial F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} \right|_0 = \frac{kT}{4} \text{Log } \frac{y_{2,v}}{y_{3,v}} = g(\theta_{1,v}) \quad (71a)$$

$y_{2,v}$  et  $y_{3,v}$  étant les valeurs pour le système homogène pour  $\theta_{1,v}$ .

$$\text{et } \frac{\partial^2 F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}^2} = \frac{kT}{2} \frac{\partial}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} \left[ \text{L } g \frac{y_{2,v} y_{5,v}}{y_{3,v} y_{4,v}} \right] \quad (72)$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \dot{\theta}_{1,v}^2} = \frac{kT}{2} \frac{\partial}{\partial \dot{\theta}_{1,v}} \left[ \text{Log } \frac{y_{2,v} y_{5,v}}{y_{3,v} y_{4,v}} \right] \right|_0 = h(\theta_{1,v}) \quad (72a)$$

Pour obtenir  $h(\theta_{1,v})$  il faudrait obtenir  $y_{2,v}$ ,  $y_{5,v}$ ,  $y_{3,v}$ ,  $y_{4,v}$  en fonction de  $\dot{\theta}_{1,v}$ , mais il ne semble pas que l'on puisse obtenir ceci de façon simple.

Avec ces expressions  $h(\theta_{1,v})$  et  $g(\theta_{1,v})$  on obtient :

$$F = \sum_n \left[ f_0(\theta_{1,v}) + \frac{1}{2} h(\theta_{1,v}) \dot{\theta}_{1,v}^2 + g(\theta_{1,v}) \ddot{\theta}_{1,v} \right]$$

ou  
v

Quand la sommation sur n (ou v) est remplacée par une intégrale, on a :

$$F = \int \left[ f_0(\theta_{1,v}) + \frac{1}{2} h(\theta_{1,v}) \dot{\theta}_{1,v}^2 + g(\theta_{1,v}) \ddot{\theta}_{1,v} \right] dv$$

Une intégration par parties amène F sous la forme :

$$F = \int \left[ f_0(\theta_{1,v}) + k(\theta_{1,v}) \cdot \dot{\theta}_{1,v}^2 \right] dv \quad (73)$$

$$\text{avec } k(\theta_{1,v}) = \frac{1}{2} h'(\theta_{1,v}) - \frac{dg(\theta_{1,v})}{d\theta_{1,v}} \quad (73a)$$

A un facteur numérique près,  $k(\theta_{1,v})$  représente le coefficient de gradient  $K$  que nous avons utilisé dans l'étude de phénoménologique.

### C. Energie élastique.

Nous voulons calculer l'énergie élastique due à une fluctuation périodique du paramètre d'ordre.

La densité d'énergie libre résultant de l'inhomogénéité de  $S$ , peut s'écrire (28).

$$F_{\text{élast}} = - \lambda_{ij\ell m} L_{\ell m} u_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{ij\ell m} u_{ij} u_{\ell m} \quad (74)$$

où  $u_{ij}$  sont les déformations et où  $\lambda_{ij\ell m}$  est le tenseur du module d'élasticité.

Les indices répétés signifient que l'on effectue la sommation sur ces indices.

Cette expression est tout à fait analogue à l'expansion thermique (29) et tient compte de l'énergie associée au changement de  $S$  se produisant à l'extérieur du volume  $dV$ , et induisant une déformation dans  $dV$ .

Le tenseur  $L_{\ell m}$  sera déterminé par la connaissance des variations de la maille élémentaire en fonction de l'ordre.

Lorsque le système Cu-Au s'ordonne pour former CuAu I la maille se déforme tétraogonalement, avec  $\frac{c}{a} \approx 0.925$  (30) dans l'état bien ordonné ( $S \approx 1$ ) ainsi les déformations non nulles sont :

$$u_{xx} = u_{yy} \text{ et } u_{zz}$$

Les états +S et -S correspondant à la même répartition relative des atomes, les déformations pour les états +S et -S doivent être les mêmes et :

$$u_{xx} = u_{yy} = \alpha S^2$$

$$u_{zz} = \beta S^2$$

d'où  $\alpha = \frac{1}{2a_0} \frac{d^2 a}{dS^2}$        $\beta = \frac{1}{2c_0} \frac{d^2 c}{dS^2}$

a et c étant les paramètres du réseau dans les directions x (et y) et z ;  $a_0$  et  $c_0$  sont ceux de la maille lorsque  $S = 0$ , celle-ci est cubique et  $a_0 = c_0$ .

Les déformations  $u_{ij}$  sont définies par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial u_{ij}} = 0$$

d'où  $\lambda_{ijlm} L_{lm} + \lambda_{ijlm} u_{lm} = 0$

ce qui entraîne :

$$L_{lm} = u_{lm}, \text{ définissant ainsi le tenseur}$$

$L_{lm}$  en fonction des déformations de la maille élémentaire lorsque s'établit l'ordre ; ainsi :

$$L_{xx} = L_{yy} = \alpha S^2$$

$$L_{zz} = \beta S^2$$

Lorsque le système est soumis à la fluctuation de S périodique dans la direction y, il se produit une déformation du réseau dans cette direction et les déformations totales du volume  $dV$ ,  $u_{yy}^T$  et  $u_{zz}^T$  sont non nulles ;

Ces déformations sont définies par :

$$\frac{\partial F}{\partial u_{yy}^T} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial F}{\partial u_{zz}^T} = 0$$

soit :

$$\begin{aligned} c_{11} u_{yy}^T + c_{12} u_{zz}^T &= (c_{11} + c_{12}) \alpha S^2 + c_{12} \beta S^2 \\ c_{12} u_{yy}^T + c_{11} u_{zz}^T &= 2c_{12} \alpha S^2 + c_{11} \beta S^2 \end{aligned} \quad (75)$$

Puisque nous envisageons les déformations totales sous l'action de fluctuations périodiques à partir de l'état désordonné, les constantes élastiques sont celles du milieu désordonné (celui-ci ayant la symétrie cubique).

$$\begin{aligned} \lambda_{xxxx} = \lambda_{yyyy} = \lambda_{zzzz} &= c_{11} \\ \lambda_{xxyy} = \lambda_{xxzz} = \lambda_{yyzz} &= c_{12} \end{aligned}$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned} u_{yy}^T &= \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \alpha S^2 \\ u_{zz}^T &= \left[ \beta + \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \alpha \right] S^2 \end{aligned} \quad (76)$$

Les déformations induites dans  $dV$  (où le paramètre d'ordre est  $S$ ) par la périodicité de  $S$  sont donc :

$$\begin{aligned} u_{xx} &= u_{xx}^T - \alpha S^2 = -\alpha S^2 \\ u_{yy} &= u_{yy}^T - \alpha S^2 = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \alpha S^2 \\ u_{zz} &= u_{zz}^T - \beta S^2 = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \alpha S^2 \end{aligned}$$

Les contraintes qui résultent de ces déformations sont :

$$\sigma_{xx} = \alpha S^2 \left[ -c_{11} + \frac{2c_{12}^2}{c_{11} + c_{12}} \right] = \alpha S^2 \frac{(c_{12} - c_{11})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}}$$

$$\sigma_{yy} = \alpha S^2 \left[ -c_{12} + \frac{c_{11} c_{12}}{c_{11} + c_{12}} + \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \right] = 0$$

$$\sigma_{zz} = \alpha S^2 \left[ -c_{12} + \frac{c_{12}^2}{c_{11} + c_{12}} + \frac{c_{11} c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \right] = 0$$

L'énergie libre résultant de cette déformation est :

$$F_{\text{élast}} = \frac{1}{2} \sigma_{xx} u_{xx} = \frac{1}{2} \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \alpha^2 S^4$$

Cette énergie est proportionnelle à  $S^4$ , et s'écrit :

$$F_{\text{élast.}} = \beta' S^4 \quad \text{avec} \quad \beta' = \frac{1}{2} \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \alpha^2$$

L'absence de valeurs expérimentales de  $c_{11}$  et  $c_{12}$  pour CuAu, nous oblige à prendre les valeurs pour le cuivre (ou l'or)<sup>(31)</sup>

Pour Au :

$$c_{11} = 1.86 \cdot 10^{12} \cdot \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

$$c_{12} = 1.57 \cdot 10^{12} \cdot \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{ainsi } \beta' = 2,1 \cdot \alpha^2 \cdot 10^{11} \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

$\beta'$  est proportionnel à  $\alpha^2$ , mais on ne connaît pas  $\alpha$ , car on n'a pas de données expérimentales sur la variation de la maille de CuAu en fonction de l'ordre, on sait seulement que  $\frac{c}{a} \sim 0.925$  pour  $S \sim 1$ , ce qui entraîne  $\alpha - \beta \sim 0.075$ .

Pour déterminer  $\alpha$  et  $\beta$  il faudrait connaître par exemple  $\frac{\Delta V}{V_0} = (2\alpha + \beta) S^2$ .

Des valeurs de  $u_{yy}^T$  et  $u_{zz}^T$  données par (76) nous en déduisons :

$$\frac{c}{a} = 1 + u_{zz}^T = \left( \beta + \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \alpha \right) S^2$$

$$\frac{b}{a} = 1 + u_{yy}^T = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \alpha S^2$$

Pour déterminer  $\beta'$  nous allons prendre le cas  $\alpha = 0.025$  et  $\beta = -0.050$ , nous obtenons :

$$\frac{c}{a} \sim 0.96$$

$$\text{et } \frac{b}{a} \sim 1.037$$

On obtient pour  $\frac{b}{a}$  une valeur élevée (7); la valeur généralement donnée est  $\frac{b}{a} \sim 1.003$ , mais Barrett indique des valeurs entre 1.003 et 1,03 suivant les échantillons.

Avec ces valeurs, on trouve  $\beta' = 1,3 \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$  alors

que  $\frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 f_0(S)}{\partial S^4} \right)_{S=0}$  est de l'ordre de  $-6 \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$  ;

pourtant la valeur de  $\beta'$  ainsi obtenue semble déjà élevée puisque des valeurs de  $\alpha$  inférieures à celle que nous avons prise donnent des rapports  $\frac{b}{a}$  et  $\frac{c}{a}$  plus proches des valeurs expérimentales.

Avec  $\alpha = 0.005$  et  $\beta = - 0.07$

$$\frac{b}{a} \approx 1.007$$

$$\frac{c}{a} \approx 0.932$$

et  $\beta' = 5,2 \cdot 10^6 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$

Ainsi l'énergie élastique résultant de la fluctuation est en  $S^4$  et très inférieure au terme du même ordre du développement de  $f_0(S)$ .

#### D. Diminution de l'énergie des électrons de conduction.

Nous allons maintenant regarder le comportement de l'énergie des électrons de conduction lorsqu'une fluctuation périodique a lieu dans le cristal désordonné.

Lorsque les électrons dans un cristal sont libres, leur énergie est :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (77)$$

L'effet du potentiel périodique du cristal est d'introduire des "gaps" d'énergie aux zones de Brillouin (fig. 22a). La position de ces gaps est uniquement déterminée par la symétrie du potentiel périodique du cristal, et l'amplitude du gap est déterminée par la grandeur du potentiel.

Fig: 22 a

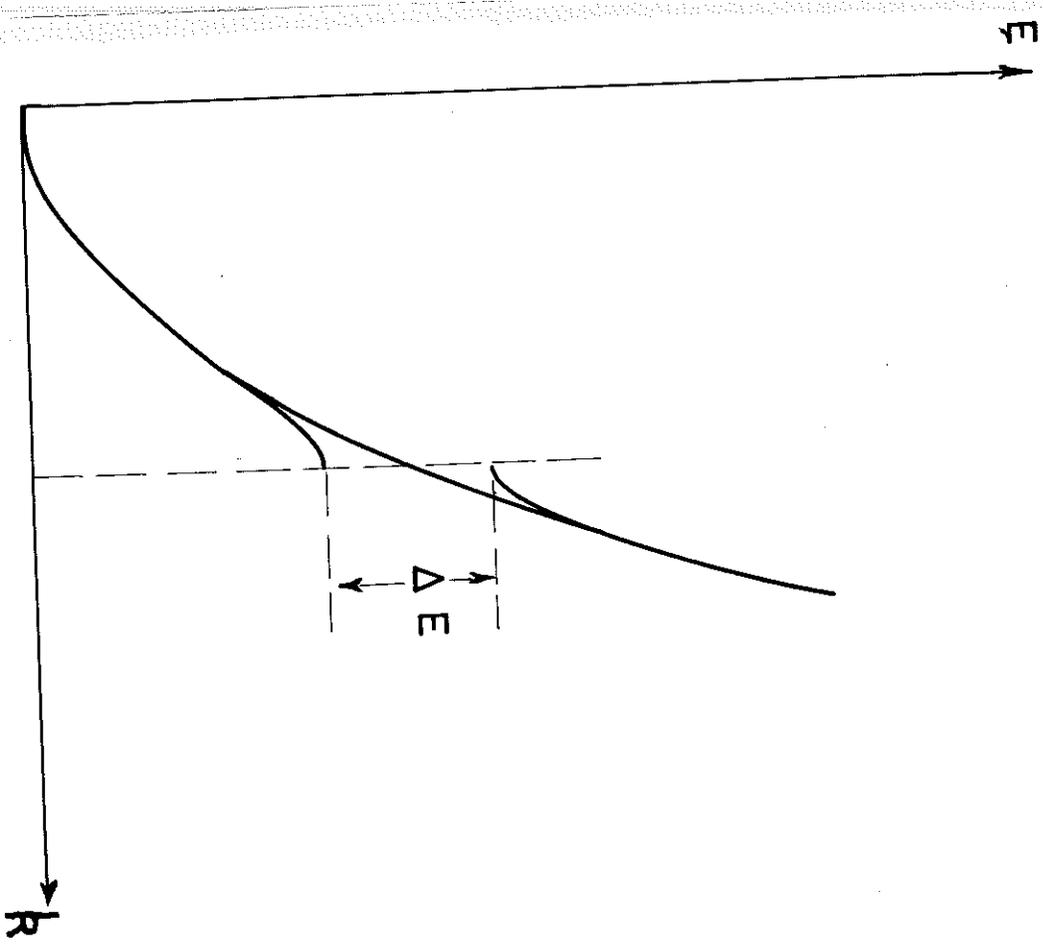
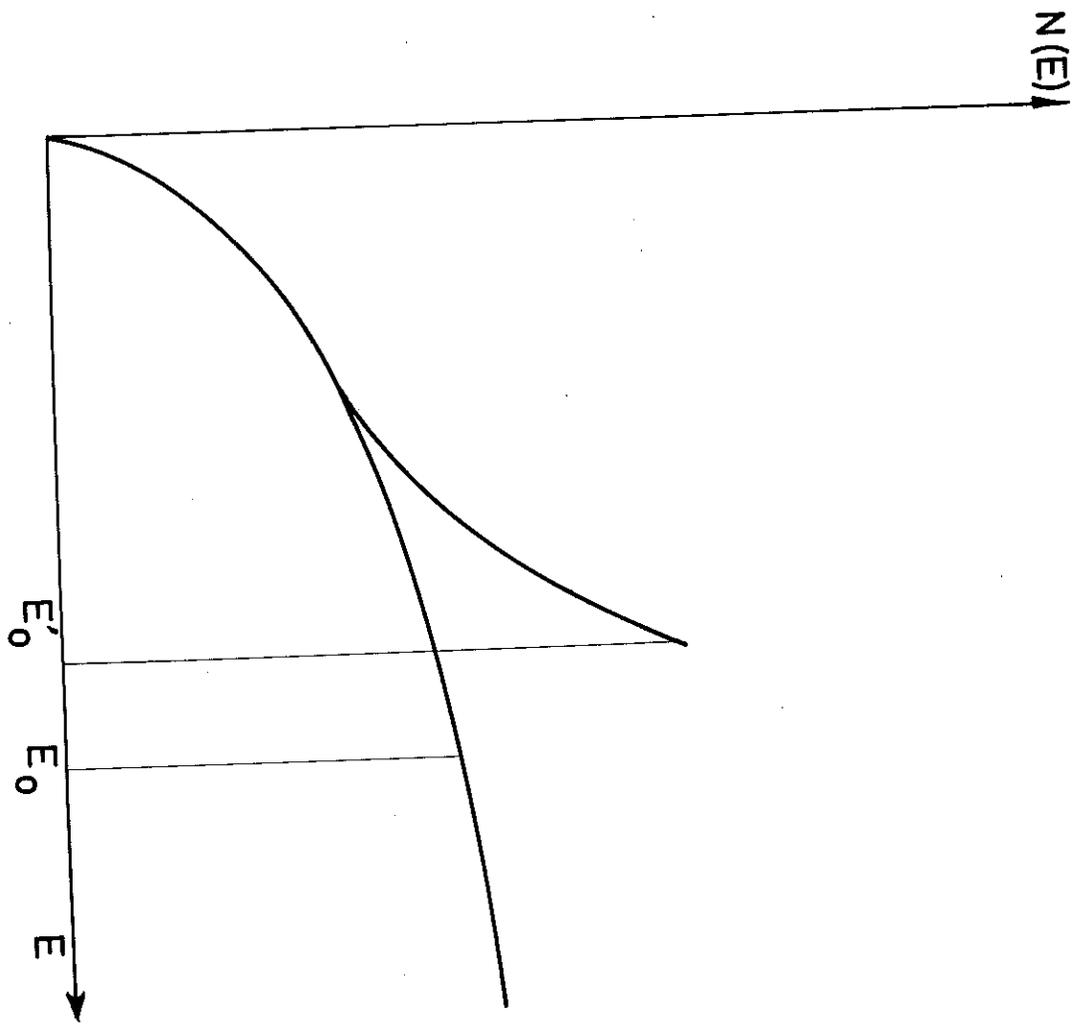


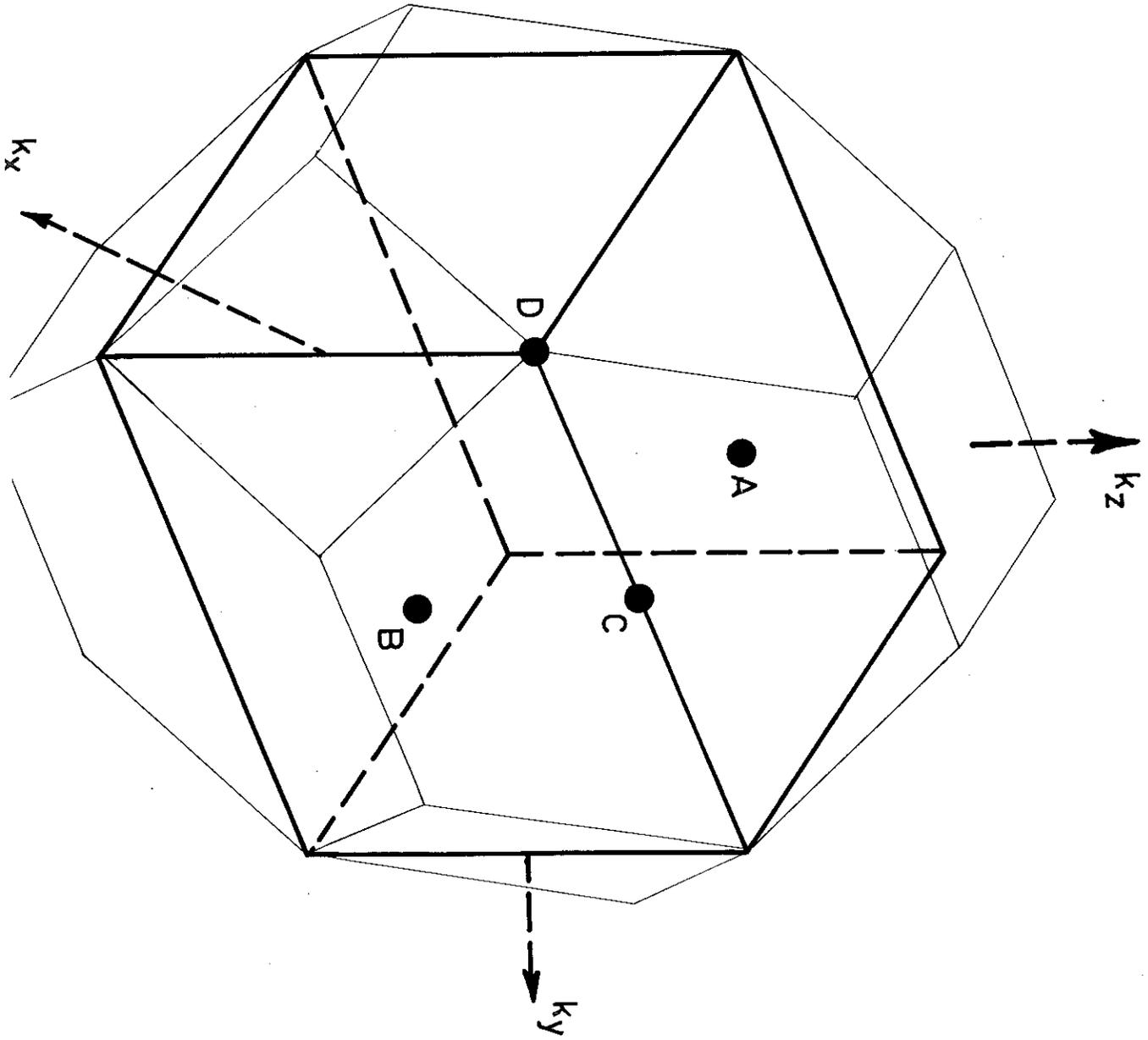
Fig: 22 b



Si la surface de Fermi est au-dessous de la zone de Brillouin, l'énergie totale des électrons de conduction est réduite par rapport à l'énergie des électrons libres. Cette réduction est maximum quand la surface de Fermi est juste en contact avec la zone de Brillouin ; ceci est la base de l'interprétation de Sato et Toth de l'existence de la super-période.

Pour l'alliage Cu-Au, la première zone de Brillouin du réseau désordonné cubique faces centrées est un octaèdre tronqué limité par les plans  $\{111\}$  et  $\{200\}$  (fig. 21a). Le volume de la zone est  $V = \frac{4}{3} a^3$ , le volume de la sphère inscrite est  $0,681 V$  et peut contenir  $1,362$  électrons par atome ; puisque Cu et Au ont tous deux un électron par atome, la surface de Fermi est à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Quand CuAu I se forme, une nouvelle zone de Brillouin apparaît, limitée par les plans  $\{001\}$  et  $\{110\}$ , ceci correspond aux nouveaux points  $(001)$  et  $(110)$  du réseau réciproque. Le volume de la zone est  $\frac{2}{a^2 c}$  la nouvelle zone est un parallélépipède aplati et contient un électron par atome ; la sphère inscrite ne peut contenir que  $0,26$  électron par atome. Les énergies des électrons libres aux points A, B, C et D sur la limite de zone sont  $2,4$  eV,  $4,8$  eV,  $7,1$  eV et  $9,5$  eV tandis que l'énergie de la sphère de Fermi contenant un électron par atome est  $6,5$  eV. Ainsi il y a des électrons dans la deuxième zone du moins dans la direction c et la surface de Fermi recouvre certainement très peu la deuxième zone à travers la frontière  $\{110\}$ . La position de cette limite de zone va donc jouer un rôle important. Le "gap" d'énergie à la traversée de la zone est proportionnel au degré d'ordre et estimé de l'ordre d'une fraction d'électron-Volt (5).

Fig: 21a



Lorsqu'une fluctuation périodique de l'état d'ordre a lieu dans la direction  $y$ , les points du réseau réciproque (110) se séparent dans la direction de la période, de la quantité  $\pm \frac{1}{2M}$ ,  $2M$  étant la période de la fluctuation:

La limite de zone de Brillouin se scinde également comme nous pouvons le voir sur la figure 21 b où on a représenté la section de la zone de Brillouin par un plan passant par l'origine et parallèle à (001).

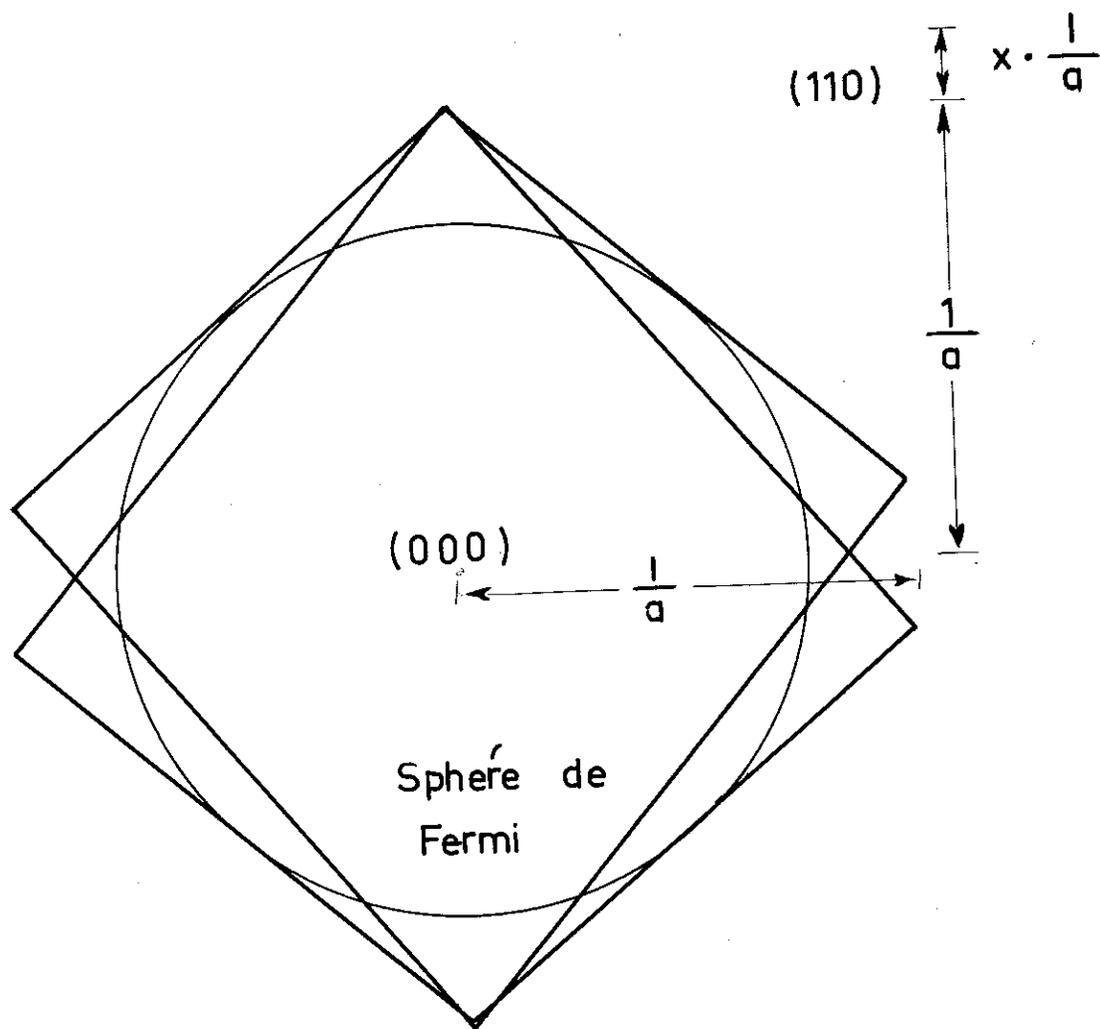
Si la surface de Fermi recouvre un peu la deuxième zone à travers la frontière {110} initiale, quand la période décroît, la limite extérieure arrive en contact avec la sphère de Fermi et à ce moment là la diminution de l'énergie des électrons est maximum. Ainsi la diminution d'énergie des électrons de conduction est fonction de  $\frac{1}{M}$  et devient maximum pour la valeur  $\frac{1}{M_0}$  lorsque la surface de Fermi est tangente à la zone de Brillouin. Le processus est identique lorsque la surface de Fermi est à l'intérieur de la zone, mais le contact aura lieu avec la limite intérieure.

Le gap d'énergie ( $\Delta E$ ) à la limite de zone {110} étant très faible, on peut supposer que la surface de Fermi initiale est sphérique, et considérer les électrons comme libres. Lorsque la sphère de Fermi est en contact avec la zone de Brillouin, les électrons près du niveau de Fermi ont leur énergie diminuée de  $\delta E$ .

$$\delta E \approx \frac{\Delta E}{2} \quad (78)$$

La densité d'états  $N(E)$  est représentée sur la figure 22b où  $E_0$  est le niveau de Fermi initial et  $E'_0$  le nouveau niveau de Fermi, le nombre total d'électrons étant le même.

Fig: 21 b



Le nombre d'états qui ont leur énergie abaissée est approximativement :

$$N \approx N(E_0) \cdot \left(\frac{\Delta E}{2}\right) \quad (79)$$

La diminution totale d'énergie des électrons de conduction U est donc :

$$U \approx N(E_0) \frac{(\Delta E)^2}{4} \quad (80)$$

Si on considère un élément de volume dV (ayant le paramètre d'ordre S) du système soumis à la fluctuation périodique, le "gap" ( $\Delta E$ ) étant proportionnel à S, nous obtenons U proportionnel à  $S^2$  et on peut écrire :

$$U \approx \alpha_e S^2 \quad (81)$$

Teramoto et Tachiki (13) ont obtenu un résultat analogue par un calcul de perturbation, mais il est difficile d'utiliser quantitativement leur résultat.

Nous pouvons comparer la valeur de  $\alpha_e$  que nous avons obtenu par l'étude phénoménologique et la valeur que l'on peut déduire de (80) et (81).

Si on prend  $S = 1$ , on a :

$$\alpha_e = N(E_0) \frac{(\Delta E)^2}{4} \quad (32)$$

$$\text{avec } N(E_0) = 2\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^2} E_0^{1/2}$$

$$E_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}, \quad n \text{ étant le nombre d'électrons}$$

par unité de volume (32), pour CuAu  $n = \frac{4}{a^3}$ .

Avec  $(\Delta E) = 1 \text{ eV}$  on obtient  $\alpha_e \approx 35 \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$  ; la valeur  
 $\alpha_e = 6,5 \cdot 10^8 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$  obtenue dans la partie III correspond  
donc à  $(\Delta E) \approx 0.4 \text{ eV}$ .

V - DISCUSSION.-

Il ressort de notre étude que la stabilité la "super-période" résulte d'un compromis entre la diminution de l'énergie des électrons de conduction et de l'énergie de gradient dûe à la variation de l'état d'ordre.

Le diagramme des phases CuAu I, CuAu II et phase désordonnée que nous avons obtenu montre que la transition CuAu I  $\rightarrow$  CuAu II est du premier ordre et que la transition CuAu II  $\rightarrow$  Désordonné est du deuxième ordre. Villain (11) et Pick (12) ont obtenu un résultat identique mais en utilisant l'approximation de Bragg-Williams.

Les caractéristiques thermodynamiques de la transition du deuxième ordre sont très bien connues car on la trouve pour plusieurs transformations physiques, comme la transformation paramagnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique, ou état normal  $\rightarrow$  état supraconducteur. Nous ne parlerons pas de ces caractéristiques, mais ce que nous voulons souligner ici c'est la caractéristique cinétique de cette transformation. Par exemple, une transformation du premier ordre est amenée par nucléation - croissance, c'est-à-dire par fluctuations intensives et localisées des paramètres internes du solide. Le système ne peut pas franchir la barrière d'énergie sauf par une grande fluctuation, soit une grande variation d'énergie locale. Au contraire dans la transition du deuxième ordre le système est extrêmement instable vis-à-vis de petites fluctuations étendues des paramètres internes et peut franchir facilement une faible barrière d'énergie. La cinétique

de transformation sera totalement différente dans les deux cas ainsi que les structures qui en résultent, modulée pour les fluctuations étendues et structure à "grains" séparés pour les fluctuations intenses et locales. Hunt et Pashley<sup>(33)</sup> par microscopie électronique, en accord avec les observations aux rayons X de Smith et Bowles<sup>(34)</sup>, ont montré que la transformation de CuAu II, à partir de l'état désordonné, se faisait par formation de noyaux de CuAu II à l'intérieur de la matrice désordonnée et qu'ensuite ces noyaux se développaient au détriment de la matrice ; mais l'observation des premiers noyaux n'a eu lieu qu'au bout d'un temps de l'ordre de deux heures ; d'autre part, la dimension des "noyaux" à ce moment là est de l'ordre de  $10^{-2} \mu^2$  soit du même ordre de grandeur que la surface moyenne séparant les dislocations du cristal (à  $450^\circ\text{C}$  la densité des dislocations est de l'ordre de  $2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ )<sup>(33)</sup>. Les "noyaux" ainsi observés ont donc pu se former à partir de petites fluctuations limitées en étendue par l'hétérogénéité du cristal. Ainsi une étude cinétique commencée dès les premiers stades de la transformation est nécessaire pour révéler la nature exacte de la transformation. Une telle étude n'a jamais été faite aussi nous nous proposons de le faire en suivant avec le temps l'évolution de certaines quantités macroscopiques par exemple la résistivité électrique.

Dans ce travail nous n'avons considéré que le cas de Cu-Au, stœchiométrique 50 % - 50 %, car en dehors de cette proportion il est difficile de calculer tous les paramètres caractérisant le cristal, en particulier l'énergie libre homogène  $f_0(S)$  et le coefficient de gradient  $K$ . L'effet des éléments additionnels présente les mêmes difficultés.

L'approximation du tétraèdre de Yang-Li est nécessaire pour rendre compte correctement des interactions à courte distance dans le cristal cubique faces-centrées  $L_{10}$  ; l'approximation de Bragg-Williams et l'approximation de paires sont impuissantes pour décrire les états ordonnés de cette structure, car parmi les atomes proche-voisins d'un atome donné certains sont proche-voisins entre eux.

Pour le coefficient de gradient  $K$  nous n'avons pas pu obtenir son expression exacte en utilisant l'approximation de Yang-Li, il serait pourtant intéressant d'obtenir une approximation valable de  $K$  pour la structure  $L_{10}$ .

On pourrait ainsi comparer avec la valeur de  $K$  obtenue par Cahn et Kikuchi <sup>(27)</sup> pour la structure cubique centrée et peut-être en déduire pourquoi on n'a pas encore observé d'antiphases périodiques dans cette structure. Pour la structure  $L_{10}$  par l'approximation de Bragg-Williams on obtient  $K = 0$ , alors que pour la structure cubique centrée on obtient une valeur de  $K$  non nulle, il semble donc que le coefficient de gradient soit plus grand dans la structure cubique centrée donnant ainsi naissance à une énergie de gradient trop élevée pour que des antiphases périodiques puissent exister comme phase stable.

Il serait également intéressant d'étendre notre étude au cas de  $Cu_3Au$ , mais une difficulté apparaît car il semble nécessaire de faire appel à quatre paramètres d'ordre (un pour chaque sous-réseaux) pour arriver à décrire les antiphases périodiques telles qu'elles sont observées expérimentalement.

Toute notre étude est basée sur l'approximation de l'énergie libre du système inhomogène en ne considérant que le premier terme  $(\nabla \vec{S})^2$ . Cette approximation n'est valable que si le gradient est très faible, soit parce que S est faible, soit parce que la période est très grande ; cette approximation se trouve justifiée dans notre calcul par le fait que le profil de S que nous obtenons décrit correctement la structure à antiphases périodiques. Puisque la valeur maximum de S,  $S_{\max}$  devient nulle lorsqu'on approche de la température  $T_{c2}$  de transition CuAu II Désordonné, nous voyons que cette approximation devient parfaitement valable au voisinage de  $T_{c2}$ .

Dans ce travail nous avons également supposé que la concentration en atomes de chaque sorte était constante, mais il y a possibilité de changement de la concentration aux parois entre les domaines antiphases. Dans une solution solide soumise à des fluctuations de concentration, on peut avoir deux comportements extrêmes suivant le signe de  $v = \frac{v_{AA} + v_{BB}}{2} - v_{AB}$ , si  $v < 0$  on obtient deux phases non miscibles et si  $v > 0$  on obtient une structure ordonnée. Il semble fort possible que la structure ordonnée puisse être amenée par un coefficient de gradient de concentration  $K_c < 0$  stabilisant ainsi les courtes longueurs d'onde correspondant à une structure ordonnée ; ceci a été signalé récemment par D. de Fontaine, Hilliard et Cooks (35)

Pour les variations de S nous avons considéré un coefficient de gradient positif, mais nous pensons qu'il faut admettre la possibilité de trouver un système où on aurait  $K < 0$ , entraînant la stabilisation de très faibles valeurs de M.

## C O N C L U S I O N

En conclusion, nous avons vu que :

a) en considérant le système Cu-Au comme un système inhomogène on obtient par minimisation de l'énergie libre totale une fonction  $S(x)$  périodique qui décrit la "super-période".

b) La phase CuAu I est stable à basse température ( $T < T_{c1}$ ), la phase désordonnée est stable à haute température ( $T > T_{c2}$ ), et CuAu II dans la gamme de température intermédiaire  $T_{c1} < T < T_{c2}$ .

c) La transition de CuAu I à CuAu II est du premier ordre et celle de CuAu II à l'état désordonné est du deuxième ordre.

d) La valeur maximum du paramètre d'ordre  $S$ , varie très peu dans une grande partie de la zone de stabilité de CuAu II pour décroître ensuite rapidement au voisinage de  $T_{c2}$ .

e) La période  $M$  du profil de  $S$  est déterminée essentiellement par la diminution de l'énergie des électrons de conduction et varie très peu avec la température.

## REFERENCES

- (1) T. Muto et Y. Takagi "The Theory of Order-Disorder in alloys"  
Solid State Physics, Vol 1, 1955 p.193.
- (2) L. Guttman "Order-Disorder Phenomena in alloys"  
Solid State Physics, Vol 3, 1956 p.174.
- (3) C.H. Johansson et O. Linde, Annalen der Physik, Vol 25, 1 (1936).
- (4) S. Ogawa "On the Antiphase Domain Structures in Ordered Alloys"  
Jl of Phys. Soc. of Japan, Vol 17, Supplément B II, 1962 p.253.
- (5) H. Sato et R.S. Toth, Phys. Rev. 124, 1833 (1961).
- (6) G. Jehanno et P. Perio, Jl de Physique et Rad. 23, 854 (1962) ;  
Jl de Phys. 25, 966 (1964)
- (7) C.S. Barrett, Structure of metals, 2<sup>d</sup> edition, Mc Graw-Hill, p.271.
- (8) H. Sato et R.S. Toth, Phys. Rev. 127, 469 (1962).
- (9) H. Jones, Proc. Roy. Soc. A 144, 225 (1934)  
A 147, 396 (1934)  
Proc. Phys. Soc. 49, 250 (1937).
- (10) J.C. Slater, Phys. Rev. 84, 179 (1951).
- (11) J. Villain, Jl de Phys. et le Rad. 23, 861 (1962).
- (12) R. Pick, Jl. de Phys, 24, 123 (1963).  
Jl. de Phys, 24, 233 (1963)
- (13) M. Tachiki et K. Teramoto, Jl. Phys. Chem. Solids, 27, 335 (1966).
- (14) L.D. Landau et E.M. Lifchitz, Statistical Physics 2<sup>d</sup> edition,  
Pergamon Press, p.366.
- (15) J.W. Cahn et J.E. Hilliard, Jl. of Chem. Phys., 28, 258 (1958).
- (16) C. Smith, Parthy written comment on the paper "The study of Ordering  
and arrangement of Domains in thin films of Copper-Gold Alloys"  
Structure and properties of Thin Films, John Wiley and Sons,  
New-York, 1959 p.214.

- (17) H. Iwasaki et S. Ogawa, *Jl. of the Phys. Soc. of Japan* 22, 158 (1967).
- (18) a) C.N. Yang et Y.Y. Li, *Chinese Jl. of Phys.* 7, 59 (1947)  
 b) C.N. Yang *Jl. of Chem. Phys.* 13, 66 (1945)  
 c) Y.Y. Li *Jl. of Chem. Phys.* 17, 447 (1949)  
 d) Y.Y. Li *Phys. Rev.* 76, 972 (1949).
- (19) H. Sato "On the Superlattice of Binary Alloys with a large Unit Cell and of Many Component Alloy"  
 Science Reports, Research Institute of Tohoku University  
 Vol 4, 1952 p.1.
- (20) T. Matsubara et T. Yokota, *Proceedings of the International Conference of Theoretical Physics (Kyoto and Tokyo)*  
 Science Council of Japan 1953, p.693.
- (21) H. Sato et R.S. Toth "Long Period Superlattice in alloys"  
 Scientific Laboratory, Ford Motor Company Dearborn,  
 Michigan.
- (22) Whittaker and Watson, *A course of Modern Analysis*, 4<sup>em</sup> édition  
 1962 p.511.
- (23) M. Hansen et K. Anderko "Constitution of Binary Alloys"  
 Mc. Graw-Hill Book Co. Inc, New-York (1958) p.198.
- (24) M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical functions*, National Bureau of Standards.
- (25) S. Ogawa et D. Watanabe, *Jl. of Phys. Soc. of Japan* 9, 475 (1954).
- (26) M. Kurata, T. Watari et R. Kikuchi, *Jl. of Chem. Phys.* 21, 434 (1953).
- (27) J.W. Cahn et R. Kikuchi "Theory of Domain Walls, in Ordered Structures" *Jl. Phys. Chem. Solids.* 20, 94 (1961) ;  
 23, 137 (1962).
- (28) M.A. Krivoglaz, *Soviet. Phys. Solid State* 5, 2526 (1964).
- (29) L.D. Landau et E.M. Lifshitz, *Théorie de l'Elasticité*  
 Editions Mir, Moscou, 1967, p.25.

- (30) Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals. Pergamon Press.
- (31) Cl. M. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals. University of Chicago Press. 1948. p. 17.
- (32) N.F. Mott et H. Jones, "The theory of the Properties of Metals and Alloys" Dover Publications, Inc. New-York 1958.
- (33) A.M. Hunt et P.W. Pashley, Jr. Phys. Rev., 23, 846 (1962).
- (34) R. Smith et J.S. Bowles, Acta. Met. 8, 405 (1960).
- (35) D. de Fontaine, H.E. Cook, J.E. Hilliard, "Extension of the theory of Spinodal decomposition to the Early Stages of Ordering", Abstract Bulletin of the Institute of Metals Division, Abstracts of paper to be presented at the Fall Meeting of Metallurgical Society, Cleveland, Ohio October 16-19, 1967.

APPENDICE I.-

Nous allons rappeler brièvement les grandes lignes de la méthode de la "pseudo-assemblée" de Kurato, Watari et Kikuchi (26) pour calculer le nombre de configurations possibles des atomes dans un cristal.

A. Chaîne linéaire.

Soient un réseau linéaire avec  $(N+1)$  sites, sur lesquels on place des atomes A et B.

On définit les probabilités d'avoir un atome A sur un site par  $x_1$  et celle d'y avoir un atome B, par  $x_2$ .

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (A_1)$$

Pour les paires on définit les probabilités suivantes :

Paires	Probabilité	$\beta_i$
A - A	$y_1$	1
A - B	$y_2$	2
B - A		
B - B	$y_3$	1

$\beta_i$  est le nombre de sortes de paires qui ont la même probabilité.

$$\sum_i \beta_i y_i = 1 \quad (A2)$$

et  $x_1 = y_1 + y_2 \quad (A3)$

$$x_2 = y_2 + y_3$$

Posons  $X_N = (x_1^N)! (x_2^N)!$

$$Y_N = \prod_{i=1}^3 (y_i^N)!^{\beta_i} \quad (A_4)$$

Définition.-

Nous dirons qu'une assemblée de  $N$  sites a une "distribution correcte en atomes" quand  $x_1^N$  sites ont un atome A et  $x_2^N$  ont un atome B.

De même une assemblée de  $N$  liaisons aura une "distribution correcte en liaisons" quand :

$y_1^N$	liaisons seront des paires	A - A
$y_2^N$	"	" A - B et B - A
$y_3^N$	"	" B - B

Si une assemblée a une distribution correcte en liaisons, elle a nécessairement une distribution correcte en atomes, d'après les relations (A<sub>3</sub>).

Le problème est d'obtenir le facteur  $G$ , nombre de configurations compatibles avec les  $x_i$  et les  $y_i$ . On opère comme suit :

(1) Dans un premier stade on distribue les  $N$  liaisons, celles-ci ayant une distribution correcte. Chaque liaison est supposée indépendante - ainsi sont incluses les configurations où il y a deux atomes sur chaque site. On appelle cette assemblée "l'assemblée Q", dont le nombre de configurations distinctes est :

$$Q = \frac{N!}{Y_N} \quad (A_5)$$

(2) On distribue maintenant  $2N$  atomes afin de réaliser une assemblée ayant une distribution correcte en atomes, c'est "l'assemblée P", dont le nombre de configurations est :

$$P = \frac{(2N)!}{X_{2N}} \approx \left(\frac{N!}{X_N}\right)^2 \quad (A_6)$$

(en utilisant l'approximation de Stirling).

(3) Dans l'assemblée Q il y a des configurations pour lesquelles les deux atomes placés sur un même site sont identiques, cette configuration est appelée "configuration G" ; la probabilité  $r$  d'apparition d'une configuration G dans l'assemblée Q est :

$$r = G/Q \quad (A_7)$$

(4) De même dans l'assemblée P, il y a des configurations appelées configurations G' pour lesquelles les deux atomes placés sur le même site sont identiques. La probabilité d'apparition d'une configuration G' est  $r'$  :

$$r' = \frac{G'}{P} \quad (A_8)$$

mais G' est le nombre de configurations distinctes de  $(N+1)$  sites ayant une distribution correcte en atomes :

$$G' = \frac{(N+1)!}{X_{N+1}} \quad (A_9)$$

(5) Il est difficile de comparer rigoureusement, mais Kurata, Watari et Kikuchi montrent que  $r = r'$  ( $A_{10}$ ) est équivalent à l'approximation de Bethe. Cette relation peut être prise comme définissant l'approximation de la pseudo-assemblée.

Avec  $(A_7)$ ,  $(A_8)$ ,  $(A_9)$  et  $r = r'$  on obtient :

$$G = \frac{(N+1)!}{N!} \cdot \frac{X_N}{X_{N+1}} \cdot \frac{X_N}{Y_N}$$

Si  $N$  est grand, en utilisant l'approximation de Stirling

$$G \approx \frac{X_N}{Y_N}$$

B. Approximation de Bethe.

Définition.-

On appelle  $Q_q^{(1)}$  une assemblée de  $qN$  sites ayant une distribution correcte en atomes.

$Q_q^{(2)}$  une assemblée de  $qN$  liaisons ayant une distribution correcte en liaisons.

En général, on appellera  $Q_q^{(n)}$  une assemblée de  $qN$  figures (ayant  $n$  sites chacune) ayant une distribution correcte pour ces figures.

Pour une assemblée  $Q_q^{(n)}$  on a nécessairement une distribution correcte pour les sous-groupes d'ordre  $n-1$ ,  $n-2$ , .. etc.

Le nombre de configurations d'une assemblée  $Q_q^{(n)}$  est

$$Q_q^{(n)} : Q_1^{(1)} = \frac{N!}{X_N} \quad Q_1^{(2)} = \frac{N!}{Y_N}$$

$$Q_q^{(2)} = \frac{(qN)!}{Y_{qN}} \approx \left[ Q_1^{(n)} \right]^q \quad (B_1)$$

Considérons maintenant un réseau ayant  $N$  sites et soit  $G_q^{(n)}$  le nombre de configurations quand le réseau est construit à partir de l'assemblée  $Q_q^{(n)}$ .

Le nombre de configurations de l'approximation de Bragg-Williams (approximation zéro) est :

$$G_1^{(1)} = Q_1^{(1)} = \frac{N!}{X_N} \quad (B_2)$$

Soit  $G_\omega^{(2)}$  le nombre de configurations d'un réseau (avec le nombre de coordination  $2\omega$ ) ayant une distribution correcte pour les  $\omega N$  liaisons. Pour cela on fabrique une assemblée  $Q_\omega^{(2)}$  de laquelle on extrait des configurations  $G'$  avec la probabilité

$$r = \frac{G_\omega^{(2)}}{Q_\omega^{(2)}} \quad (B_3)$$

L'assemblée  $P_\omega^{(2)}$  (pseudo-assemblée de  $G_\omega^{(2)}$ ) est construite de la même façon que pour la chaîne linéaire et :

$$P_\omega^{(2)} = Q_{2\omega}^{(1)} = \left(\frac{N!}{X_N}\right)^{2\omega} \quad (B_4)$$

Le nombre de configurations  $G'$  extraites de  $P_\omega^{(2)}$  est égal au nombre de configurations  $G_1^{(1)}$  dans l'approximation zéro d'où :

$$r' = \frac{G'}{P_\omega^{(2)}} = \frac{G_1^{(1)}}{P_\omega^{(2)}} = \left(\frac{N!}{X_N}\right)^{1-2\omega} \quad (B_5)$$

Conformément à (A.10) on peut supposer :  $r = r'$  (B.6)

A l'aide de (B.3), (B.5) et (B.6) on obtient :

$$G_\omega^{(2)} = \frac{Q_\omega^{(2)} G_1^{(1)}}{P_\omega^{(2)}} = \left(\frac{N!}{Y_N}\right)^\omega \left(\frac{N!}{X_N}\right)^{1-2\omega}$$

$$G_\omega^{(2)} = \frac{X_N^{2\omega-1}}{(N!)^{\omega-1} Y_N} \quad (B_7)$$

Cette relation est l'approximation du premier ordre de Bethe.

Définition.-

Soit une assemblée de  $rN$  points reliés par  $sN$  liaisons, cette assemblée sera appelée  $g_r^{(1)}$  quand elle aura une distribution correcte en atomes et  $g_{sr}^{(2)}$  quand elle aura une distribution correcte en liaisons.

$$\text{Par définition } g_r^{(1)} = Q_r^{(1)} = \left(\frac{N!}{X_N}\right)^r \quad (B_8)$$

$$\text{et } g_{s,r}^{(2)} = g_r^{(1)} \frac{Q_s^{(2)}}{P_s^{(2)}} = \frac{X_N^{2s-r}}{(N!)^{s-r} Y_N^s} \quad (B_9)$$

$$r = 1, s = \omega \quad \text{on obtient } (B_7)$$

C. Approximation de Yang-Li et Hill.

Soit une assemblée de  $qN$  groupes (avec  $n$  sites chacun et  $p$  liaisons). Le nombre de configurations de cette assemblée de  $qN$  groupes est :

$$Q_q^{(n)} = \left[ \frac{N!}{\phi(n,p)_N} \right]^q \quad (C_1)$$

$\phi(n,p)_N$  étant défini de façon analogue à  $X_N$  et  $Y_N$ .

Le nombre de configurations  $G_q^{(n)}$  d'un réseau de  $N$  sites ayant une distribution correcte pour seulement  $qN$  groupes est obtenu comme suit :

Si on suppose que les groupes se recouvrent seulement par points ou par liaisons, comme l'assemblée  $Q_q^{(n)}$  a  $pq$  liaisons et  $nq$  sites, l'assemblée  $P_q^{(n)}$  est une assemblée  $G_{pq,nq}^{(2)}$ , et de  $(B_9)$  on tire :

$$P_q^{(n)} = G_{pq,nq}^{(2)} = \left[ \frac{X_N^{2p-n}}{(N!)^{p-n} Y_N^p} \right]^q \quad (C_2)$$

Comme le nombre de configurations  $G'$  à choisir dans l'assemblée  $P_q^{(n)}$  ayant une distribution correcte de paires est  $G_\omega^{(2)}$ , en utilisant  $(B_7)$ ,  $(C_1)$  et  $(C_2)$  on obtient :

$$G_q^{(n)} = G_\omega^{(2)} \cdot \frac{Q_q^{(n)}}{P_q^{(n)}} = \frac{X_N^{(2-n)}}{(N!)^{-1} Y_N} \left[ \frac{(N!)^{p-n+1} Y_N^q}{\phi(n,p)_N X_N^{2p-n}} \right]^q \quad (C_3)$$

Prenons  $q = \frac{\omega}{p}$  pour éliminer  $Y_N$ , et on obtient

$$G_{\frac{\omega}{p}}^{(n)} = \left[ \frac{N!}{\phi(n,p)_N} \right]^{\frac{\omega}{p}} \left( \frac{X_N}{N!} \right)^n \left( \frac{\omega}{p} \right)^{-1} \quad (C_4)$$

Dans le cas de la structure cubique faces centrées  $2\omega = 12$ , les groupes pris sont les tétraèdres,  $n = 4$   $p = 6$  donc  $\frac{\omega}{p} = 1$  et

$$G = \frac{N!}{\phi(n,p)_N} \left( \frac{X_N}{N!} \right)^3 \quad (C_5)$$

$\phi(n,p)_N$  étant le nombre de configurations de l'assemblée des tétraèdres (ceci correspond aux équations (2,3) et (2,9) de la ref.18d). Ainsi  $G$  correspond au nombre de configuration d'un réseau de  $N$  sites ayant une distribution correcte pour seulement  $N$  tétraèdres.

APPENDICE II.-

Tous les calculs ont été effectués à la calculatrice électronique.

Le minimum  $S_0$  de la fonction  $f_0(S)$  est obtenu par :

$$C_1 y^4 + C_2 y^3 + 2S_0 = 0 \quad (54)$$

avec  $C_1 = S_0 \{ (\sigma + \sigma^{-1}) + 2 \} - (\sigma^2 - \sigma^{-2})$

$$C_2 = 2 \{ 2S_0 (\sigma + \sigma^{-1}) - (\sigma - \sigma^{-1}) \}$$

$$y = X^{-\frac{1}{2}} = \exp\left(\frac{v}{kT}\right)$$

$$\sigma = \left(\frac{\theta_1}{1-\theta_1}\right)^{3/4}$$

D'autre part  $\mu_1$  et  $\theta_1$  sont reliés par l'équation (53)

$$\begin{aligned} \mu_1^4 (1-\theta_1)X + \mu_1^3 (3-4\theta_1) + \mu_1^2 (1-2\theta_1)(1+X^{-2}) + \mu_1 X^{-3}(1-4\theta_1) \\ - \theta_1 X^{-5} = 0 \end{aligned} \quad (53).$$

Par cette équation on peut obtenir  $\mu_1$  en fonction de  $\theta_1$  et  $\mu_2$  par  $\mu_1 \mu_2 = X^{-3}$  (52)

et ensuite  $\psi$  par :

$$\psi = 2 + 4 (\mu_1 + \mu_2) + (\mu_1 + \mu_2)^2 X + 2 X^{-2}$$

et enfin  $f_0$  par (47).

L'équation (54) étant une équation plus simple en  $y$  qu'en  $S_0$ , nous avons fixé  $S_0$  et déduit  $y$  (donc  $X$ ) ; avec la valeur de  $X$  ainsi obtenue, on peut résoudre (53) pour différentes valeurs de  $\theta_1$ ,  $\frac{1}{2} < \theta_1 < 1$ .

Nous excluons la valeur  $\theta_1 = 1$  car lorsque  $\theta_1 \rightarrow 1$ ,  $\mu_1 \rightarrow \infty$  comme  $\frac{X^{-1}}{(1-\theta_1)}$  ;  $\Psi$  tend alors aussi vers l'infini comme  $\mu_1^2 X$  soit  $\frac{X^{-1}}{(1-\theta_1)^2}$ .

A l'aide de (47) on voit que :

$$f_0(1) = 2 Nv$$

$$\text{Or } f_0(0) = 2Nv - NkT \text{ Log } \left( \frac{3}{4} + X^{\frac{1}{2}} + \frac{X^2}{4} \right)$$

d'où

$$f_0(1) - f_0(0) = NkT \text{ Log } \left( \frac{3}{4} + X^{\frac{1}{2}} + \frac{X^2}{4} \right)$$

Dans le tableau suivant nous avons reporté

$$f = \frac{1}{NkT_0} \left\{ f_0(\theta_1) + \text{Log} \left( \frac{3}{4} + X^{\frac{1}{2}} + \frac{X^2}{4} \right) \right\} \text{ en fonction de } \theta_1.$$

$S_o=0.995$ $T/T_c=0.85791$		$S_o=0.991$ $T/T_c=0.92417$		$S_o=0.988$ $T/T_c=0.95796$		$S_o=0.985$ $T/T_c=0.98448$		$S_o=0.980$ $T/T_c=1.0186$	
$\theta_1$	$f_1/RT_c$	$\theta_1$	$f_1/RT_c$	$\theta_1$	$f_1/RT_c$	$\theta_1$	$f_1/RT_c$	$\theta_1$	$f_1/RT_c$
.54	2,73786	0.54	2,73795	0,54	2,73800	0.54	2,73803	0.54	2,73808
.58	2,73918	0.58	2,73953	0,58	2,73972	0.58	2,73987	0.58	2,74006
.62	2,74117	0.62	2,74196	0,62	2,74238	0.62	2,74272	0.62	2,74316
.66	2,74354	0.66	2,74494	0,66	2,74569	0.66	2,74629	0.66	2,74708
.7	2,74587	0.70	2,74807	0,70	2,74924	0.70	2,75019	0.70	2,75143
.74	2,74769	0.74	2,75086	0,74	2,75256	0.74	2,75393	0.74	2,75573
.78	2,74840	0.78	2,75273	0,78	2,75506	0.78	2,75695	0.78	2,75943
.82	2,74730	0.82	2,75300	0,82	2,75609	0.82	2,75858	0.82	2,76188
.86	2,74353	0.86	2,75035	0,86	2,78688	0.86	2,75805	0.86	2,76233
.90	2,73599	0.90	2,74526	0,90	2,75032	0.90	2,75444	0.90	2,75992
.94	2,72313	0.94	2,73491	0,94	2,74139	0.94	2,74667	0.94	2,75373
.98	2,70311	0.98	2,71889	0,98	2,72760	0.98	2,73472	0.98	2,74424
.9975	2,69458	0.9955	2,71377	0,994	2,72403	0.9925	2,72224	0.99	2,74294

Ce travail a pu être effectué grâce au support financier de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Contrat n° 65 FR 250 et du Centre National d'Etudes Spatiales, Contrat n° 67 CNES 221.