



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des transitions ordre-désordre dans les composés ioniques à structure spinelle et NaCl

François de Bergevin

► **To cite this version:**

François de Bergevin. Contribution à l'étude des transitions ordre-désordre dans les composés ioniques à structure spinelle et NaCl. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1968. Français. NNT: . tel-03382312

**HAL Id: tel-03382312**

**<https://theses.hal.science/tel-03382312>**

Submitted on 18 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.

# THÈSES

*présentées*

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

P A R

François de BERGEVIN

•

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRANSITIONS  
ORDRE-DESORDRE DANS LES COMPOSES IONIQUES  
A STRUCTURE SPINELLE ET  $\text{NaCl}$

•

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

*Soutenues le 17 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen*

MM L. Néel

*Président*

E.F. Bertaut

B. Dreyfus

E. Belorizky

} *Examineurs*

L I S T E        D E S        P R O F E S S E U R S

---

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

T6035  
1968/DS

1968.5  
(043) D.E

# THÈSES

*présentées*

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

P A R

François de BERGEVIN

•

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRANSITIONS  
ORDRE-DESORDRE DANS LES COMPOSES IONIQUES  
A STRUCTURE SPINELLE ET  $\text{NaCl}$

•

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

*Soutenues le 17 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen*

MM L. Néel

*Président*

E.F. Bertaut

B. Dreyfus

E. Belorizky

} *Examineurs*

L I S T E        D E S        P R O F E S S E U R S

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

## PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DOUOU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

## PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

## MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADVORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IOELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOGH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	GRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	B.M.P.V.
NAYLOR Arch	Physique Industrielle
SILBER Léo	Radioélectricité
NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
DONOHU Paul	Physique Générale
EGGER Kurt	B.M.P.V.



Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, dirigé par M. le Professeur NEEL. Qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir accepté dans son Laboratoire et avoir bien voulu présider le Jury de cette thèse.

M. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S., m'a initié à la Cristallographie et a bien voulu assumer la direction de mes recherches ; je lui demande d'accepter l'expression de ma gratitude.

M. le Professeur DREYFUS et M. BELORIZKY, Maître de Conférence, ont accepté la charge de faire partie du Jury de cette thèse. Je les en remercie sincèrement.

Je ne saurais oublier tout ce qui, dans ce travail est dû à la présence à mes côtés de M. BRUNEL, Attaché de Recherche au C.N.R.S. Sa collaboration, et aussi son amitié, ont représenté pour moi, une aide et un stimulant très efficace.

Tous ceux qui, au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal dans l'Université ou au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, m'ont aidé par leur compétence, accordé de leur temps, communiqué de leurs connaissances, doivent être également remerciés : parmi eux l'Equipe de Calcul et les Secrétaires de la Section Rayons X seront mentionnés ; la première m'a donné toute l'aide et les facilités nécessaires pour l'utilisation de la calculatrice ; les secondes ont accompli avec beaucoup de conscience la lourde tâche qu'a été la dactylographie de ce travail.

## ERRATA

Table des matières, en face numéro de ligne 18.

Au lieu de  $V_2 < 2$   
Lire  $V_2 < 0$

Page 20, ligne 12

Au lieu de remplis d'atomes A et B alternati-  
Lire remplis d'atomes (+) et (-) alternati-

Page 31, ligne 16

Au lieu de plus loin (formule 17)  
Lire plus loin (formule 18)

Page 36, ligne 6

Au lieu de  $-\frac{a_1^2}{(1+a_o)^2} w^2$   
Lire  $-\frac{a_1^2}{2(1+a_o)^2} w^2$

ligne 8

Au lieu de  $-\frac{a_4}{4(1+a_o)^4} w^4$   
Lire  $-\frac{a_1}{4(1+a_o)^4} w^4$

Page 37, ligne 1

Au lieu de  $= -\beta^2 \frac{dE}{d\beta}$

Lire  $= -k \beta^2 \frac{dE}{d\beta}$

ligne 2

Au lieu de  $C_V = \frac{1}{3} (1-w) \dots$

Lire  $\frac{C_V}{N^k} = \frac{1}{3} (1-w) \dots$

ligne 13

Au lieu de  $\frac{1}{N^k} \text{Log } Z = \sum_n \ell_n w^n$

Lire  $\frac{1}{N^k} \text{Log } Z = 3 \text{Log}3 - 4 \text{Log}2 - 3 \text{Log}(1-w)$

$$+ \sum_n \ell_n w^n$$

Page 39, ligne 17

Au lieu de définir la numérotation des sommets...

Lire définir la numérotation des sites...

Page 50, ligne 5

Au lieu de un noeud créé par expansion....

Lire un sommet créé par expansion...

Page 59, ligne 8

Au lieu de entre noeuds du réseau adjoint, qui est...

Lire entre noeuds du réseau adjoint (cf. ce chapitre, A, 1°)), qui est...

Page 83, ligne 20

Au lieu de  $T(\vec{k})_{\vec{k} \neq \vec{k}_0} = 0$

Lire  $T(\vec{k})_{\vec{k} \neq \vec{k}_0} = 0$

Page 84, ligne 21

Au lieu de remonter de  $T(\vec{k})$  à  $S_i, \dots$   
Lire remonter de  $|T(\vec{k})|$  à  $S_i, \dots$

Page 86, ligne 16

Au lieu de  $H = K = \pm \ell$   
Lire  $H = K = \pm 1$

oooooooooooo

## TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre 1 : Généralités sur les spinelles</i>	5
A. Description des spinelles	5
1°) Le réseau A	5
2°) Le réseau B	6
B. Les surstructures et les transitions connues	7
1°) $\text{Fe}_3\text{O}_4$	7
2°) $\text{NbLiZnO}_4$	9
3°) $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$	9
C. L'invariance des tétraèdres	9
D. L'énergie d'interaction	12
E. La terminologie utilisée à propos des graphes	14
F. Notations	15
Appendice I. 1	16
<i>Chapitre II . L'état fondamental des solutions solides binaires sur le réseau B des spinelles</i>	17
A. Choix de la méthode utilisée	17
B. Rapport de concentration 3/1	18
1°) Cas $V_2 < 2$	18
2°) Cas $V_2 > 0$	19
C. Rapport de concentration 1/1	20
1°) Cas $V_2 < 0$	20
2°) Cas $V_2 > 0$	20
D. Conclusions	23
Appendice II. 1	24

<i>Chapitre III</i> : Cas de $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ : approximation haute température	27
A. Approximation de Bethe	27
B. Série haute température	30
1°) Principe du calcul	30
2°) Classement des termes et résultats	33
C. Conclusions	38
Appendice III. 1	39
Appendice III. 2	41
Appendice III. 3	42
<i>Chapitre IV</i> : Cas de $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ : approximation de basse température et discussion	47
A. Les excitations élémentaires	47
1°) Le réseau 4 a	48
2°) Cycles utiles ; familles de cycles	48
B. Approximation de Bragg-Williams	50
C. Développement en série basse température	53
1°) Principes du calcul	53
2°) Application à $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$	57
a) Les excitations élémentaires et leur énergie	57
b) Les interactions entre excitations élémentaires	59
c) Les graphes à trois sommets	60
D. Discussion	63
1°) Ordre à grande distance	63
2°) Ordre à courte distance	66
Appendice IV. 1	68
Appendice IV. 2	70

<i>Chapitre V</i> : Cas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$	72
Approximation haute température	73
Approximation basse température	74
Discussion	76
<i>Chapitre VI</i> : L'établissement du désordre dans $\text{FeLiO}_2$	80
A. Nécessité d'interactions étendues au-delà des premiers voisins	82
B. La méthode de Luttinger et Tisza pour la recherche de l'état fondamental	83
C. Application au réseau cubique à faces centrées avec interactions $V_1$ et $V_2$	85
D. Les cas limites et les dégénérescences	89
E. Représentation des résultats dans un espace de configuration	92
F. Conclusions	95
<i>Conclusions</i>	96
<i>Références</i>	100

## I N T R O D U C T I O N

Un grand nombre de composés ioniques peuvent être décrits comme des solutions solides, c'est-à-dire que des ions de natures diverses s'y trouvent répartis sur un site cristallographique déterminé d'un cristal, généralement simple. Dans la plupart des exemples étudiés jusqu'ici, ces phénomènes de substitution intéressent les cations.

Nous nous limiterons au cas où deux sortes de cations sont ainsi en présence. Lorsque leurs charges sont différentes, l'énergie du cristal dépend fortement de leur répartition, à cause des interactions électrostatiques ; bien que celles-ci soient perturbées fortement, et de façon difficile à calculer, par la polarisation et le déplacement des ions, on connaît leur ordre de grandeur, pour les premiers voisins au moins ; exprimées en degrés Kelvin, ces énergies sont de l'ordre de 10 000 à 50 000 c'est-à-dire que l'on devrait toujours observer un ordre parfait. On est donc surpris en constatant qu'un grand nombre de ces composés se désordonnent à moins de 1 500°K et que certains n'ont même jamais pu être ordonnées, ce qui implique en général une température de transition inférieure à 700 ou 800°K. La raison, invoquée par plusieurs auteurs <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>, en est que la disparition de l'ordre à grande distance laisse subsister au-dessus de la transition un ordre à courte distance très important : la différence d'énergie entre les états ordonné et désordonné est ainsi ramenée à des valeurs compatibles avec la température de transition.

Cette explication est pourtant incomplète. Il faut en effet comprendre pourquoi elle est valable ici, sans l'être pour des modèles classiques, comme le modèle d'Ising plan carré. Pour cela



on peut reprendre l'analyse faite en 1956 par P.W. ANDERSON (3) pour les spinelles ; nous la présentons ici sous une forme générale. Rappelons tout d'abord que, pour mesurer les corrélations, on définit des paramètres d'ordre à courte distance, associés chacun à un voisinage ; l'énergie, supposée décomposable en interactions de paires, est la somme de termes, proportionnels chacun à un de ces paramètres. Dans les modèles "normaux", l'augmentation d'entropie à la transition s'accompagne nécessairement d'une perte d'ordre à courte distance, donc il y a augmentation de l'énergie liée à cet ordre ; la température de transition est de l'ordre de grandeur de cette augmentation. Imaginons au contraire un modèle où l'ordre à grande distance puisse disparaître, et l'entropie augmenter, alors qu'un des paramètres d'ordre à courte distance demeure constant : le terme d'énergie lié à ce paramètre pourra ne pas changer, et la température de transition dépendra des autres termes.

La situation doit donc être la suivante :

a) l'énergie doit pouvoir se décomposer en deux, un terme fort et un terme de perturbation ;

b) l'état fondamental correspondant au terme fort, doit être suffisamment dégénéré pour être désordonné et avoir une entropie non nulle ;

et en conséquence :

c) la structure et la température de transition sont imposées par le terme de perturbation ;

d) l'ordre à courte distance associé au terme fort est constant.

Il existe un modèle, soluble rigoureusement, qui répond à cette définition, le modèle d'Ising triangulaire plan, avec interactions entre premiers voisins (4) ; si les trois interactions sont égales,  $J_1 = J_2 = J_3$ , et d'un signe imposant l'antiferromagnétisme, alors l'état fondamental est dégénéré et il n'y a pas de

transition ; si on introduit une perturbation  $\delta J$  telle que

$$J_3 - \delta J = J_2 = J_1 \quad |J_3| < |J_2|$$

la transition apparaît à une température de l'ordre de

$$\frac{1}{\text{Log}|\delta J|}$$

Cette explication a d'abord été proposée, nous l'avons dit, pour les transitions ordre-désordre sur le réseau des sites octaédriques des spinelles ; celles-ci représentent la majorité des exemples connus pour les cristaux ioniques. Les expérimentateurs ont rassemblé beaucoup de résultats pour deux de ces cas : la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et le ferrite de Lithium  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  (pour ce dernier nous avons pu collaborer à certaines expériences). Malgré cela, personne à notre connaissance n'a essayé, dans le cadre de l'hypothèse d'ANDERSON, de faire la théorie thermodynamique de ces transitions.

Les cinq premiers chapitres du travail ici présenté sont consacrés à l'établissement de cette théorie. Pour cela nous avons dû choisir un modèle d'interactions suffisamment simple pour permettre les calculs. Après une brève discussion de certains types d'interaction (Chapitre I), nous avons vérifié qu'ils entraînaient bien les types d'ordre observés pour les rapports de concentration 1/1 et 1/3 (Chapitre II). Nous avons ensuite traité le cas de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  en utilisant des méthodes simples (Bethe, Bragg-Williams), et surtout des développements en séries ; toutes ces méthodes, bien connues pour les modèles usuels, ont dû être adaptées aux conditions particulières rencontrées ici (Chapitres III et IV). La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux suggère les améliorations à apporter au modèle. Le cas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a été traité avec des méthodes simples (chapitre IV) ; nous avons souligné l'analogie qu'il présente avec celui

du ferroélectrique  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : certaines propriétés de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peuvent être ainsi interprétées quantitativement.

Parmi les composés ioniques autres que les spinelles, un des exemples les plus connus de transition ordre-désordre est celui du ferrite de Lithium  $\text{FeLiO}_2$ , de type NaCl ; ici l'ordre entre les ions de  $\text{Fe}^{+++}$  et de  $\text{Li}^+$  s'établit sur un réseau cubique à faces centrées. Sans faire une théorie thermodynamique complète, nous avons recherché quelle forme pouvaient prendre les conditions a) b) c) d) posées plus haut, nécessaires à l'existence d'une transition ; nous concluons à la conservation d'une fonction des paramètres d'ordre associés aux deux premiers voisinages (Chapitre VI), ce que l'expérience a confirmé.

## CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES SPINELLESA.- DESCRIPTION DES SPINELLES

Les spinelles, de formule  $AB_2O_4$ , sont décrits dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Les anions occupent les sites  $32e$ , de coordonnées :

$$u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ; \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u ; \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u ;$$

$$\bar{u}, u, \bar{u} ; \bar{u}, \bar{u}, u ; \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u ; \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u ;$$

+ translations du cubique à faces centrées.

$u$  est toujours voisin de la valeur idéale  $\frac{3}{8}$ , pour laquelle les anions forment un réseau cubique à faces centrées, compact. Un tiers des cations occupent dans ce réseau des interstices tétraédriques, ou sites A, et deux tiers des interstices octaédriques, ou sites B (figure 1). Nous décrirons successivement ces deux réseaux A et B, le second de façon plus détaillée, puisqu'il porte les phénomènes d'ordre-désordre auxquels nous nous intéressons. Les descriptions des spinelles sont d'ailleurs nombreuses, et certaines très complètes, comme celles de GORTER (5), ANDERSON (3), JOUBERT (6).

1°) Le réseau A

Les sites A, qui représentent  $\frac{1}{8}$  des interstices tétraédriques,

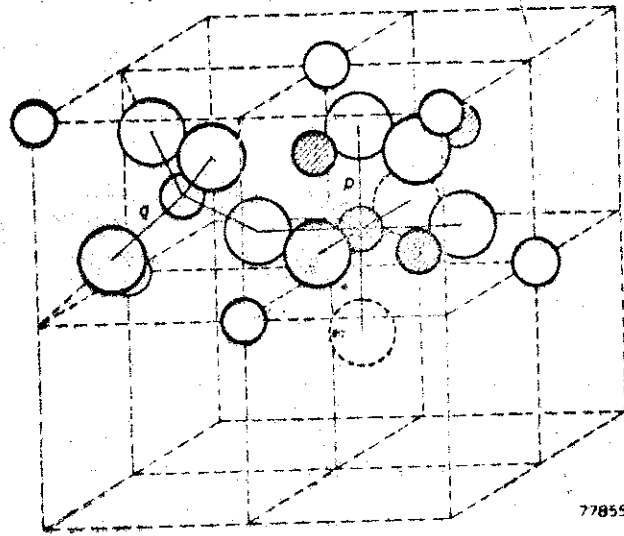


FIGURE 1 : Structure spinelle ; les grands cercles représentent les oxygènes, les petits cercles les sites tétraédriques, les petits cercles hachurés les sites octaédriques (d'après GORTER (5)).

occupent les positions 8a, de coordonnées

$$0, 0, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ;$$

+ translations du cube à faces centrées.

C'est un réseau diamant (fig. 2).

## 2°) Le réseau B

Les sites B, qui représentent la moitié des interstices octaédriques, occupent les positions 16 d ; les coordonnées sont les suivantes,

$$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8} ;$$

+ translations du cube à faces centrées ;

ou, si l'on place l'origine sur un site (centre de symétrie)

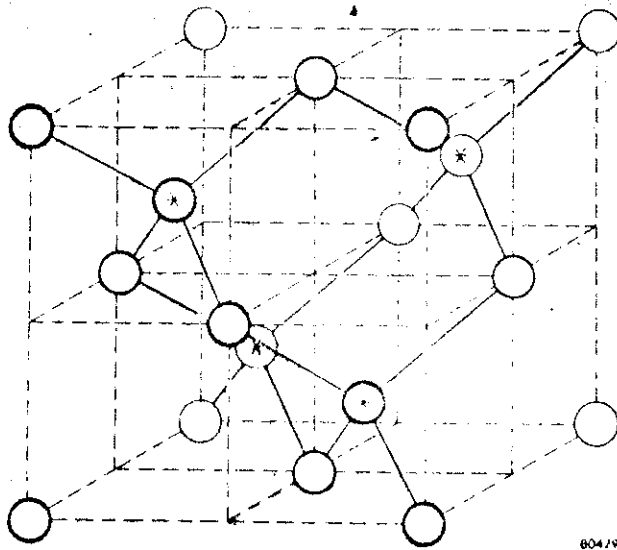
$$0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ;$$

+ translations du cube à faces centrées.

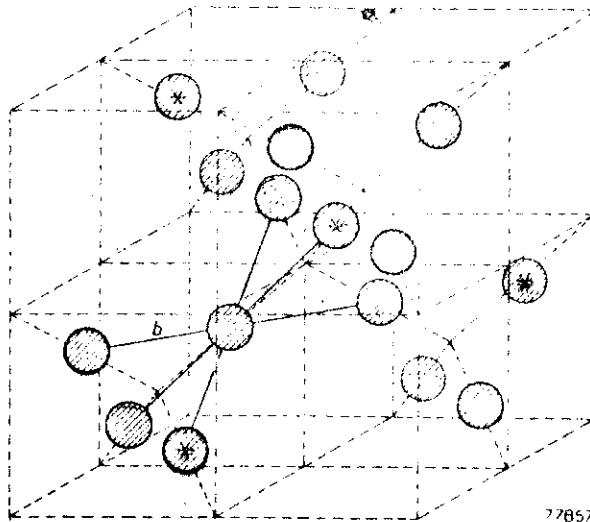
Les quatre positions explicitées ici définissent un tétraèdre régulier de sites premiers voisins ; il se répète par les translations du cube à faces centrées ; en complétant le réseau des liaisons entre premiers voisins, on obtient une deuxième famille de tétraèdres, égale à la première (fig. 3) et symétrique par rapport à l'origine dans la description centrosymétrique. Les centres des tétraèdres occupent un réseau diamant (fig. 2).

Dans tout ce qui suit, nous désignerons par N le nombre total de sites sur le réseau B et par N' le nombre de tétraèdres dans l'une des familles :  $4N' = N$ .

Sur la figure 4, nous avons représenté le voisinage d'un d'un site B pris pour origine O, en projection sur un plan (1 1 1) ;



60479



77857

FIGURE 2 : En haut sites tétraédriques, ou A,  
 en bas sites octaédriques, ou B  
 (d'après GORTER (5)).

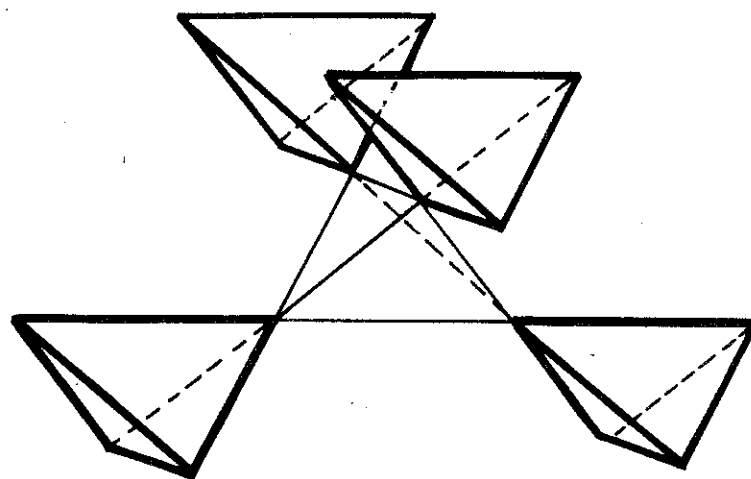
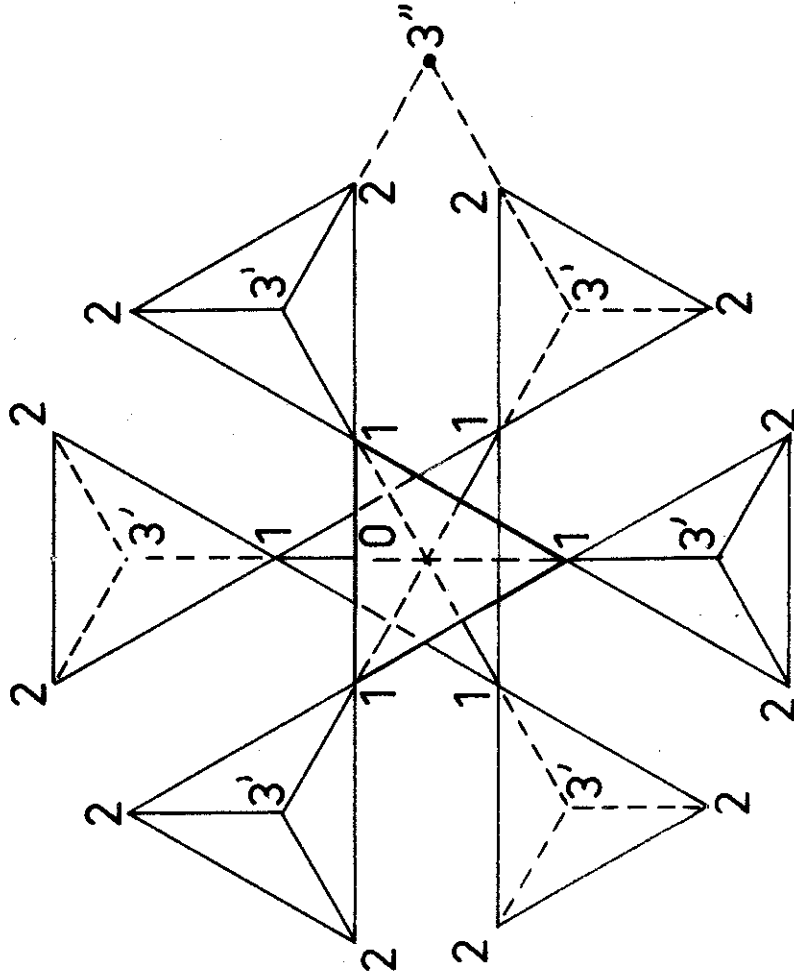


FIGURE 3 : Tétraèdres de sites B premiers voisins ; les traits, gras ou maigre, distinguent les deux familles de tétraèdres.



FIGURE 4:

Réseau des sites B ; les numéros désignent l'ordre de voisinage par rapport à l'origine O. Les cotes sont exprimées en fractions du vecteur [111].



# Cotes

0	0
1,2	$+\frac{1}{6}$
3'	$+\frac{1}{3}$
3''	0

on trouve 6 premiers voisins, sur les deux tétraèdres ayant un sommet en 0 ; les seconds voisins sont au nombre de 12 ; on remarque l'existence de deux sortes de troisièmes voisins, baptisés 3' et 3".

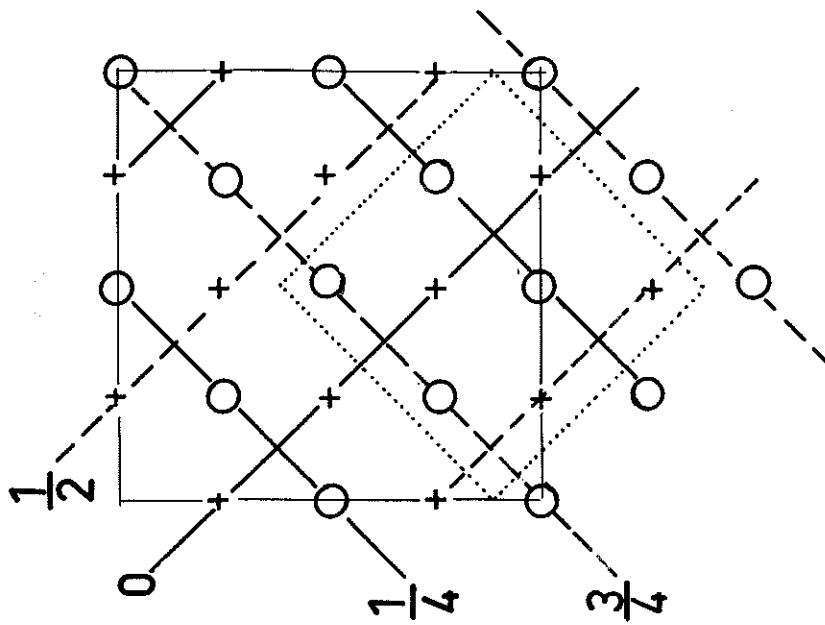
#### B.- Les surstructures et les transitions connues.

---

Nous écartons le cas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$  <sup>(7)</sup>, où le rapport de concentration sur les sites B entre les ions  $\text{Fe}^{+++}$  et les lacunes est de 5 à 1, ce qui est assez compliqué, et celui des corps isomorphes de  $\text{TiGaLiO}_4$ , où l'on trouve trois espèces d'ions sur le réseau B <sup>(8)</sup>. En se limitant aux substances où deux espèces d'ions sont en présence dans des rapports 1/1 ou 1/3, on rencontre trois types de surstructures, représentés par les trois exemples :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NbLiZnO}_4$ , et  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ . Dans le tableau I, nous indiquons la formule développée (sites octaédriques puis sites tétraédriques), la température de transition, les renseignements structuraux (maille, groupe d'espace, positions), ainsi que d'autres composés homologues.

1<sup>o</sup>) Dans le cas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , il n'y a pas diffusion des ions à la température de transition, mais seulement migration des électrons. La structure, d'abord suggérée par VERWEY et coll <sup>(9)</sup>, a été démontrée exacte par diffraction de neutrons <sup>(10)</sup>, grâce à la différence de moment magnétique entre les ions ; on trouve dans cette structure des plans parallèles à (ab), occupés chacun par des ions d'une même espèce, alternativement  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Fe}^{++}$  (fig. 5) ; cette structure a été remise en cause récemment par E.J. SAMUELSEN et coll. <sup>(11)</sup> mais il semble qu'il ne s'agisse que de petits déplacements par rapport à la structure décrite ici. La transition s'accompagne d'un saut dans la conductibilité électrique ; d'autres propriétés ont été étudiées au voisinage de la transition, particulièrement l'anisotropie magnétique <sup>(12)</sup><sup>(13)</sup>. Pour toutes les mesures, les résultats varient d'un échantillon à l'autre, par suite,

+ atomes  $\text{Fe}^{+++}$  ou (+)  
 O atomes  $\text{Fe}^{++}$  ou (-)  
 — maille spinelle  
 ..... maille  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



F.I.G.U.R.E. 5 : Structure de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (sites octaédriques),  
 en projection sur (0 0 1). Les nombres  
 désignent les cotes des files horizon-  
 tales d'atomes ; les origines des mail-  
 les sont arbitraires.

TABLEAU I

Formule	$(\text{Fe}^{+++}\text{Fe}^{++})\text{Fe}^{+++}\text{O}_4$	$(\text{Nb}^{5+}\text{Li}^+)\text{Zn}^{++}\text{O}_4$	$(\text{Fe}_3^{+++}\text{Li}^+)\text{Fe}_2^{+++}\text{O}_8$
Rapport de concentration	1/1	1/1	1/3
Température de transition	120°K	>1500°K toujours ordonné?	1020°K
Correspondance entre les mailles (*)	$\vec{a}' = (\vec{a} + \vec{b})/2$ $\vec{b}' = (\vec{a} - \vec{b})/2$ $\vec{c}' = \vec{c}$	$\vec{a}' = (\vec{a} + \vec{b})/2$ $\vec{b}' = (\vec{a} - \vec{b})/2$ $\vec{c}' = \vec{c}$	$\vec{a}' = \vec{a}$ $\vec{b}' = \vec{b}$ $\vec{c}' = \vec{c}$
Groupe	orthorhombique Imma	quadratique $P4_322$ ou $^3P4_122$	cubique simple $P4_332$ ou $^3P4_132$
Positions des sites B	4a et 4d	4a et 4b	4a et 12d
Autres exemples et températures de transition	$(\text{CuLi})\text{VO}_4$ toujours ordonné.	$(\text{TiMn})\text{MnO}_4$ 1000°K $(\text{TiZn})\text{ZnO}_4$ 720°K	$(\text{Ga}_3\text{Li})\text{Ga}_2\text{O}_8$ 1410°K $(\text{Al}_3\text{Li})\text{Al}_2\text{O}_8$ 1560°K et de nombreux autres exemples (6)

(\*) a , b , c : maille cubique du spinelle.

a' , b' , c' : maille de la surstructure.

Les relations données ne sont qu'approchées.

sans doute, de la présence d'impuretés ou de défauts de stoechiométrie ; dans les échantillons les plus purs, préparés par synthèse, la transition semble très brusque (variation d'un facteur 100 sur la résistivité) (12, 13). La chaleur spécifique a été mesurée (14) ; l'intégrale du pic à la transition est de 112 cal/mole (1 mole= $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

2°) On dispose de très peu de renseignements sur les propriétés physiques et thermodynamiques de  $\text{NbLiZnO}_4$  et des composés isomorphes ; signalons toutefois la correspondance entre les valeurs de la température de transition et de la déformation quadratique (tableau II).

TABLEAU II

	: $\text{NbLiZnO}_4$	: $\text{TiMn}_2\text{O}_4$	: $\text{TiZn}_2\text{O}_4$
$1 - c/a\sqrt{2}$	: 0,023	: 0,018	: 0,009
$T_c$ °K	: > 1500	: 1000	: 720
	:	:	:

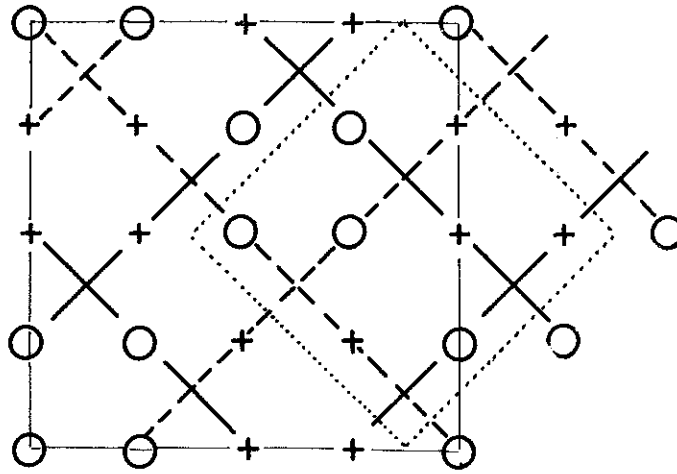
La structure, due à BLASSE (24), est représentée figure 6.

3°)  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  a une structure ordonnée apparentée à la précédente ; les 3/4 des atomes en sites B sont répartis de la même façon dans les deux (fig. 6). Les mesures physiques faites sur ce ferrite de lithium sont assez nombreuses ; en particulier nous utiliserons, au paragraphe suivant et au chapitre IV, les valeurs mesurées des paramètres d'ordre à courte et à grande distance (15,16) (Appendice I, 1).

### C.- L'invariance des tétraèdres (condition d'ANDERSON)

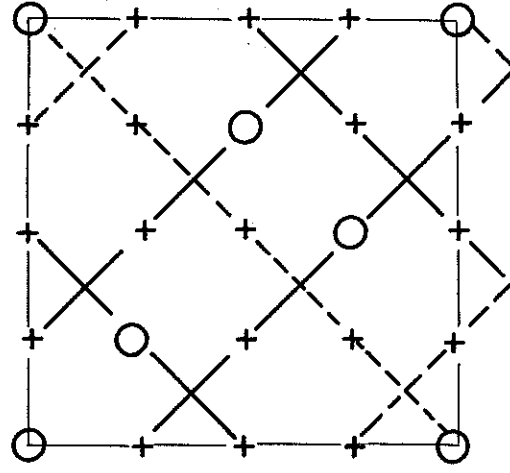
Les deux types de cations répartis sur le réseau B (N sites) seront désignés par (+) et (-), sans référence particulière aux

Nb Li Zn O<sub>4</sub>



+ atomes Nb<sup>5+</sup>  
ou (+)  
0 atomes Li<sup>+</sup>  
ou (-)

Fe<sub>5</sub> Li O<sub>8</sub>



+ atomes Fe<sup>3+</sup>  
ou (+)  
0 atomes Li<sup>+</sup>  
ou (-)

FIGURE 6 : Structures de Nb Li Zn O<sub>4</sub> et de Fe<sub>5</sub> Li O<sub>8</sub> (sites octaédriques uniquement). La deuxième se déduit de la première en remplaçant la moitié des 0 par des +. (voir les notations de la figure 5)

charges qu'ils portent, et leurs concentrations par  $m_+$  et  $m_-$ . Nous supposons que l'énergie peut se décomposer en interactions de paires ; les grandeurs essentielles sont donc les énergies d'interaction  $V_i$  et les paramètres d'ordre à courte distance (ou corrélations)  $\alpha_i$ , attachés aux vecteurs interatomiques  $i$

$$(1) \quad \begin{cases} V_i = 2V_{i,+ -} - V_{i,++} - V_{i,- -} \\ \alpha_i = \frac{p_{i,+ -}}{m_-} \end{cases}$$

$p_{i,+ -}$  est la probabilité d'avoir un atome (-) à l'extrémité d'un vecteur  $i$  lorsqu'un atome (+) se trouve à l'origine. Selon la définition ci-dessus, tous les paramètres  $\alpha_i$  s'annulent pour le désordre complet, c'est-à-dire pour  $p_{i,+ -} = m_-$  et  $p_{i,- +} = m_+$ . Il a été démontré (20), sachant que  $C_i$  vecteurs  $i$  ont leur origine sur un atome, que l'énergie totale est fonction de  $V_i \alpha_i$

$$(2) \quad E = E_0 - \frac{1}{2} N m_+ m_- \sum_i C_i V_i \alpha_i$$

$E_0$  est indépendant de la configuration.

Nous avons dit dans l'introduction que l'énergie est d'origine électrostatique ; il en résulte que  $V_1$ , associée aux premiers voisins, est très fortement négative ; il faut donc que  $\alpha_1$  ait constamment sa valeur minimum, c'est-à-dire que chaque atome (+) ait un maximum d'atomes (-) parmi ses premiers voisins.

P.W. ANDERSON a discuté les conséquences de cette condition ; dans les cas où  $m_+/m_- = 1$  ou  $3$ , elle impose que chaque tétraèdre de premiers voisins contienne le même nombre d'atomes (+), c'est-à-dire  $4m_+ (= 2 \text{ ou } 3)$  ; dans les deux cas  $\alpha_1 = -\frac{1}{3}$  ; du fait qu'un tétraèdre n'a qu'un sommet commun avec chaque tétraèdre voisin, la

configuration des voisins dépend peu de celle du premier tétraèdre ; il en résulte que la structure peut être désordonnée tout en conservant la condition  $\alpha_1 = -\frac{1}{3}$ . Nous appellerons cette condition, condition d'invariance des tétraèdres, ou condition d'ANDERSON.

Pour qu'il puisse y avoir une transition, il faut, conformément à ce qui a été dit dans l'introduction, que les autres termes d'énergie soient faibles ; ANDERSON, supposant des interactions coulombiennes, a trouvé, entre différentes structures ordonnées vérifiant la condition, des écarts d'énergie de l'ordre de  $V_1/20$ .

Nos mesures d'ordre à courte distance ont montré que dans le cas du ferrite  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ , la condition d'ANDERSON était vérifiée aux erreurs expérimentales près (<sup>15</sup>) (Appendice I, 1).

De plus, cette condition impose des relations entre paramètres d'ordre (<sup>17</sup>), (<sup>18</sup>). Considérons un tétraèdre, formé par des voisins d'ordre quelconque, q, r, s, t, d'un site 0 ; si on place en ce point un atome (+), les probabilités de trouver sur les autres un atome (-) sont reliées par

$$p_{q,+} + p_{r,+} + p_{s,+} + p_{t,+} = 4m_-$$

d'où

$$(3) \alpha_q + \alpha_r + \alpha_s + \alpha_t = 0$$

Il y a deux fois moins de tétraèdres que de sites, donc deux fois moins de relations que de paramètres. La première des relations (3) s'écrit, avec les notations de la figure 4

$$(4) 2 \alpha_2 + \alpha_3 = -\alpha_1 = \frac{1}{3}$$

Cette relation n'inclut pas les voisins 3'', qui figurent dans un autre tétraèdre.



On remarquera que si  $V_q = V_r = V_s = V_t$ , les quatre vecteurs  $q, r, s, t$  n'interviennent pas dans l'énergie, en vertu de (3) ; donc, si l'interaction  $V$  décroît lentement avec la distance (sans nécessairement être coulombienne), l'écart entre les énergies des différentes configurations restera faible.

ANDERSON a encore fait remarquer l'analogie entre le problème des spinelles et celui de l'entropie de la glace ; dans ce corps, chaque oxygène est environné par un tétraèdre de protons formant quatre liaisons hydrogène avec les oxygènes voisins ; deux protons sont proches de l'oxygène central et peuvent être appelés (+), les deux autres, plus éloignés, étant appelés (-) ; ceci est équivalent à la condition d'ANDERSON pour un spinelle où  $m_+ = m_-$ , et deux tétraèdres voisins n'ont encore qu'un sommet en commun. L'auteur cité a pu ainsi appliquer aux spinelles le calcul de l'entropie proposé par PAULING (<sup>19</sup>) pour la glace. Nous proposons d'étendre cette analogie aux cristaux où le déplacement des protons peut engendrer un état ferroélectrique, comme c'est le cas pour  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) ; dans le chapitre V, nous montrons l'analogie qui existe entre la transition de ce corps et celle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### D.- L'énergie d'interaction

---

La condition d'ANDERSON étant respectée, il faut une énergie supplémentaire pour provoquer l'ordre : on pense immédiatement à l'énergie électrostatique mais nous l'écartons dans nos calculs ; d'une part, les effets de polarisation et de déplacement des ions font que, décomposée en interactions de paires, l'énergie n'a plus du tout une forme coulombienne ; d'autre part, le calcul est difficile à mener avec des interactions au delà des seconds voisins ; nous allons donc admettre que la seule interaction supplémentaire est  $V_2$ , entre deuxièmes voisins ; si il existe également une in-

teraction  $V_3$ , entre voisins  $3'$ , les équations (2) et (4) montrent que l'énergie n'est pas modifiée (à une constante additive près) quand on remplace  $V_2$  par  $V_2 - V_3$ , et  $V_3$ , par zéro ; nous n'expliquerons dans la suite que l'interaction  $V_2$  ; il suffirait de remplacer ce paramètre par  $V_2 - V_3$ , pour tenir compte d'interactions entre voisins  $3'$ .

Les interactions  $V_2$  peuvent se ramener à des interactions entre tétraèdres de premiers voisins. Deux tétraèdres voisins n'ont qu'un atome en commun : nous appellerons "diabolo" une telle paire de tétraèdres ; il en existe N dans le cristal. Nous avons représenté figure 7 (a et b) les différentes configurations d'un diabolo. Dans le cas où  $m_+/m_- = 3$ , il y a trois configurations possibles : lorsque l'atome central est (-), une seule est possible, appelée (III) ; lorsque l'atome central est (+), deux sont possibles, (I) et (II), la première étant centrosymétrique. Dans le cas où  $m_+/m_- = 1$ , il y a quatre configurations possibles : la figure ne représente que celles centrées sur un atome (-), encore appelées (I) et (II), la première étant centrosymétrique ; les deux configurations centrées sur un atome (+) sont analogues et s'appellent également (I) et (II)

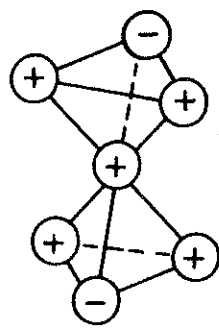
Par diabolo, il y a 6 paires d'atomes deuxièmes voisins (fig. 7c) et chacune n'est comptée que sur un diabolo ; on peut donc évaluer l'énergie par diabolo. Pour les deux rapports de concentration, l'énergie des configurations de type (I) représentées sur la figure est

$$4 V_{2,+ -} + 2V_{2,++}$$

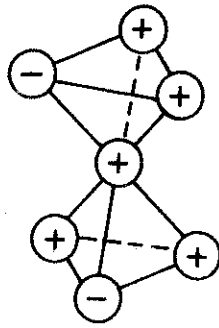
L'énergie des configurations de type (II)

$$2 V_{2,+ -} + 3V_{2,++} + V_{2,--}$$

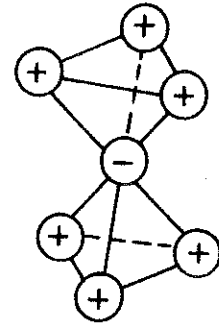
La différence d'énergie est  $V_2$  ; elle est encore  $V_2$  dans le cas



(I)

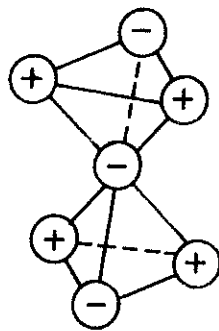


(II)

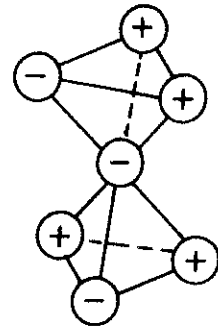


(III)

(a)

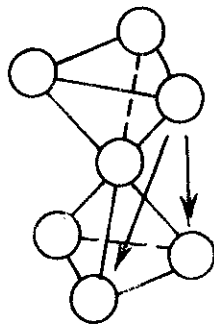


(I)



(II)

(b)



(c)

FIGURE 7 : Configurations de diabolos :  
 (a)  $m_+/m_- = 3$  ; (b)  $m_+/m_- = 1$   
 (c) deuxièmes voisins d'un atome

$m_+/m_- = 1$ , pour les configurations (I) et (II) centrées sur un atome (+). Cette différence est la seule quantité importante car le nombre total de diabolos (I) et (II) est toujours constant ; dans le cas  $m_+/m_- = 3$ , il vaut  $3N'$  ; dans le cas  $m_+/m_- = 1$  il vaut  $2N'$  pour les diabolos centrés en (-) et  $2N'$  pour ceux centrés en (+).

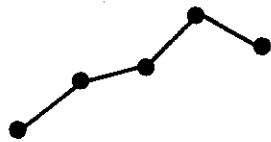
Dans les deux cas, on effectue un simple décalage de l'échelle des énergies en posant que l'énergie est attachée aux paires de tétraèdres, ou diabolos, et qu'elle est  $V_2$  pour ceux de type I, et 0 pour ceux de type II ; dans le cas du rapport de concentration  $1/3$  on ne compte pas ceux de type III, car leur nombre est constant, égal à  $N'$ .

E.- La terminologie utilisée à propos des graphes.

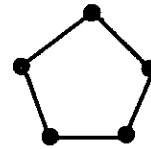
=====

Certaines des méthodes utilisées reposent sur l'utilisation de graphes ou diagrammes. Nous n'aurons pas besoin des résultats généraux de la théorie des graphes, sauf au chapitre IV (appendice IV, 1), où nous utilisons une propriété simple des cycles ; néanmoins nous nous sommes astreints en général à respecter la terminologie que l'on trouve dans "La théorie des graphes et ses applications" de C. BERGE (<sup>21</sup>). On trouvera ci-dessous et figure 8 une brève définition de cette terminologie, qui se comprend généralement d'elle-même ; nous ne considérons que des graphes non orientés.

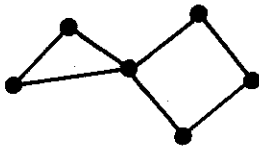
Un graphe non orienté est défini par un ensemble de sommets et un ensemble d'arêtes, dont chacune joint deux sommets. Une chaîne est une séquence d'arêtes ( $u_1, u_2, \dots$ ), chaque arête  $u_k$  étant attachée par une extrémité à la précédente, et par l'autre à la suivante ; si le premier et le dernier sommet de la chaîne sont confondus, il s'agit d'un cycle ; lorsqu'on parcourt un cycle élémentaire, chaque sommet n'est rencontré qu'une seule fois. Si,



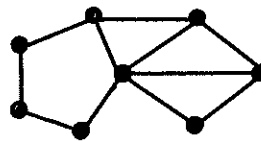
CHAÎNE



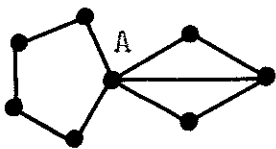
CYCLE ELEMENTAIRE



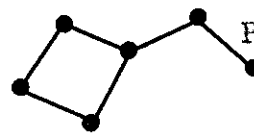
CYCLE NON ELEMENTAIRE



GRAPHE MULTIPLEMENT CONNEXE



GRAPHE SIMPLEMENT CONNEXE  
(A = POINT D'ARTICULATION)



P = ARETE PENDANTE

FIGURE 8 : TERMINOLOGIE DE LA  
THEORIE DES GRAPHS

pour un couple de sommets distincts, d'un graphe, on peut trouver au moins une chaîne les joignant, le graphe est connexe ; il est multiplement connexe, ou inarticulé, si, pour chaque couple on peut trouver plusieurs chaînes, n'ayant que les extrémités en commun ; un graphe simplement connexe peut être déconnecté par la suppression d'un point d'articulation (cutting point). Lorsqu'un sommet ne reçoit qu'une seule arête, celle-ci est pendante.

### F.- Notations.

Nous résumons les notations définies plus haut, et les principales de celles introduites dans la suite.

Réseau B	réseau formé par les sites octaédriques
N	nombre d'atomes en sites octaédriques
N'	= N/4 ou moitié du nombre de tétraèdres de premiers voisins
$m_+, m_-$	concentrations en atomes (+) et (-)
Diabolo	paire de tétraèdres ayant un sommet commun
$V_1$	énergie d'interaction entre premiers voisins ;
$V_2$	énergie d'interaction entre deuxièmes voisins ; également interaction entre deux tétraèdres voisins.
$\beta$	= $1/kT$
z	= $\exp(-\beta V_2)$
w	= $\frac{z-1}{z+2}$
E	énergie totale
S	paramètre d'ordre à grande distance
$\alpha_i$	paramètre d'ordre à courte distance pour les ièmes voisins.

Appendice I, 1.

Nous reproduisons ci-après les comptes rendus des mesures faites sur  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  : dilatation, ordre à grande distance, ordre à courte distance. Ces deux publications portent les références <sup>(15)</sup> et <sup>(16)</sup>. Signalons que YAMADA et YOSHIMORI ont donné une prévision quantitative de l'ordre à courte distance <sup>(18b)</sup>.

## ORDRE A COURTE DISTANCE DANS LE FERRITE DE LITHIUM SPINELLE

M. Brunel et F. de Bergevin

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, B. P. 319, Grenoble

(Received 24 February 1966 by E. F. Bertaut)

Etudiant, par diffusion des rayons X, l'ordre à courte distance dans le composé spinelle  $Fe_8LiO_8$ , nous montrons que l'ordre aux premiers voisins reste total, conservant ainsi des tétraèdres invariants. D'autre part les déplacements atomiques restent voisins de ce qu'ils sont dans la structure ordonnée.

NOUS AVIONS signalé précédemment<sup>1,2</sup> l'existence d'un ordre à courte distance dans les échantillons de  $Fe_8LiO_8$  trempés au-dessus de  $735^\circ C$  et montré qu'il diminuait beaucoup la variation d'énergie électrostatique à la transition. Nous étudions cet ordre à courte distance à deux températures supérieures à  $T_c$ .

Principe

Bien que  $Fe_8LiO_8$  soit un composé ionique, de structure assez compliquée, nous pouvons conserver pour l'étude de l'ordre à courte distance, les paramètres utilisés dans les alliages métalliques.

La diffusion d'ordre à courte distance  $I(S)$  est donnée, dans le cas d'un diagramme de poudre par la relation<sup>3</sup>

$$\frac{I(S)}{N m_A m_B (f_{Fe} - f_{Li})^2} - 1 = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \alpha_l \frac{\sin S r_l}{S r_l} \quad (1)$$

$$\sum_{l=1}^{\infty} c_l \beta_l \left( \frac{\sin S r_l}{S r_l} - \cos S r_l \right) = K(S)$$

$N$  est le nombre d'atomes A et B, présents dans les proportions  $m_A$  et  $m_B$ , participant à l'ordre à courte distance.

$\alpha_l$  est le paramètre d'ordre à courte distance avec  $\alpha_l = 1 - [(p_{AB,l}) / (m_B)]$  où  $p_{AB}$  est la

probabilité de trouver un atome B à la distance  $r_l$  d'un atome A.

$c_l$  est le nombre d'atomes dans la  $l^{\text{ème}}$  couche, et  $\beta_l$  est le coefficient d'"effet de taille"

$$\beta_l = \frac{1}{\eta - 1} \left[ - \left( \frac{m_A}{m_B} + \alpha_l \right) \epsilon_{AA,l} + \left( \frac{m_B}{m_A} + \alpha_l \right) \eta \epsilon_{BB,l} \right]$$

avec

$$\eta = \frac{f_B}{f_A} \quad \text{et} \quad \epsilon_{XX,l} = \frac{r_{XX,l} - r_l}{r_l}$$

$r_{XX,l}$  : distance entre deux atomes X,  $l^{\text{èmes}}$  voisins.

$r_l$  : distance moyenne ou idéale entre  $l^{\text{ème}}$  voisin.

Dans  $Fe_8LiO_8$ , seuls les cations en positions octaédriques participent à l'ordre à courte distance. Les constituants A et B sont donc les ions  $Fe^{2+}$  et  $Li^+$  placés sur ces sites. Nous avons employé pour  $\beta_l$  l'expression "effet de taille" suivant la terminologie usuelle; dans le cas présent "effet de charge" conviendrait mieux puisque les distorsions ne sont pas dues ici aux dimensions des cations, mais à leur différence de charge.



Methode Experimentale

La température  $T_C$  étant assez élevée, les études ont été faites sur des échantillons en poudre trempés. Ceux-ci ont été chauffés 1/2 h à 1-h dans un four vertical et lâchés dans l'eau.

Le fond continu a été mesuré, sous vide, au diffractomètre à la radiation du cobalt  $K\alpha$ . Dans le cristal une partie seulement des cations participent à l'ordre à courte distance, alors que tous les ions contribuent aux diffusions incohérente et thermique. Aussi, dès les angles assez faibles, ces deux effets deviennent prépondérants, et ceci joint à l'abondance des réflexions de Bragg, limite la précision des mesures.

En plaçant un monochromateur entre l'échantillon et le compteur, nous avons pu éliminer en partie la diffusion Compton. En effet avec un réglage du monochromateur conservant  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  la diffusion incohérente est éliminée à partir d'un angle de l'ordre de  $22^\circ \theta$ ; cet angle a été déterminé à l'aide d'un diffractogramme de LIF. Pour diminuer la diffusion thermique, l'échantillon a été refroidi à  $-180^\circ C$ . Toutefois, le gain est faible.\*

Determination des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$

Ne pouvant calculer la diffusion thermique,

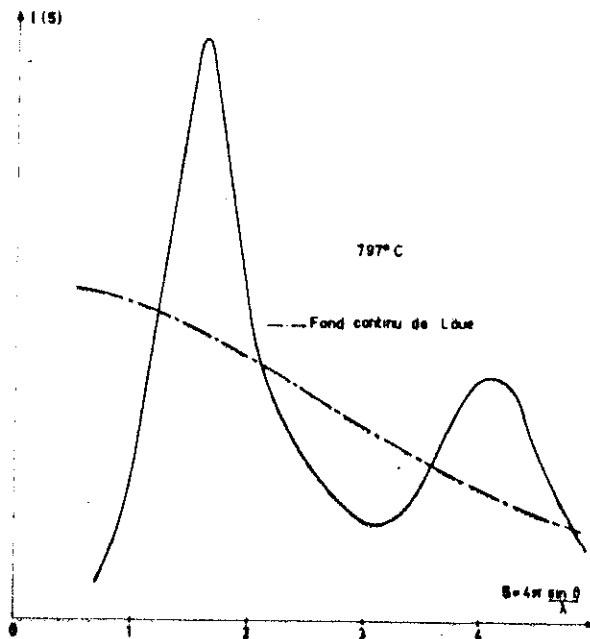


FIG. 1  
Courbe I(S) expérimentale.

nous avons supposé qu'elle était indépendante de l'ordre. Nous avons donc obtenu la diffusion d'ordre à courte distance en retranchant au fond continu de l'échantillon désordonné, le fond continu de l'échantillon ordonné (1 mois à  $500^\circ C$ ). Ceci nous a d'autre part permis d'éliminer la diffusion Compton subsistant au-dessous de  $22^\circ \theta$

L'intensité expérimentale  $i(S)$  a été ramenée à une échelle absolue en utilisant des raies de structure très peu sensibles aux paramètres de position; le facteur de Debye intervenant dans ces raies avait été déterminé approximativement par comparaison entre raies et fond continu dans le produit ordonné.

De la relation (I) on peut déduire<sup>6</sup> la fonction de corrélation:

$$F_1(r) = \int_{S_{min}}^{S_{max}} S P(S) K(S) \sin Sr \, dS \quad \text{ou encore}$$

$$F_2(r) = \int_{S_{min}}^{S_{max}} S P(S) \sum_{l=1}^{\infty} c_l \gamma_l \frac{\sin Sr_l}{Sr_l} \sin Sr \, dS$$

$$+ \int_{S_{min}}^{S_{max}} S P(S) \sum_{l=1}^{\infty} c_l \beta_l \cos Sr_l \sin Sr \, dS$$

où

$$\gamma_l = \alpha_l - \beta_l$$

$S_{min}$  et  $S_{max}$  sont les limites en  $S$  de  $K(S)$ .  $P(S)$  est une fonction qui pondère les données expérimentales. La précision des mesures diminuant lorsque  $S$  croît, nous avons pris  $P(S) = e^{-2a} S^a$ , avec  $a$  choisi de façon à ne pas trop élargir les pics des fonctions  $F(r)$ . La concordance des courbes  $F_1(r)$  expérimentale et  $F_2(r)$  théorique, est recherchée par la méthode des moindres carrés dans un domaine incluant les distances  $r_1 = 2.94 \text{ \AA}$ ,  $r_2 = 5.1 \text{ \AA}$ ,  $r_3 = 5.89 \text{ \AA}$ ,  $r_4 = 6.58 \text{ \AA}$ ; les paramètres utilisés sont  $\gamma_l$  ( $0 < l \leq 4$ ),  $\beta_1$  et  $\beta_2$  ( $r_3 = 7.79 \text{ \AA}$  ce qui justifie la coupure après  $r_4$ ). La résolution du système d'équations linéaires obtenu donne les valeurs des différents paramètres. Nous n'avons pu conserver les paramètres  $\beta_3$  et  $\beta_4$ , ceux-ci introduisant des corrélations très fortes entre tous les paramètres

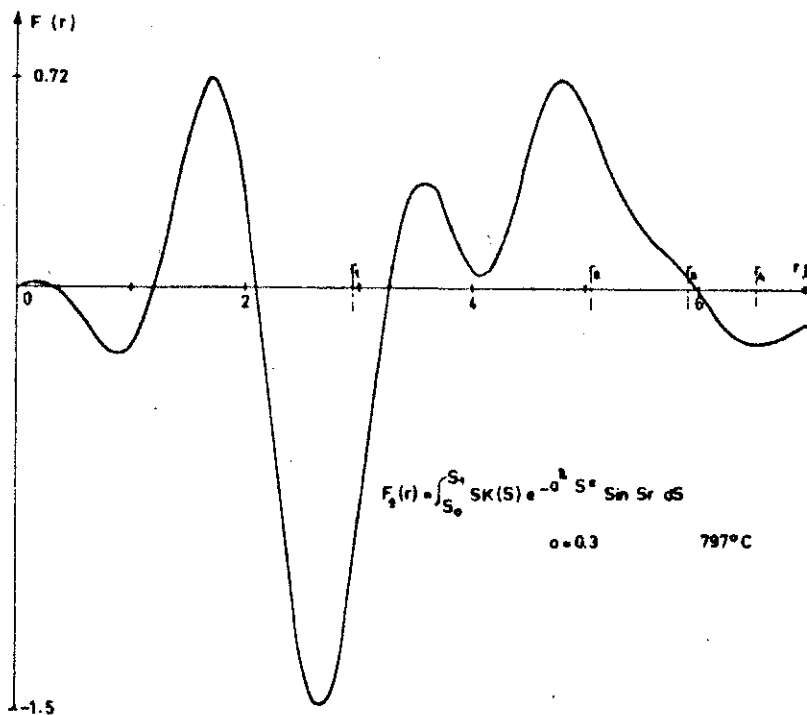


FIG. 2  
Transformée de Fourier radiale de  $K(S) e^{-a^2 S^2}$ .

TABLEAU 1

Paramètres d'ordre a courte distance et d' "effet de charge".

Températures	a	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\beta_1$	$\beta_2$
797°C	0	-0.35	+0.08	+0.07	-0.15	+0.09	-0.015
	0.15	-0.36	+0.09	+0.06	-0.13	+0.08	-0.015
893°C	0	-0.33	+0.10	+0.08	-0.21	+0.05	-0.015
	0.15	-0.35	+0.11	+0.07	-0.18	+0.05	-0.015
Ordre		-0.33	+0.33	-0.33	-0.33		

relatifs au 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> voisins. Les calculs ont été faits sur un ordinateur. Le pas en S est de 0.1 Å<sup>-1</sup> entre S<sub>min</sub> = 0.7 et S<sub>max</sub> = 4.8. Le pas en r de 0.05 Å entre r = 1 et r = 7.4. Les valeurs obtenues sont reportées tableau 1.

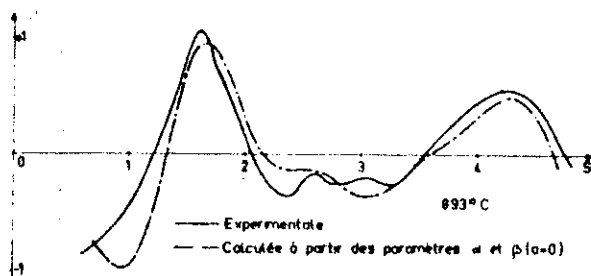


FIG. 3

Courbe K(S) expérimentale et calculée. Le désaccord pour S faible est probablement dû aux paramètres d'ordre négligés au-delà des 4<sup>e</sup> voisins.

L'incertitude, évaluée en supposant l'absence d'erreurs systématiques, est de  $\pm 0.04$  sur les  $\alpha_1$  et de  $\pm 0.005$  sur  $\beta_1$  et  $\beta_2$ . La suppression des paramètres  $\beta_3$  et  $\beta_4$  et des voisins au-delà de  $r_4$  doit agir sur  $\alpha_3$  et surtout  $\alpha_4$ .

Il semble bien cependant que le paramètre d'ordre à courte distance  $\alpha_1$  conserve sa valeur  $-1/3$  même à 160°C au-dessus de  $T_C$ , ce qui confirmerait l'hypothèse de tétraèdres invariants faite par Anderson.<sup>6</sup>

Les paramètres  $\beta$  sont reliés aux distances Fe-Fe et Li-Li. Du fait que  $\eta = f_B/f_A = f_{Li}/f_{Fe} \approx 0$ , on peut obtenir  $\epsilon$  Fe-Fe à partir de  $\beta$ . Avec  $\beta_1 = +0.07$  (moyenne des paramètres  $\beta_1$  obtenus) on obtient  $r_1(\text{Fe-Fe}) - r_1$  moyen = 0.07 Å. Or dans un affinement de la structure ordonnée, nous avons trouvé un paramètre de position de  $3/8 - 0.012$  pour les ions Fe<sup>3+</sup> en sites octaédriques, ce qui entraînait une augmentation des distances Fe-Fe 1<sup>ers</sup> voisins de 0.06 Å par rapport aux distances moyennes. La même concordance se retrouve pour le paramètre  $\beta_2$ . ( $\beta_3 = 0$  ce qui justifierait sa suppression).

#### Références

1. BRUNEL M. et de BERGEVIN F., C.R. Acad. Sci. 258, 5628 (1964).
2. BRUNEL M. et de BERGEVIN F., C.R. Acad. Sci. 260, 3598 (1965).
3. FLINN P.A., AVERBACH B.L. and RUDMAN P.S., Acta Cryst. 17, 153 (1954).
4. D'après la courbe de dilatation nous avons pu évaluer la température de Debye à 900°K.
5. HOUSKA C.R. and AVERBACH B.L., J. Phys. Chem. Solids, 23, 1763 (1962).
6. ANDERSON P.W., Phys. Rev. 102, 1008 (1956).

Short-range order in Fe<sub>3</sub>LiO<sub>8</sub> is studied by X-ray diffuse scattering. We can show that the nearest neighbours remain fully ordered, thus conserving the tetrahedra charge-invariant. Besides, atomic displacements keep similar values to those in the ordered structure.

PHYSIQUE DES SOLIDES. *Étude radiocristallographique de la transition ordre-désordre dans le ferrite de lithium spinelle.*  
 Note (\*) de MM. MICHEL BRUNEL et FRANÇOIS DE BERGEVIN,  
 transmise par M. Louis Néel.

Les variations du degré d'ordre à longue distance et du paramètre de la maille sont déterminés dans le composé  $\text{Fe}_3\text{Li}_2\text{O}_4$  par diffraction des rayons X à haute température.

Braun (1) montre l'existence d'une transition ordre-désordre dans  $\text{Fe}_3\text{Li}_2\text{O}_4$  au voisinage de  $735^\circ\text{C}$ . L'apparition d'un ordre 1-3 entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$  des 16 sites octaédriques occupés de la maille spinelle entraîne un changement de groupe d'espace : de  $Fd\bar{3}m$  à  $P4_32$ , donc l'apparition de raies de surstructure.

Il paraît intéressant de mesurer, pour ce composé ionique, les variations, en fonction de la température :

- 1<sup>o</sup> du degré d'ordre à longue distance S;
- 2<sup>o</sup> du paramètre  $a$  de la maille.

Kato détermine S par étude aux rayons X d'échantillons trempés (2) et les variations de  $a$  par dilatométrie (3).

La présente Note expose la détermination de  $a$  et S par diffraction de rayons X à haute température.

L'étude a été faite à l'aide d'une chambre haute température d'un type commercial et de caractéristiques suivantes :

diamètre du film : 19 cm;

thermocouple placé à quelques millimètres de l'échantillon, ce qui entraîne une erreur sur la température lue. Un étalonnage par l'observation de la fusion de l'aluminium a montré un décalage de l'ordre de  $80^\circ\text{C}$ . Les températures lues ont été corrigées par addition d'une quantité constante au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ ;

chauffage sous vide, ce qui limite la durée des expériences et la température maximale accessible, car l'échantillon se décompose par sublimation de  $\text{Li}_2\text{O}$  et se transforme en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La radiation employée étant  $\text{CoK}_\alpha$  filtrée, l'utilisation de tubes de silice scellés entraîne des temps de pose beaucoup trop longs (plus de 24 h).

Nous avons adopté la géométrie suivante : un porte-échantillon plan, en acier inoxydable, dans lequel est tassée la poudre, oscille de 10 à 150 autour d'une position moyenne. Les temps de pose étant assez courts (de 3 à 6 h), ceci permet un nombre d'expositions assez important avec le même échantillon. Cependant le faisceau diffracté n'est focalisé sur le film (méthode de Brentano) que pour un intervalle angulaire assez faible, d'où la nécessité de deux séries de clichés.

( 2 )

SÉRIE 1 : *Focalisation aux angles faibles.* — La variation du paramètre  $S$  est obtenue par mesure du rapport des intensités des raies (210) et (220), peu sensibles aux paramètres de positions atomiques. Ces intensités, ramenées à des valeurs comparables par la méthode de superposition de deux films, sont lues au microphotomètre.

Nous avons posé

$$S^2(T) = \left( \frac{I_{210}}{I_{220}} \right)_S \quad \left( \frac{I_{220}}{I_{210}} \right)_{S=1}$$

L'état de référence ( $S = 1$ ) est celui d'un produit chauffé 15 jours à 450°C.

Ces expériences ont été faites à des températures croissantes, atteintes chacune 30 mn à 1 h avant la pose.

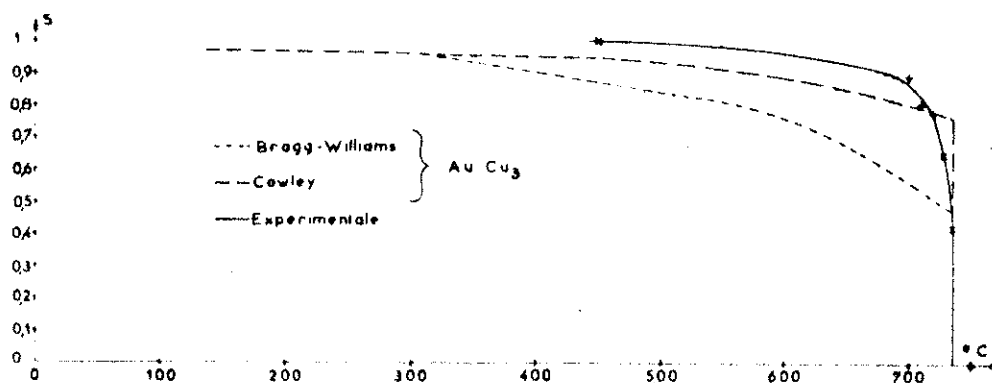


Fig. 1. — Paramètre d'ordre à longue distance en fonction de la température.

SÉRIE 2 : *Focalisation aux grands angles.* — Le paramètre  $a$  de la maille est obtenu par extrapolation sur trois raies en fonction de  $\cos^2\theta$ .

Cependant, l'erreur sur la température lue varie d'une série à l'autre, d'autre part il n'apparaît pas de raies de surstructure visibles aux grands angles : la position du point de transition sur la courbe  $a$  en fonction de  $t$ , ne peut donc être définie que par l'utilisation d'un autre montage.

SÉRIE 3. — A cette fin la poudre échantillon mouillée est agglomérée sur un fil de platine. On réalise ainsi un montage Debye-Scherrer qui permet simultanément de mesurer  $a$  et d'observer les raies de surstructure. Les temps de pose étant longs (10 à 12 h) et la destruction du produit plus rapide, ce procédé ne peut s'utiliser pour une série complète de mesures.

RÉSULTATS. — La courbe 1 montre la variation de  $S$  obtenue par la première série de mesures, et la courbe 2 la variation de  $a$  obtenue par les deuxième et troisième séries.

Les températures de la troisième série ont été corrigées par comparaison avec le point de transition donné par la courbe 1 (un étalonnage par la

( 3 )

fusion de l'aluminium a donné la même correction). Celles de la deuxième série l'ont été ensuite par comparaison avec les mailles de la troisième série. Cependant ces corrections de température ne peuvent être valables que dans un intervalle assez limité; c'est pourquoi la courbe 2 n'a pas été prolongée au-delà de 850°C.

Après un chauffage à 800° et une descente en 15 h jusqu'à 500° l'échantillon retrouve sa maille initiale.

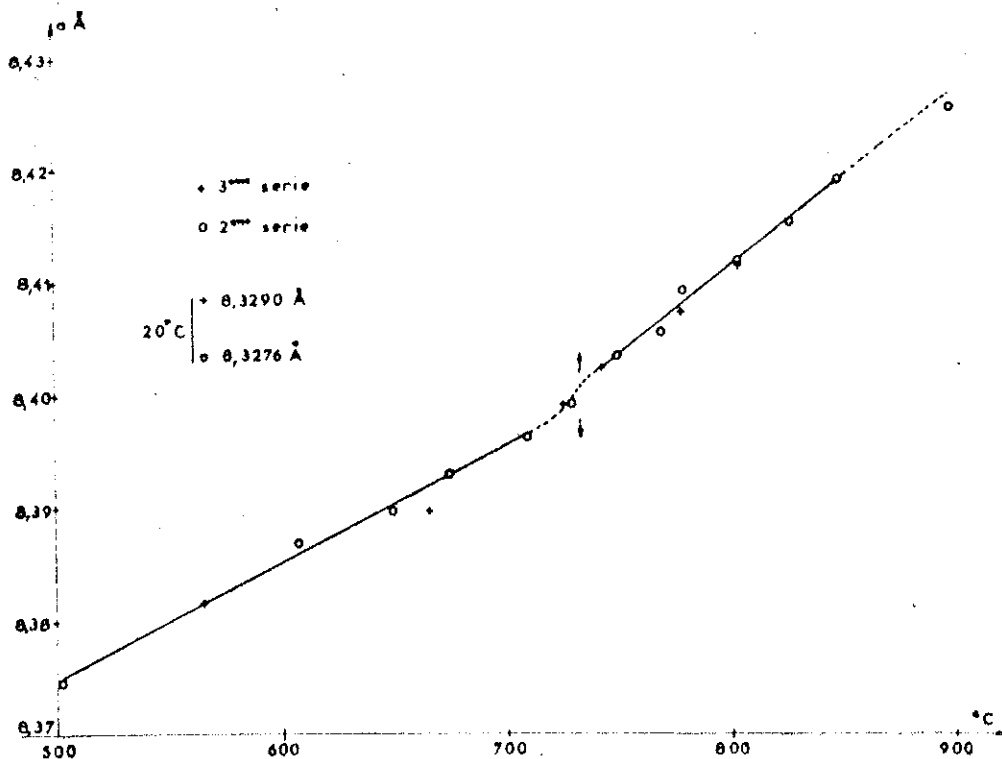


Fig. 2. - Variations de  $a$  en fonction de la température.

Discussion. - La courbe obtenue pour S ne permet pas de conclure de façon certaine quant à l'ordre de la transition. Il semble en tout cas que S décroisse au moins jusqu'à la valeur 0,5 avant de s'annuler. Il faut noter par ailleurs que la région où S varie notablement est beaucoup plus étroite que ce que prévoient les théories de Bragg-Williams et de Cowley (1) : nous obtenons 50° soit 1/20 de la température de transition  $T_c$  en degrés Kelvin.

La précision et l'intervalle entre nos points de mesure ne nous permettent pas de tracer la courbe  $a = f(t)$  au voisinage immédiat du point de transition. Toutefois nous pouvons évaluer la variation  $\Delta a/a$  dans cette région à  $25 \cdot 10^{-3}$  (compatible avec la valeur,  $32 \cdot 10^{-3}$ , donnée par Kato).

Les coefficients de dilatation trouvés sont :

pour  $T < T_c$  :

$$\beta_0 = (1,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$$

( 4 )

pour  $T > T_c$  :

$$\beta_d = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$$

$\beta_d$  est en accord avec la valeur donnée par Kato, alors que  $\beta_a$  est sensiblement supérieur (Kato trouve  $1,20 \cdot 10^{-3}$  et  $1,44 \cdot 10^{-3}$  respectivement).

L'écart observé entre  $\beta_a$  et  $\beta_d$  pourrait être dû à l'existence d'un ordre à courte distance important au-dessus de  $T_c$ . En effet le paramètre  $a$  de la maille est lié aux distances interatomiques et par là, sans doute, à l'ordre à courte distance. La décroissance de celui-ci au-dessus de  $T_c$ , entraînerait alors une variation anormale de  $a$ . L'hypothèse de cet ordre à courte distance, plus important que dans les alliages, a été introduite [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] pour expliquer le désaccord entre la température de transition expérimentale et celle donnée par les calculs d'énergie. Nous avons d'ailleurs pu mettre en évidence expérimentalement cet ordre à courte distance (<sup>4</sup>).

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> Juin 1964.

(<sup>1</sup>) P. B. BRAUN, *Nature*, 170, 1952, p. 1123.

(<sup>2</sup>) E. KATO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, n° 6, 1959, p. 631-635.

(<sup>3</sup>) E. KATO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 31, n° 1, 1958, p. 113-117.

(<sup>4</sup>) J. M. COWLEY, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1648-1657.

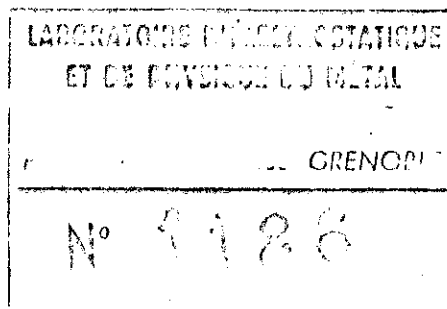
(<sup>5</sup>) E. J. VERWEY, F. DE BOER et J. H. VAN SANTEN, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1091.

(<sup>6</sup>) C. DELORME, *Thèse*, Grenoble, 1956.

(<sup>7</sup>) E. W. GORTER, *Phillips Res. Rep.*, 9, 1954, p. 295-443.

(\*) Une expérience de diffraction de rayons X a été faite sur un échantillon de  $\text{Fe}_2\text{LiO}$ , trempé rapidement depuis 1000°. Le cliché a été pris à l'aide d'une chambre à focalisation, un rayonnement monochromatique et sous vide. Le fond continu, loin d'être uniforme, présente un maximum très net dans la région où apparaîtraient les raies de surstructures les plus intenses. On peut donc affirmer qu'il subsiste de l'ordre à courte distance.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,  
B. P. n° 319, Grenoble.)



## CHAPITRE II

L'ETAT FONDAMENTAL DES SOLUTIONS SOLIDES  
BINAIRES SUR LE RESEAU B DES SPINELLES.

Dans le chapitre précédent, nous avons défini la condition d'ANDERSON, selon laquelle les tétraèdres de premiers voisins contiennent tous le même nombre d'atomes (+) et (-) ; nous avons également, en supposant cette condition satisfaite, défini des interactions entre tétraèdres voisins, qui sont équivalentes à des interactions entre atomes seconds voisins. L'objet de ce chapitre est de chercher à quelles structures conduisent ces interactions, c'est-à-dire de rechercher l'état fondamental. Deux problèmes seront considérés : celui de l'ordre 1/3, où  $m_+/m_- = 3$ , et celui de l'ordre 1/1, où  $m_+/m_- = 1$ . Dans chacun de ces problèmes, deux cas se présentent, selon le signe de l'interaction  $V_2$  : la comparaison des structures existantes avec les structures trouvées ici doit permettre de déterminer quel est dans la réalité le signe de  $V_2$  (ou celui de  $V_2 - V_3$ ).

## A.- CHOIX DE LA METHODE UTILISEE

Il existe deux méthodes pour la recherche de l'état fondamental :

-- La méthode, que nous appellerons directe, dans laquelle on construit la structure de proche en proche, en n'utilisant que des configurations locales d'énergie minimum ;



-- La méthode dite de LUTTINGER et TISZA (<sup>22</sup>), dans laquelle on cherche la transformée de Fourier de la structure ; le principe de cette méthode est exposé au chapitre VI.

La méthode directe est souvent longue et fastidieuse ; basée sur des raisonnements géométriques, elle est incertaine car elle n'est pas conduite par une démarche systématique. Au contraire, la méthode de LUTTINGER et TISZA est de nature algébrique ; elle est plus élégante et plus rapide ; mais, si elle est bonne pour le modèle d'Heisenberg, elle ne conduit pas nécessairement au résultat correct pour le modèle d'Ising, auquel nous assimilons le cristal ; cette difficulté est également discutée au chapitre VI. Enfin, si la dernière méthode est utilisable pour un rapport de concentrations 1/1, il est pratiquement impossible de l'appliquer pour d'autres rapports.

Pour ces raisons, nous nous en sommes tenus dans ce chapitre à la méthode directe. Il faut donc construire la structure en n'utilisant que des diabolos d'énergie minimum, soit de type (I), soit de type (II) (figure 7), sauf dans le cas  $m_+/m_- = 3$  où N' diabolos (III) existent nécessairement. Lorsque  $V_2 < 0$ , la structure doit comporter le maximum de diabolos (I), et le problème apparaît trivial ; il est au contraire assez compliqué lorsque  $V_2 > 0$ .

## B.- RAPPORT DE CONCENTRATIONS 3/1

---

1°) Cas  $V_2 < 0$ . - Plaçons (fig. 9) un atome (-) à l'origine. Si l'on n'introduit que des diabolos de type (I) et (II), il y aura un atome (-) en tous les points marqués 3, alors que les points 2 seront occupés par des (+). De proche en proche il apparaît que les plans de cote 0 et  $\pm 1/3$  ne portent que des atomes (-), et ceux de cote  $\pm 1/6$  que des atomes (+). La même disposition se retrouve dans les plans supérieurs ou inférieurs aux précédents. La structure obtenue est périodique : il s'agit de celle proposée par P. W. ANDERSON comme présen-

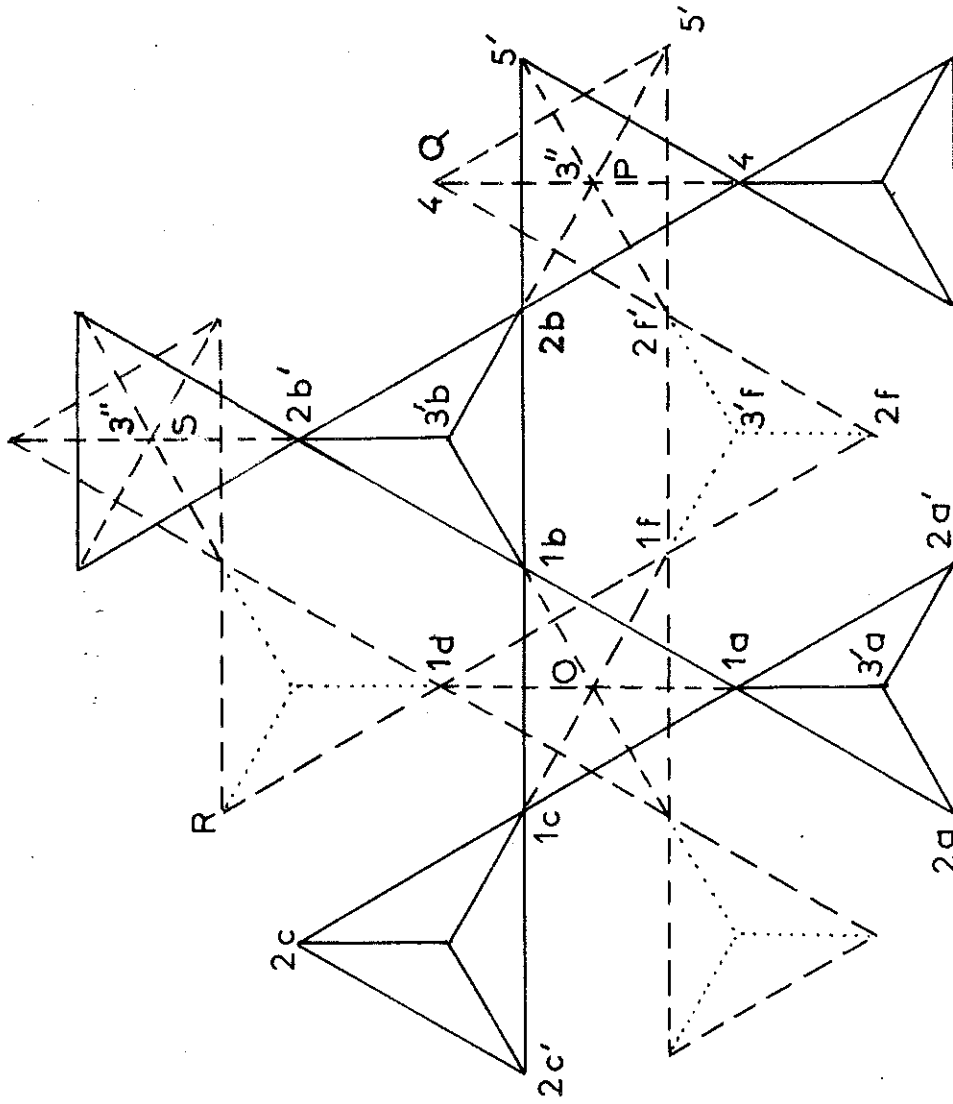


FIGURE 9. Les points sont désignés par un chiffre suivi d'une lettre; le chiffre est l'ordre de voisinage par rapport à l'origine O (voir fig.4, où se trouvent également portées les cotes).

tant l'énergie de Coulomb la plus faible parmi un certain nombre de modèles, mais on n'en connaît pas d'exemple réel. Le groupe d'espace est  $R \bar{3} m$ .

2°) Cas de  $V_2 > 0$ . - On n'utilise que des diabolos de configuration (II) ou (III). Il en résulte que, sur une ligne d'atomes proches voisins, l'occupation d'un site par (-) entraîne celle des quatre plus proches par (+) :

...(+)(+)(-)(+)(+)...

Plaçons (fig. 9) un atome (-) en 2b. O peut être (-) ou (+) : supposons d'abord qu'il soit (-). L'un des points 2a ou 2a' est occupé par (-) ; de même l'un des points 2c, 2c' ; ... ; 2f, 2f'. Le diabolo centré en P est de configuration (II) puisque 2b est (-) ; d'autre part, Q n'est pas (-) sinon 2f et 2f' seraient (+) tous les deux ; donc 2f' est (-). 2a' est (+) sinon 2f serait (-), en application du résultat précédent (il y a symétrie entre les vecteurs 2b 2f' et 2a' 2f). De proche en proche, on fixe ainsi tous les deuxièmes voisins de O. En particulier, R doit être (-).

Dans le cas où O est (+), S(3<sup>II</sup>) est (-) ; en effet, O et S sont disposés par rapport à 2b, comme 2b et 2a' par rapport à O et puisque 2b est (-), O et S sont de nature opposée. Le raisonnement précédent se répète en remplaçant O par S et conduit encore à placer un atome (-) en R. Comme 2 b R est le côté de la maille cubique, c'est un vecteur de périodicité pour la structure cherchée ; elle est donc triplement périodique et l'on peut vérifier qu'elle coïncide avec celle de  $Fe_5LiO_8$  et des autres composés  $1/3$ . Ce groupe d'espace est  $P4_332$ .

On voit que les structures existantes correspondent toujours au cas  $V_2 > 0$ , ou plutôt  $V_2 - V_3 > 0$  ; or, des interactions coulombiennes entre cations conduisent à l'inégalité inverse. Il faut donc que ces interactions soient assez fortement perturbées. DELORME (23) avait déjà fait remarquer que des déplacements de l'anion oxygène hors des positions idéales pouvaient expliquer la structure, apparem-

ment anormale, de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  ordonné : ces déplacements peuvent en effet rendre l'énergie coulombienne de cette structure compétitive avec celle de la précédente. Nous nous rangeons à cette opinion et, dans la discussion présentée au chapitre IV, nous avancerons un nouvel argument en sa faveur.

### C. - RAPPORT DE CONCENTRATION 1/1

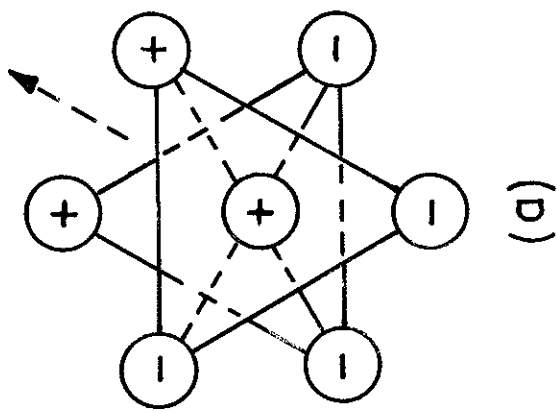
=====

1°) Cas de  $V_2 < 0$ . - On essaie de construire une structure en n'utilisant que les configurations (I) où le nombre de paires de seconds voisins différents est maximum (quatre). Si, sur une chaîne d'atomes proches voisins, 2 atomes adjacents sont de même nature, alors toute la chaîne est composée d'atomes identiques. La structure est alors composée de plans (100) remplis d'atomes A et B alternativement (fig. 5). Cette structure est celle attribuée par Verwey et Haayman à la magnétite ordonnée ; c'est aussi celle qui résulte de l'ordre entre  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cu}^{++}$  dans le vanadate  $\text{VLiCuO}_4$  (Chapitre I).

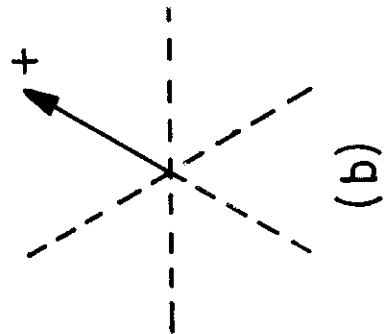
2°) Cas de  $V_2 > 0$ . - Il faut essayer de n'utiliser que des diabolos de configurations (II).

Etant donnés le nombre et la complexité des configurations à examiner, nous utiliserons une notation particulière. Nous avons représenté figure 10 la projection sur un plan (111) d'un diablo de configuration (II) dont l'axe ternaire est normal à ce plan ; cette configuration sera symbolisée (fig. 10 b) par un vecteur attaché au centre du diablo. Ce vecteur peut prendre 6 orientations dans le plan ; un signe est associé, qui vaut + ou - selon que l'atome central est (+) ou (-).

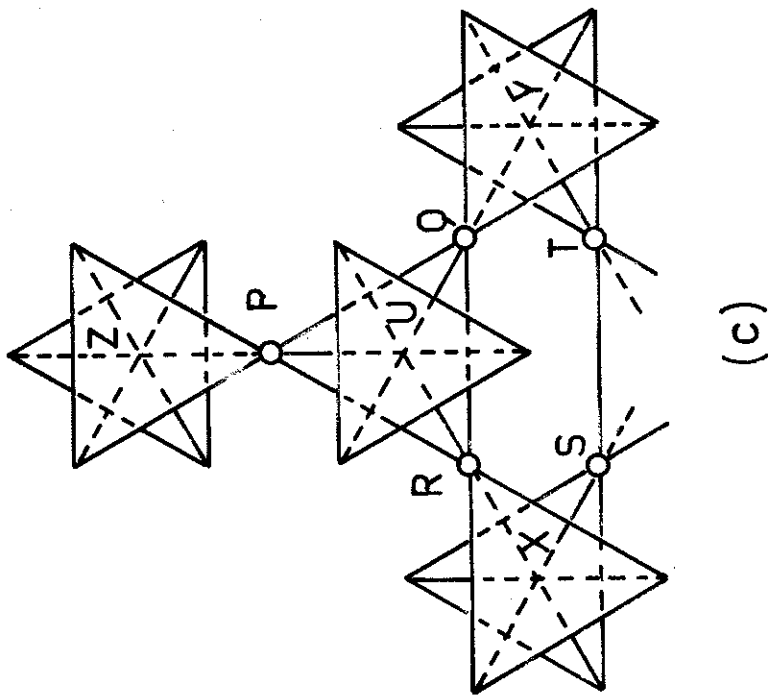
La structure peut être décomposée en plans (111) de diabolos. Ces plans se succèdent comme les plans compacts d'un réseau cubique à faces centrées. Les diabolos de 2 plans successifs ne sont



(a)



(b)



(c)

FIGURE 10 : En (b) la représentation du diabolo (a). Cette représentation permet de traduire l'état des diabolos X, Y, Z, U (fig. c) mais pas ceux d'axes différents, P, Q, R, S, T. On note que les diabolos U d'une part, et X, Y, Z d'autre part, ont les atomes P, Q, R en commun.

pas indépendants car ils ont des atomes en commun (fig. 10c). On n'utilise dans cette décomposition de la structure que les diabolos dont l'axe ternaire est parallèle à  $[111]$ . Il faut encore respecter la configuration des 3 autres familles de diabolos, d'axe  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$ , ce qui va imposer des restrictions dans les configurations de 2, 3 ou 4 diabolos voisins, tels X Y Z U (fig. 10c).

Le raisonnement se décompose en quatre étapes :

- 1) Configurations de 2 diabolos adjacents dans le plan  $(111)$ .
- 2) Configurations de 3 diabolos adjacents dans le plan  $(111)$ .
- 3) Configurations de 4 diabolos formant un tétraèdre régulier.
- 4) Ensemble de la structure.

Les démonstrations sont longues et ont été reportées à l'Appendice (II, 1). La complexité de ces démonstrations tient au fait que, si l'on construit une structure erronée, les contradictions n'apparaissent pas avant qu'un grand nombre d'atomes soit placé : ceci signifie qu'un grand nombre de configurations ont une énergie faiblement supérieure à celle de l'état fondamental ; d'ailleurs nous allons voir que l'interaction  $V_2$  ne suffit pas à imposer une structure complètement périodique.

Le résultat est le suivant. Nous trouvons des structures formées par un empilement de domaines plans infinis parallèles à  $(100)$  et d'épaisseur égale à la maille  $a$  du spinelle (fig. 11). Les configurations de ces domaines (deux configurations sont possibles pour chacun) sont indépendantes : il n'y a donc pas de périodicité imposée le long de  $[100]$ . La structure la plus simple est finalement celle pour laquelle les domaines ont tous la même configuration : la période le long de  $[100]$  est  $a$ . C'est la seule à être observée ; les exemples sont  $\text{NbLiZnO}_4$  et d'autres composés signalés au Chapitre I.

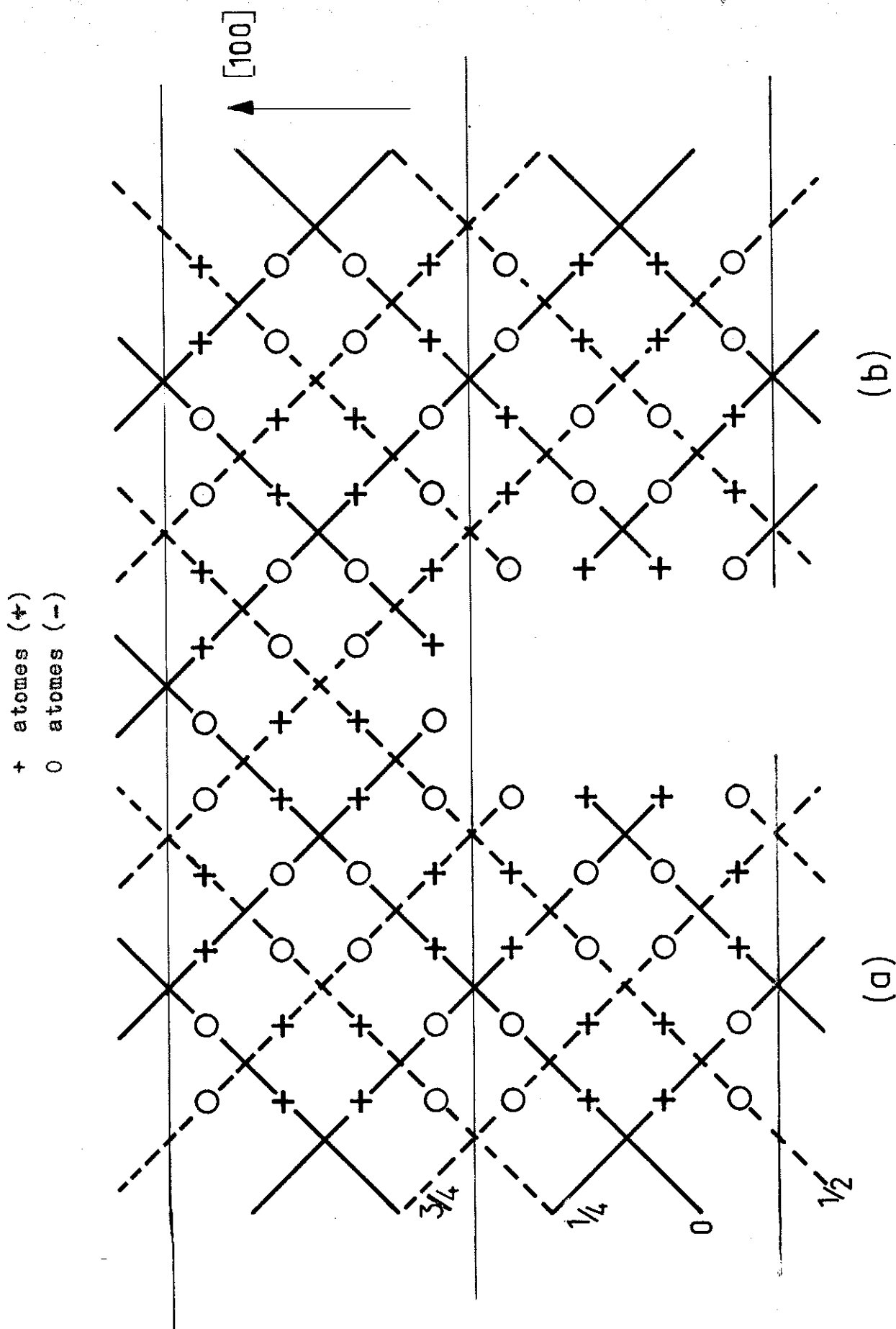


FIGURE 11 : Les deux possibilités dans la succession des domaines. On a indiqué les cotes des différentes rangées d'atomes. La séquence observée est (a).

On peut essayer de discuter les raisons pour lesquelles cette structure apparaît, plutôt que les autres.

Trois situations peuvent être envisagées :

1) Les forces d'interaction s'étendent à des distances plus grandes que celles des voisins 2 et 3', tout en restant des forces d'interaction de paires. On peut vérifier que le nombre de paires de voisins à l'ordre 3", composées de 2 atomes différents est invariant pour l'ensemble des modèles trouvés. Il faut donc invoquer des forces entre 4<sup>èmes</sup> voisins au moins pour faire un choix entre ces modèles. La structure observée correspondrait alors à  $V_4 < 0$ .

2) Les interactions de paires sont insuffisantes pour une description correcte de l'énergie. En effet, le réseau d'anions ne doit pas être considéré comme absolument rigide et ses distorsions interviennent, de façon complexe, dans l'énergie ; ces distorsions agissent à la manière de l'effet Jahn-Teller coopératif : si un groupe d'atomes tend à produire une déformation dans une direction déterminée, tous les groupes d'atomes analogues s'orienteront parallèlement, de façon à ajouter leurs effets. BLASSE (24) a noté l'existence, dans  $\text{NbLiZnO}_4$ , de chaînes hélicoïdales d'ions  $\text{Nb}^{5+}$  ; elles sont dirigées suivant l'axe c. Si les configurations des domaines successifs n'étaient pas identiques, ces chaînes existeraient toujours, mais ne seraient pas toutes parallèles entre elles, ce qui serait moins favorable. Rappelons que, pour les composés ayant cette structure, on relève des températures de transition variant dans le même sens que la déformation (Chapitre I).

3) Les forces invoquées jusqu'ici décrivent suffisamment l'énergie du système mais c'est un terme d'entropie qui favorise l'une des structures. On peut montrer que certains domaines antiphases ont une énergie de parois très faible dans la structure observée, ce qui est une indication en faveur de celle-ci.

Nous ne disposons d'aucun argument qui permette de trancher de façon décisive entre ces trois effets. Toutefois notre sentiment est que le deuxième est le plus important ; cette opinion est appuyée



sur la relation entre la déformation et le point de transition, et sur l'importance attribuée aux distorsions du réseau d'oxygènes dans d'autres substances (cf le cas de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  évoqué ci-dessus et Chapitre IV)

#### D.- CONCLUSIONS.

---

Les structures qui existent réellement s'interprètent  
 -- dans les cas d'ordre 1/3, par des interactions  $V_2 > 0$  ;  
 -- dans les cas d'ordre 1/1, par des interactions  $V_2 > 0$   
 (type  $\text{NbLiZnO}_4$ ) ou  $V_2 < 0$  (type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Le modèle  $V_2 > 0$  est **en contradiction** avec la loi coulombienne dans la structure idéale, et l'on doit invoquer des distorsions du réseau des anions oxygènes pour expliquer cette anomalie ; ces distorsions expliquent aussi, sans doute, la formation du type d'ordre  $\text{NbLiZnO}_4$ , que l'interaction  $V_2$  (ou  $V_2 - V_3$ ) seule ne suffit pas à créer.

APPENDICE II, 1.

---

La construction de la structure au moyen de diabolos de configuration (II), dans le cas  $m_+/m_- = 1$ , s'effectue en quatre étapes.

1) Lorsque 2 diabolos X et Y d'axe  $(lll)$  sont adjacents dans le plan  $(lll)$  (fig. 10c), leur configuration doit être telle que ceux d'axe  $(\bar{l}ll)$ ,  $(l\bar{l}l)$ , ou  $(ll\bar{l})$ , centrés en Q, R, S, T puissent être aussi de configuration (II). Cela conduit à ne retenir que les possibilités indiquées figure 12, et celles qui s'en déduisent par un changement de signe.

2) Les configurations permises pour un triangle de diabolos dans le plan  $(lll)$  s'en déduisent immédiatement et sont indiquées figure 13.

3) Pour chaque configuration d'un triangle XYZ (fig. 10c) on recherche celles du diabolo U situé dans le plan supérieur (ou inférieur). Il faut que les diabolos P, Q, R soient de configuration (II) ; dans chaque cas il reste 2 possibilités pour U (figure 13).

4) Pour construire l'ensemble de la structure il est nécessaire d'utiliser certains résultats dont les démonstrations sont longues, quoique très simples ; nous n'écrirons pas ces démonstrations mais nous indiquerons seulement sur des figures l'ordre dans lequel sont choisies les configurations. Les choix sont imposés par les résultats des paragraphes précédents, et par les règles indiquées figure 14, qui en découlent d'ailleurs immédiatement.

a) La configuration de la figure 15a est interdite (démonstration figure 16) ; donc les triangles de type 1 et 2 (fig. 13) entraînent respectivement les losanges b et c de la figure 15.

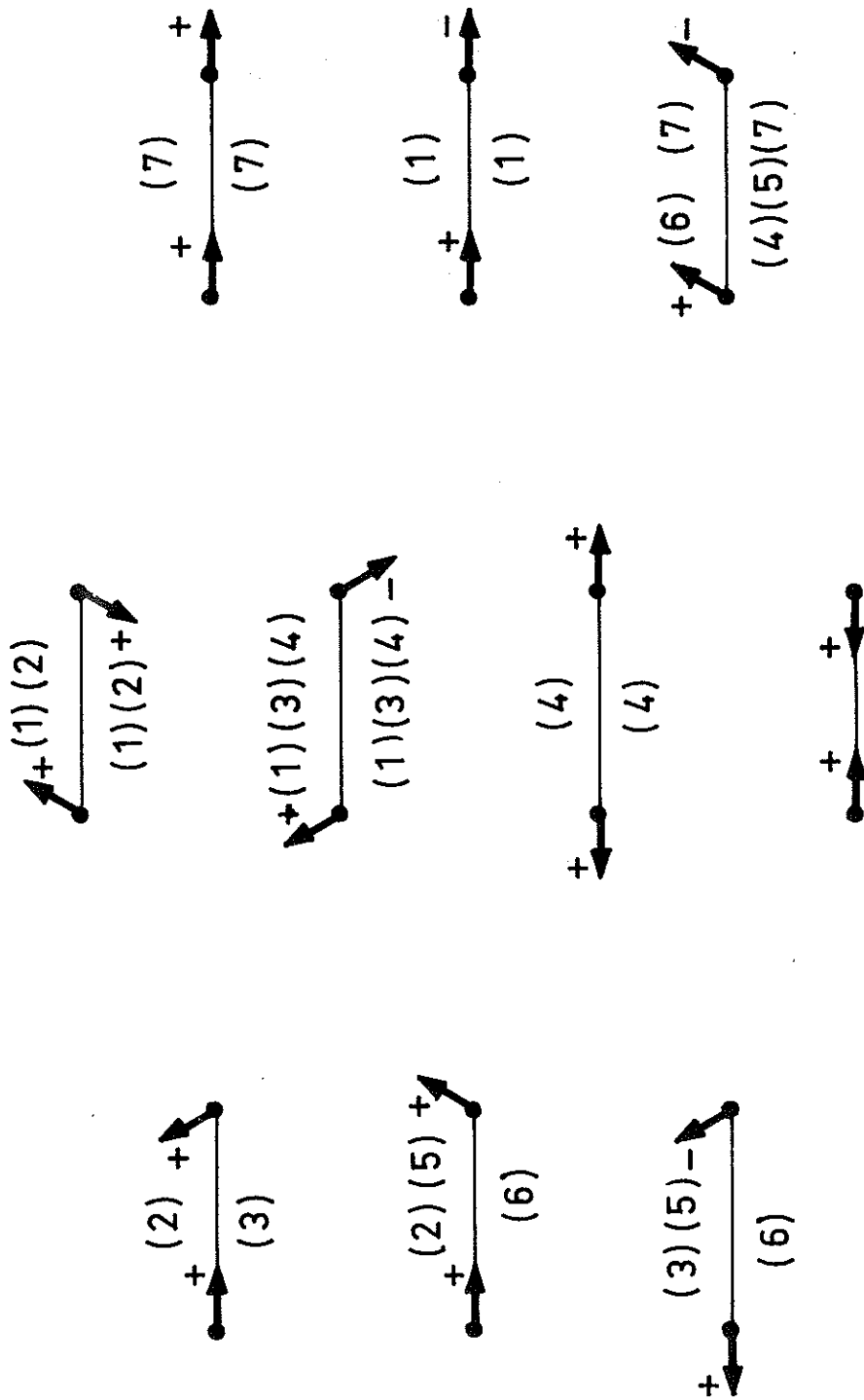


FIGURE 12 : Les configurations possibles pour 2 diabolos adjacents dans un même plan (III). Les numéros désignent ceux des triangles de la figure 13 qui peuvent être construits de part et d'autre de chaque segment non adjacents. Un de ces segments n'autorise la construction d'aucun triangle et doit donc être écarté.

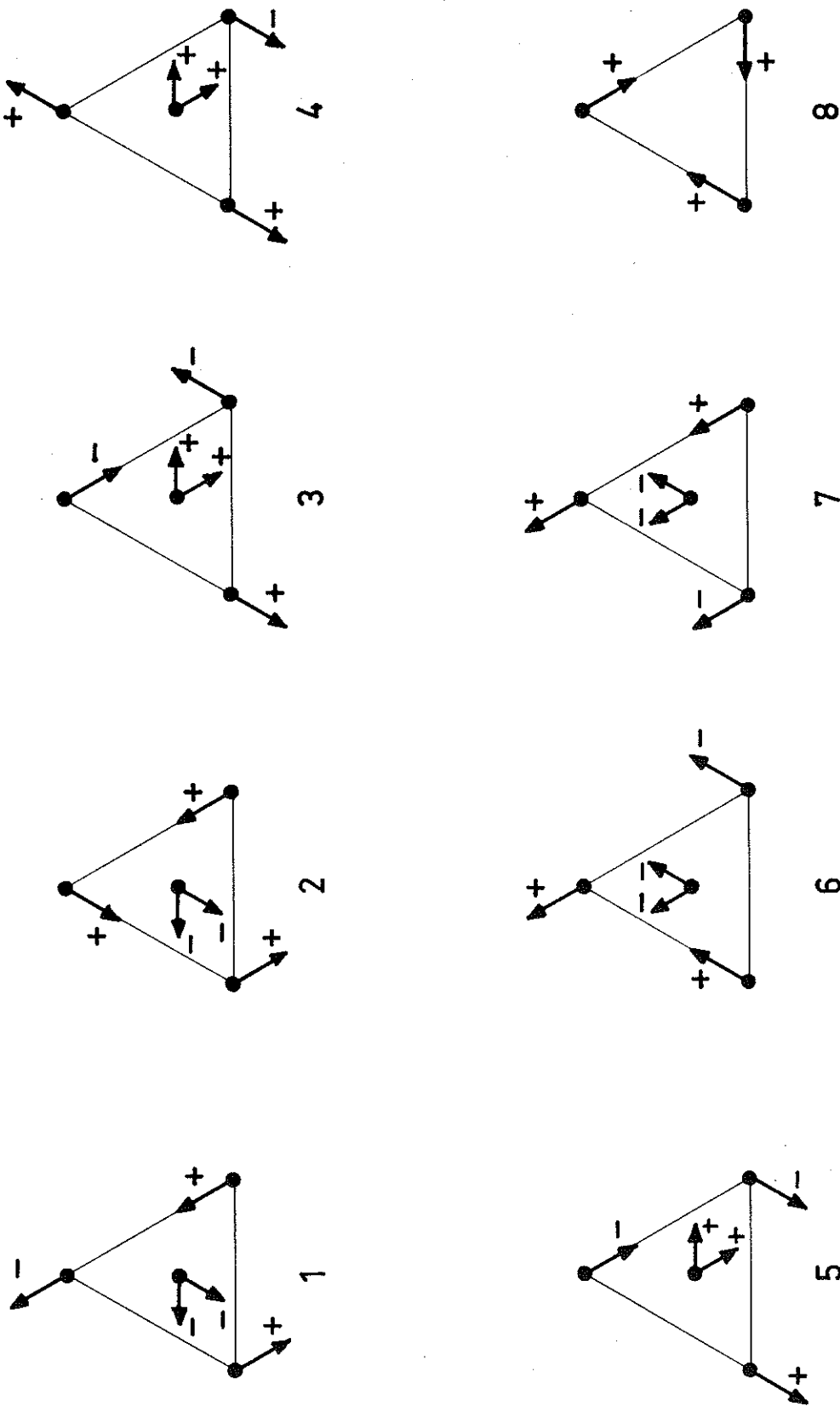


FIGURE 10 : Les configurations possibles pour un triangle de diabolos dans un plan (111) ; on a également représenté les 2 configurations permises pour le diabolos supérieur et inférieur au triangle. Le triangle 8 n'accorde aucune possibilité pour le tore diabolos.

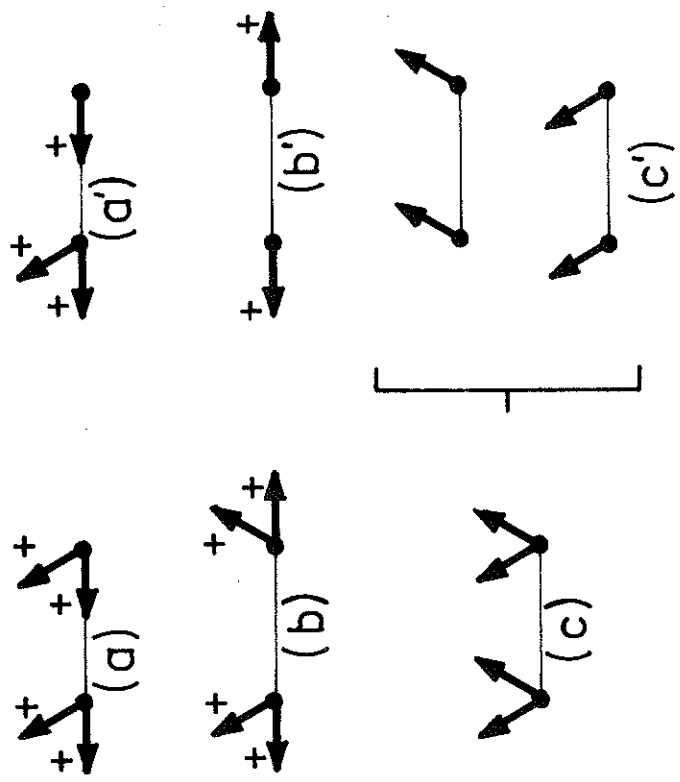


FIGURE 14 : Trois des règles auxquelles doivent obéir les configurations : des 4 cas possibles figurés en (a), (b), ou (c), seuls peuvent être retenus ceux figurés en (a'), (b'), ou (c').

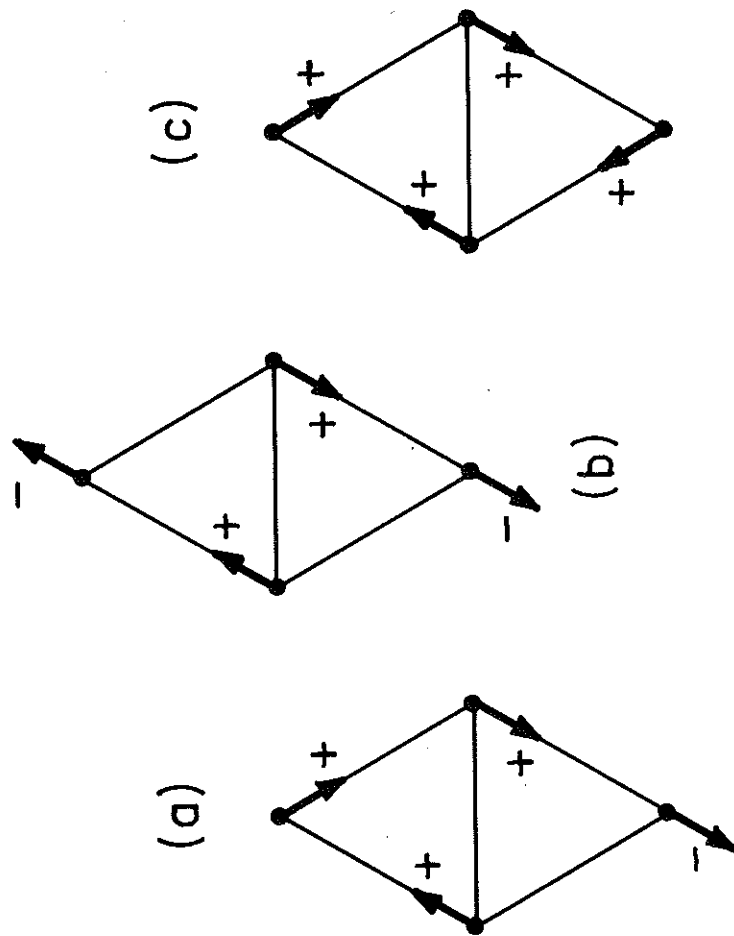


FIGURE 15

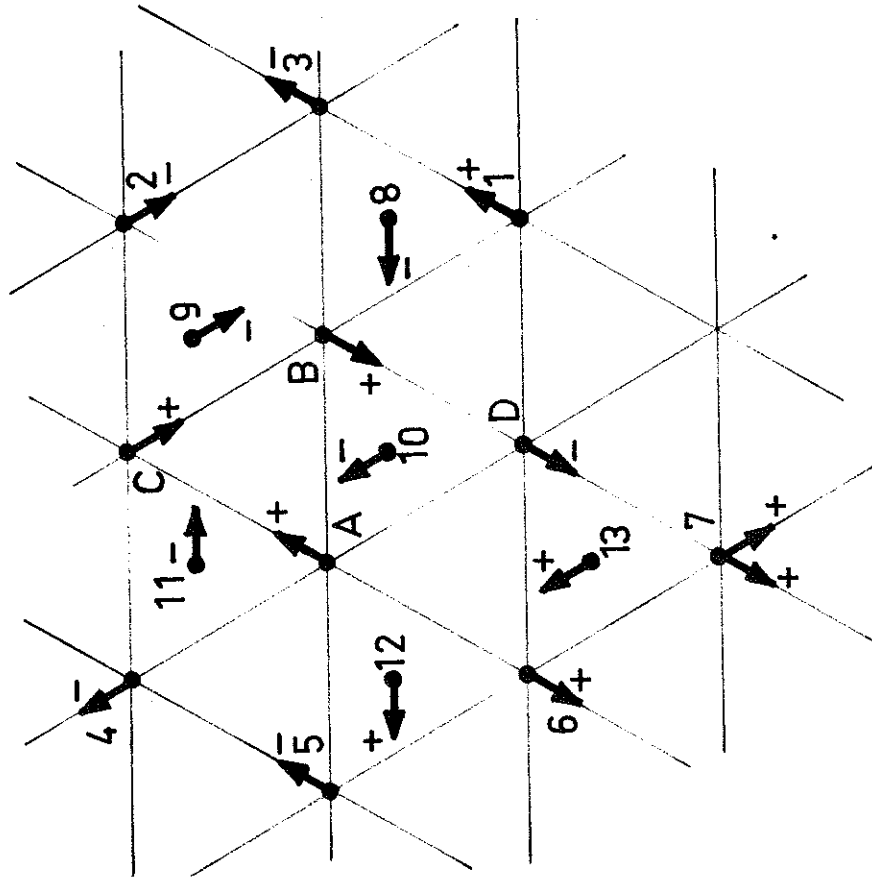


FIGURE 16 : En partant du losange  $ABCD$ , on fixe les configurations dans l'ordre des numéros : le diabolo 13, imposé par 10 et 12, est incompatible avec le triangle  $D67$ .

b) Si un triangle ABC a la configuration 1 (fig. 13), ce qui fixe un losange tel que b (fig. 15), toute la structure est fixée ; pour le plan ABC et le plan immédiatement supérieur, la démonstration se trouve figure 17, on montre facilement que les plans supérieurs ont tous la même structure ; on établit de la même façon la structure du demi espace inférieur. Nous appellerons M (mâclée) la structure obtenue. Les plans (lll) de différentes cotes Z sont représentés figure 18 : on voit que le plan  $Z = 0$ , contenant le triangle initial, est un plan de mâcle ; comme tous les autres plans sont déterminés, il ne peut exister qu'un seul plan de mâcle.

c) Si un triangle ABC situé dans un plan (lll) est de configuration 2 (fig. 13), alors un triangle PQR situé dans un plan (lll̄) est de configuration 1 (démonstration fig. 19). On a donc encore la structure M. Si un triangle ABC est de configuration 3 on est ramené au même cas (fig. 20a).

d) Si un triangle ABC est de configuration 4 on est encore conduit à la structure M. Le raisonnement de la figure 21 (a et b), effectué en écartant les possibilités conduisant à cette structure, c'est-à-dire essentiellement celles de la figure 21c, conduit à disposer 5 diabolos. On fait ensuite un changement de plan de base analogue à celui du paragraphe précédent (fig. 22) : le triangle PQR est de configuration 1.

e) Si un triangle ABC est de configuration 5 alors un autre est de configuration 6 (fig. 20b).

f) Soit, dans un plan (lll), 2 lignes parallèles voisines,  $L_1$  et  $L_2$ . Supposons que sur chaque ligne les diabolos soient parallèles entre eux mais fassent un angle de  $60^\circ$  avec la ligne ; on se limite au cas où, entre les diabolos des 2 séries, l'angle est de  $0^\circ$  ou  $60^\circ$  (fig. 23). Supposons encore que l'on écarte tous les cas conduisant à la structure M. Alors :

-- les autres lignes parallèles à  $L_1$  et  $L_2$  et situées dans le même plan portent encore des diabolos parallèles entre eux et



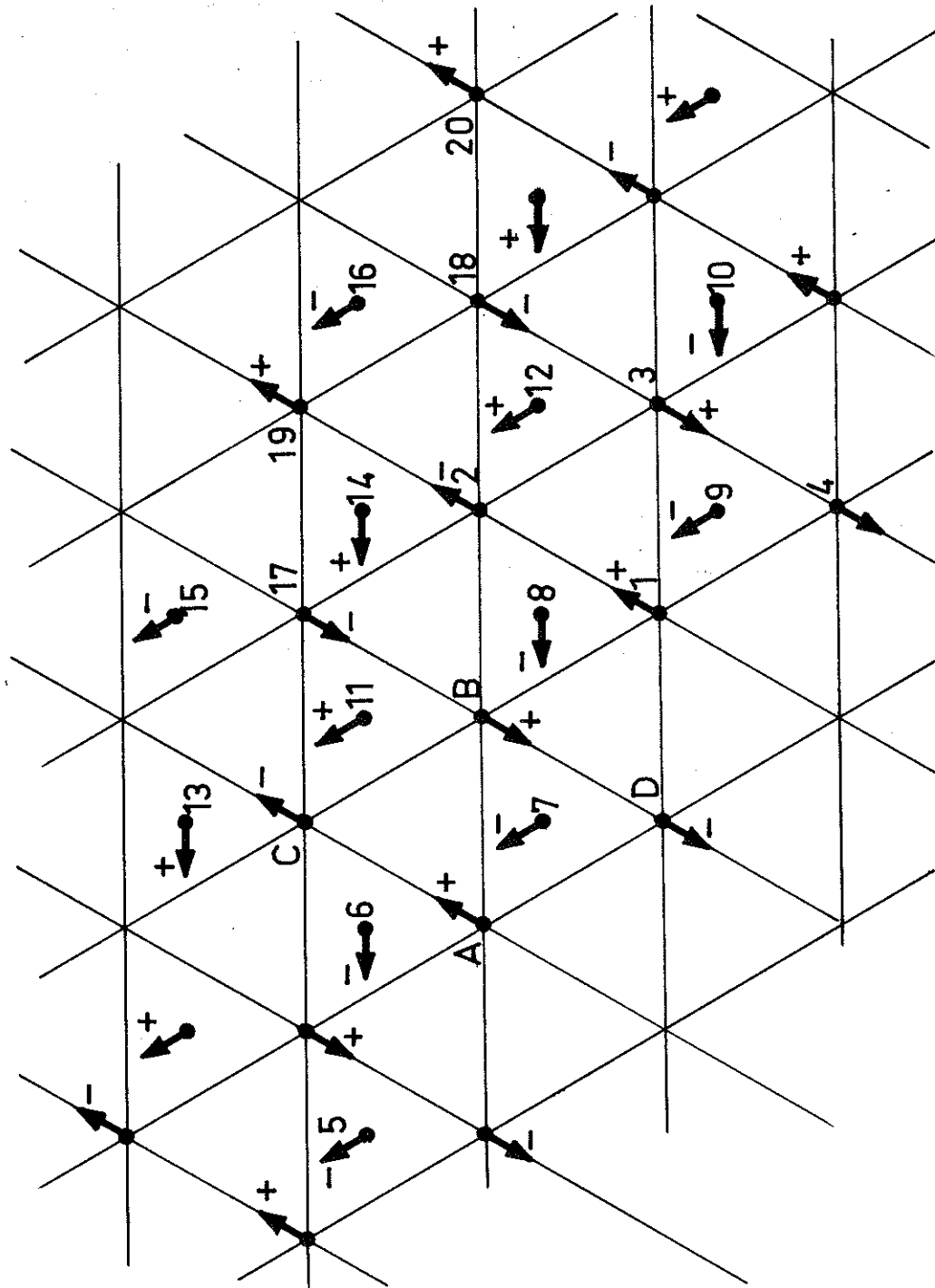
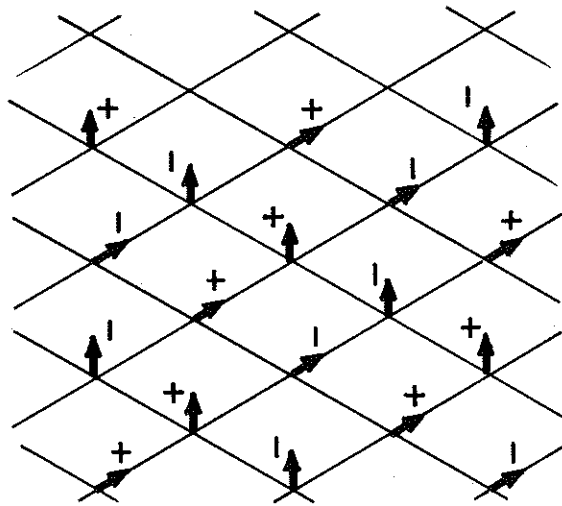
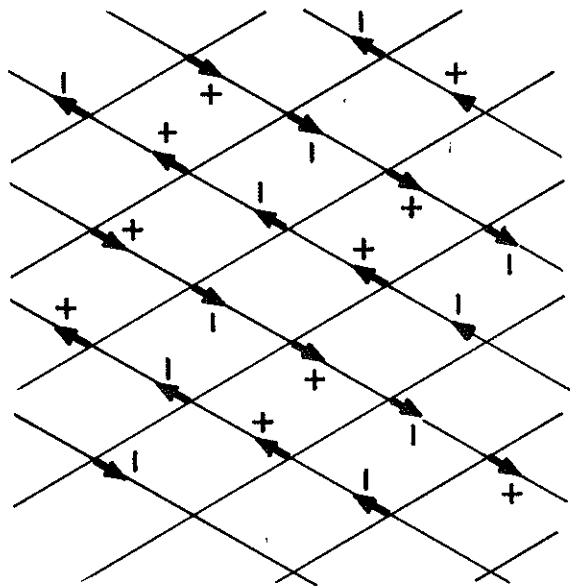


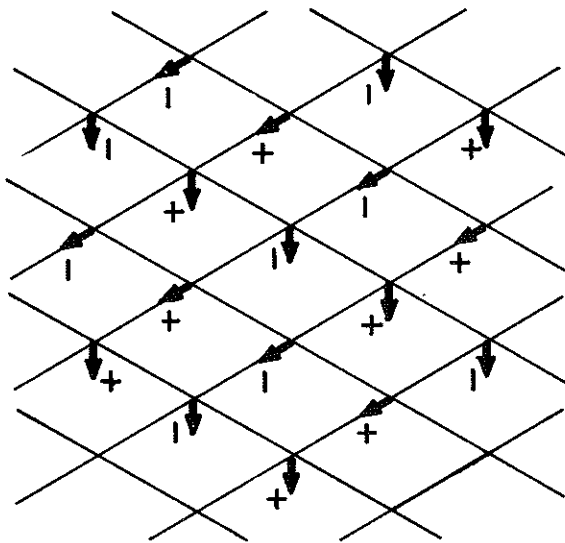
FIGURE 17 : En partant du losange ABCD, on fixe les configurations dans l'ordre des numéros. On peut fixer en réalité les configurations le long des lignes infinies parallèles à A 1 ; puis, ayant fixé un losange tel que 2, 5, 18, 19, on voit qu'il existe une périodicité dans une direction différente de celle de ces lignes.



$Z < 0$



$Z = 0$



$Z > 0$

FIGURE 18 : Structure M. La cote  $Z$  est ici mesurée le long de  $[111]$ .

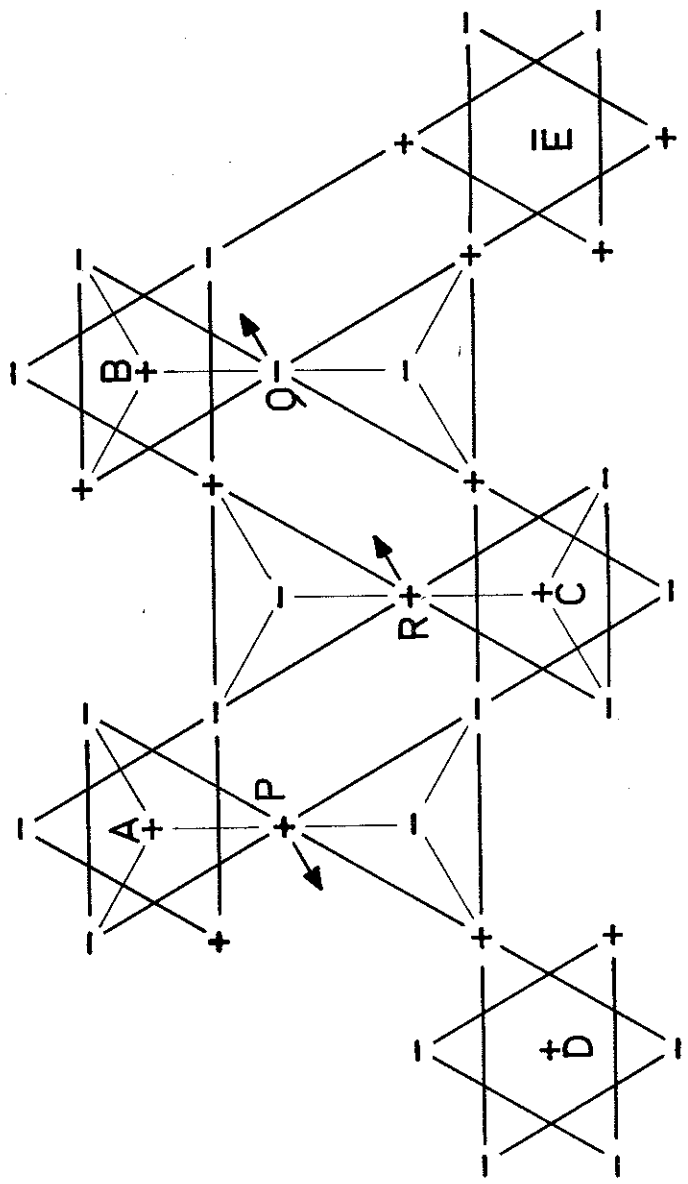
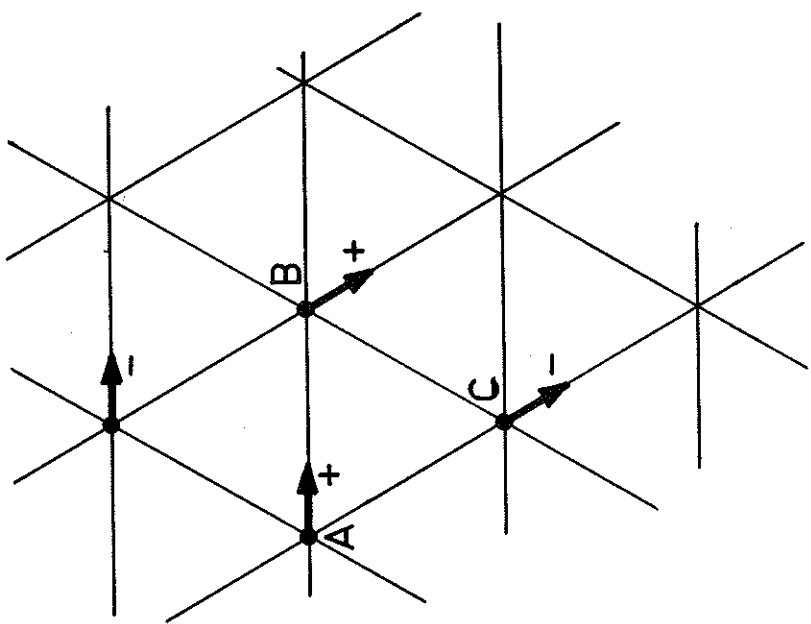
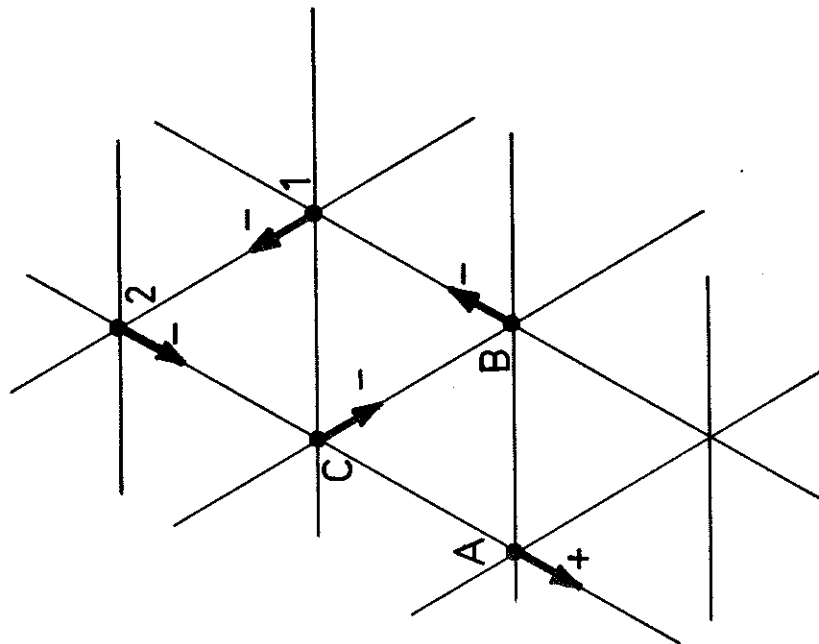


FIGURE 12



(b)



(a)

FIGURE 20

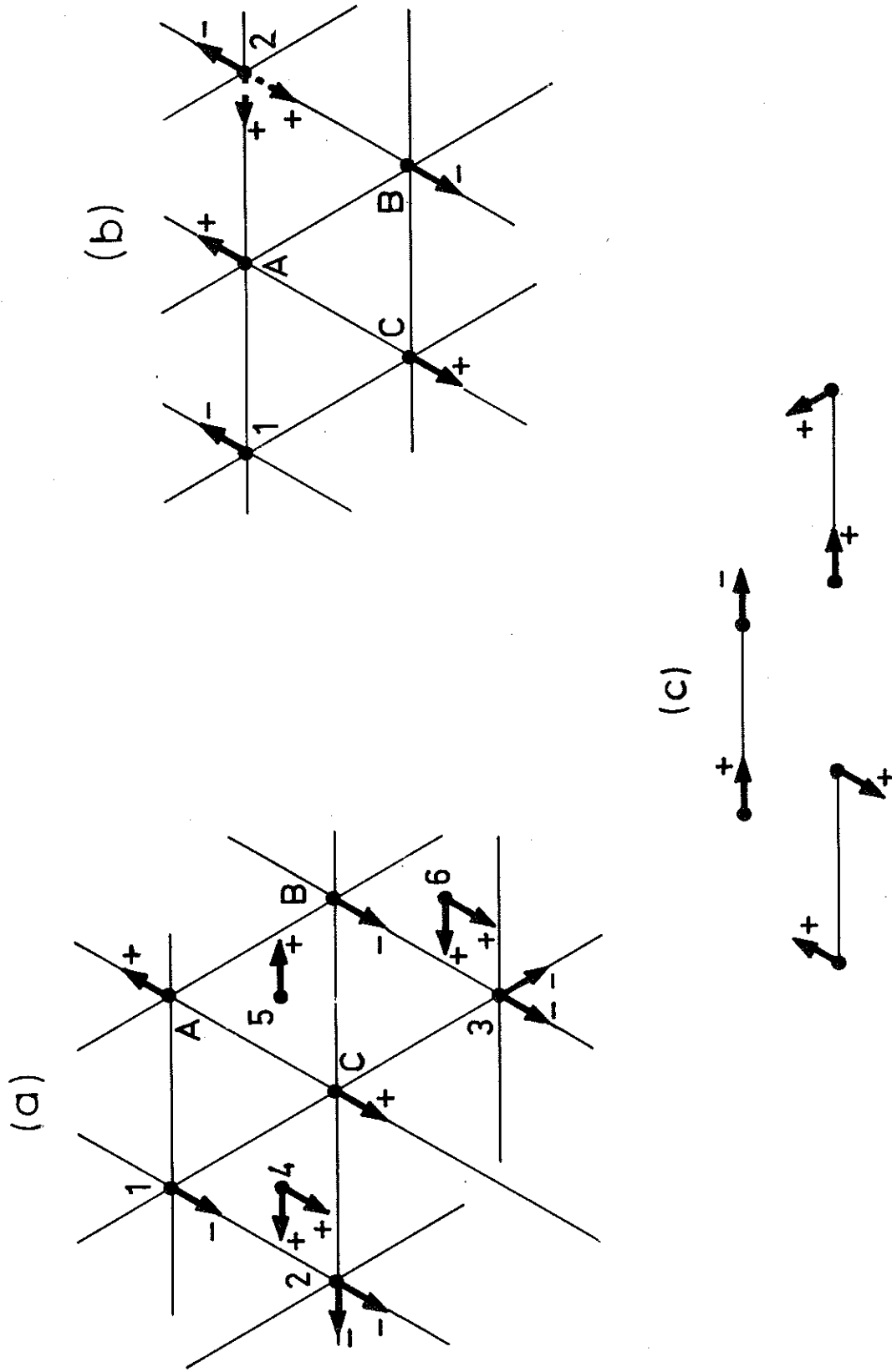


FIGURE 21 : Le triangle ABC étant donné, on a en 1 deux possibilités figurées en (a) et (b). En (c) on a représenté 3 configurations qui, conduisant à la structure M, doivent être écartées. Dans le cas (a) on aboutit, en 5 et 6, à une contradiction ; donc seul (b) doit être retenu.

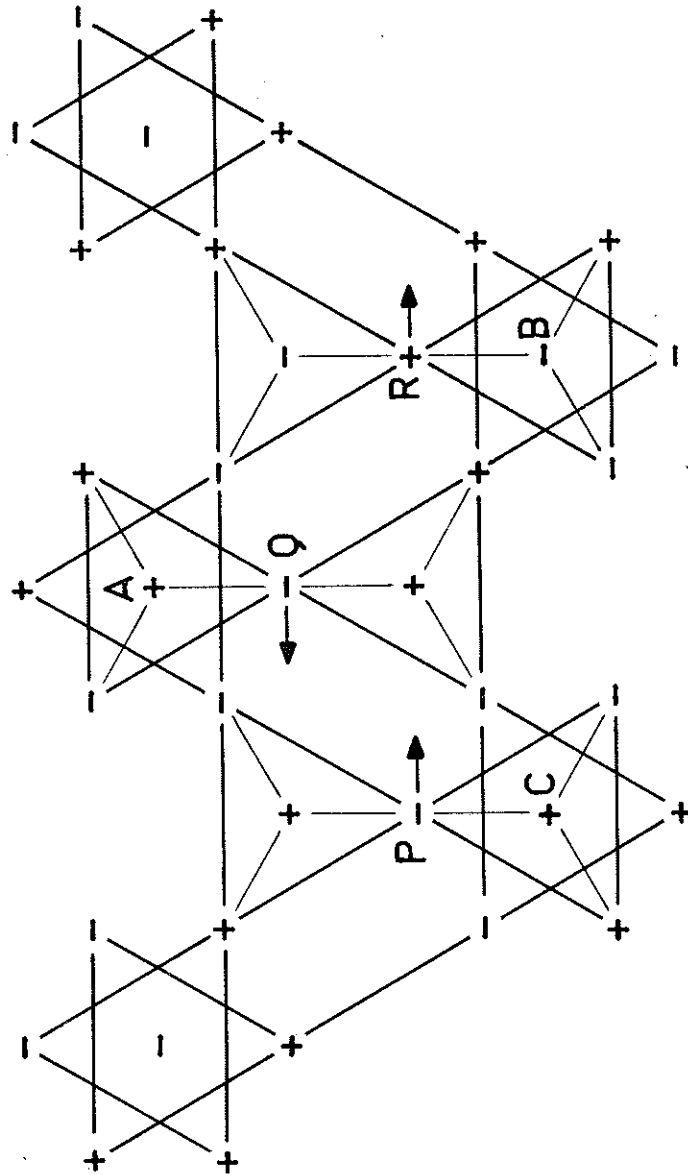


FIGURE 22

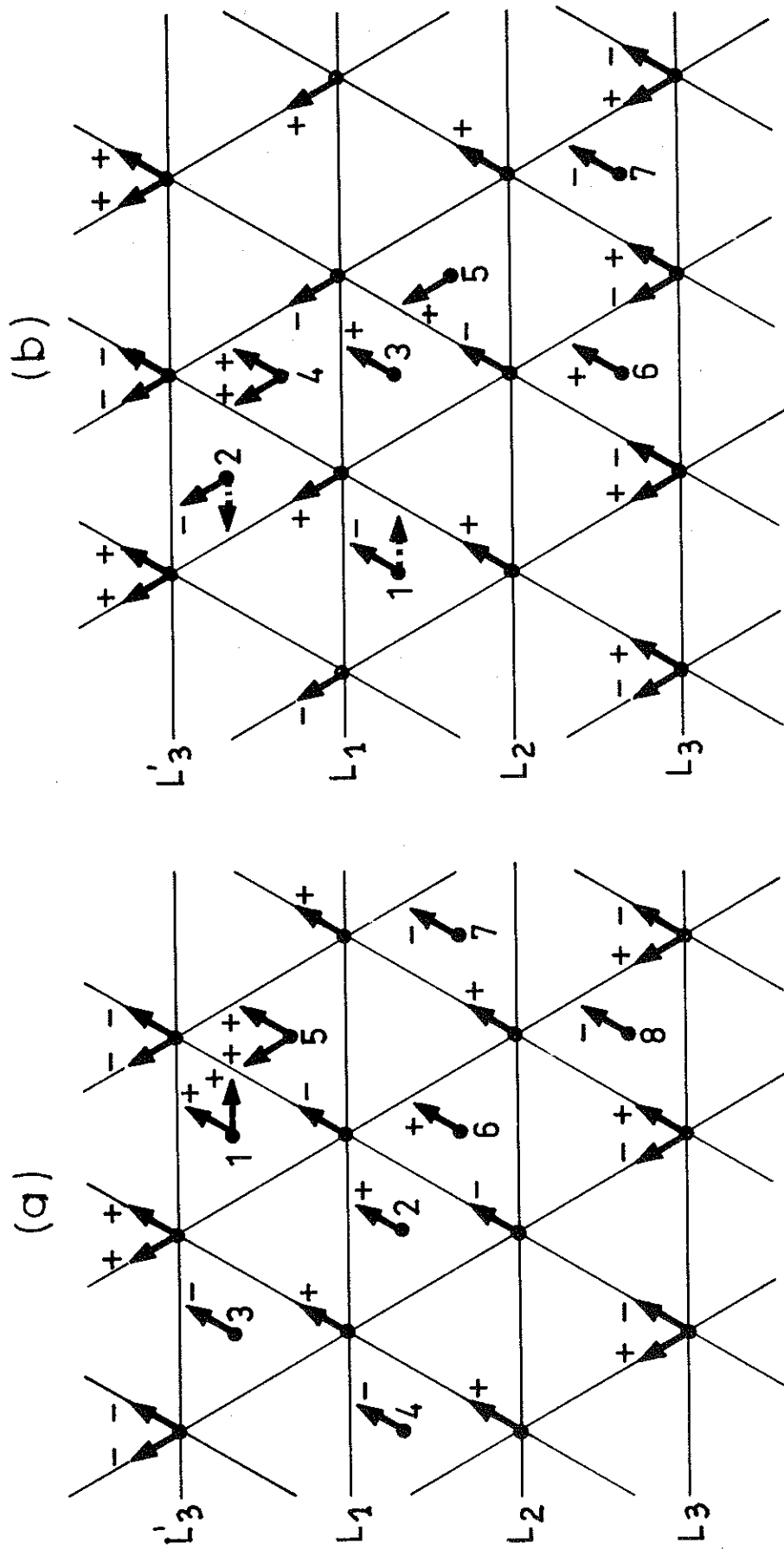


FIGURE 23 : Les 2 lignes  $L_1$  et  $L_2$  portent des diabolos parallèles (a) ou à  $60^\circ$  (b) ; il en résulte que sur  $L_2$  et  $L'_2$  les diabolos sont parallèles aux précédents ou à  $60^\circ$  ; les plans supérieurs ou inférieurs sont trouvés identiques au plan de base. En b les configurations en pointillé conduisent à la structure H.

et faisant  $0^\circ$  ou  $60^\circ$  avec les précédents ( $L_3$  et  $L_3'$  figure 23),

-- les plans (111) supérieurs et inférieurs se déduisent du précédent par une translation (fig. 23).

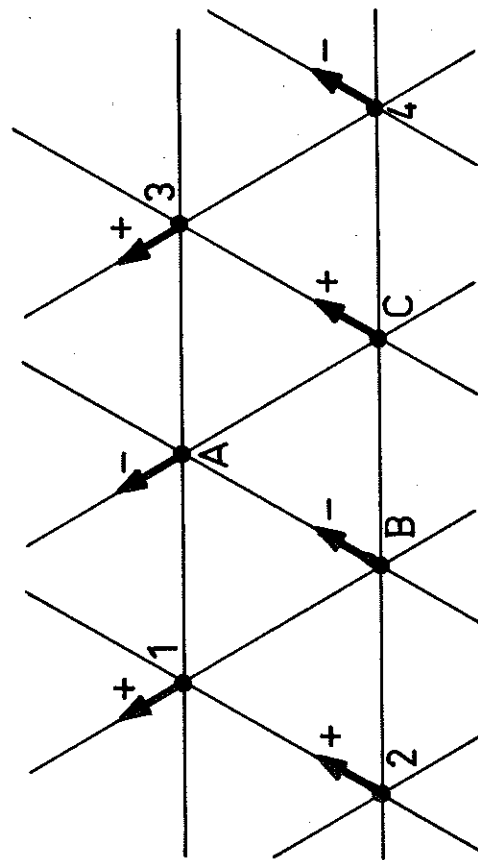
On construit ainsi toute la structure : elle est entièrement déterminée par la configuration d'un plan (111) ; s'il y a  $n$  lignes  $L$  le nombre de configurations est  $2^n$ , approximativement ; on peut encore dire que la structure est constituée par un empilement de  $n$  plans, avec le choix entre 2 possibilités pour chaque plan.

g) Si un triangle est de configuration 6 et si on écarte les cas conduisant à la structure M, alors il existe 2 lignes parallèles vérifiant les hypothèses du paragraphe f) (figure 24a).

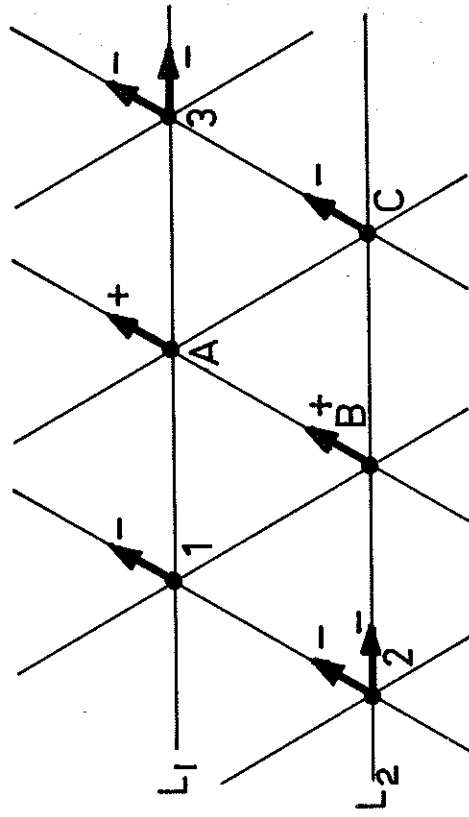
h) Si un triangle ABC (fig. 24b) est de configuration 7 (fig. 13), alors il existe 2 lignes parallèles vérifiant les hypothèses du paragraphe f) (la structure M est toujours écartée à priori). En 2 et en 3 (fig. 24b) on a 2 possibilités : elles donnent un triangle, soit de configuration 7, soit de configuration 6 ; dans le deuxième cas on est ramené au paragraphe g), dans le premier cas on peut réitérer ; si, à tous les stades, on choisit le premier cas, on construit 2 lignes  $L_1$  et  $L_2$  auxquelles s'applique le paragraphe f).

Ayant passé en revue les 7 types de triangles de la figure 13, on a démontré que les configurations possibles étaient soit celle de la structure M, soit celles trouvées au paragraphe f). Ces dernières sont constituées par un empilement de plans de diabolos ; ces plans sont parallèles à la direction (100) et pour chacun on a le choix entre deux possibilités. Décrite atome par atome, la structure est formée d'un empilement de domaines infinis dans la direction de plan (100) ; l'épaisseur de ces domaines est égale au côté  $a$  de la maille du spinelle. Nous avons représenté figure 11 les configurations de 2 domaines successifs.





(a)



(b)

FIGURE 24

## CHAPITRE III

CAS DE  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  ; APPROXIMATIONS HAUTE TEMPERATURE

Nous allons exposer deux méthodes d'approximation, une méthode simple et un développement en série. La première, qui est de même nature que celle de BETHE, est une extension de celle utilisée par ANDERSON (3) pour calculer l'entropie à température infinie ; elle fournit le terme d'ordre zéro du développement.

## A.- APPROXIMATION DE BETHE.

Le réseau B des spinelles peut être considéré comme un enchaînement de  $2N'$  tétraèdres de premiers voisins. Nous allons supposer que cet enchaînement ne comporte pas de cycle. On sait qu'un réseau, localement identique à un réseau donné, mais dépourvu de cycle, est appelé "réseau de Bethe" (25) car l'approximation du même nom y devient exacte (fig. 25). Sur cet enchaînement on peut distinguer les tétraèdres en pairs et impairs, de façon que tous les voisins d'un tétraèdre pair soient impairs et réciproquement (fig. 3).

Chaque tétraèdre peut avoir quatre configurations, selon la disposition de l'atome (-) qu'il contient\*. L'ensemble des tétraèdres impairs peut ainsi prendre  $4^{N'}$  configurations, et pour chacune, toute la structure est fixée ; mais pour certaines de ces configurations, les tétraèdres pairs ne contiennent pas tous un atome (-) et un seul ; ces configurations doivent être écartées. La fonction de partition peut s'écrire :

$$(5) \quad Z = \sum_{(\xi)} \prod_i z_i$$

où  $i$  désigne les tétraèdres pairs,  $z_i$  les facteurs de Boltzmann correspondants, et  $(\xi)$  les configurations de l'ensemble des tétraèdres impairs ; si le tétraèdre  $i$  contient plus ou moins d'un atome (-), on pose  $z_i = 0$ , sinon  $z_i = \exp(-\beta E_i)$ , où  $E_i$  est l'énergie

\* (-) désigne  $\text{Id}^+$  (cf. Chapitre I. § C.)

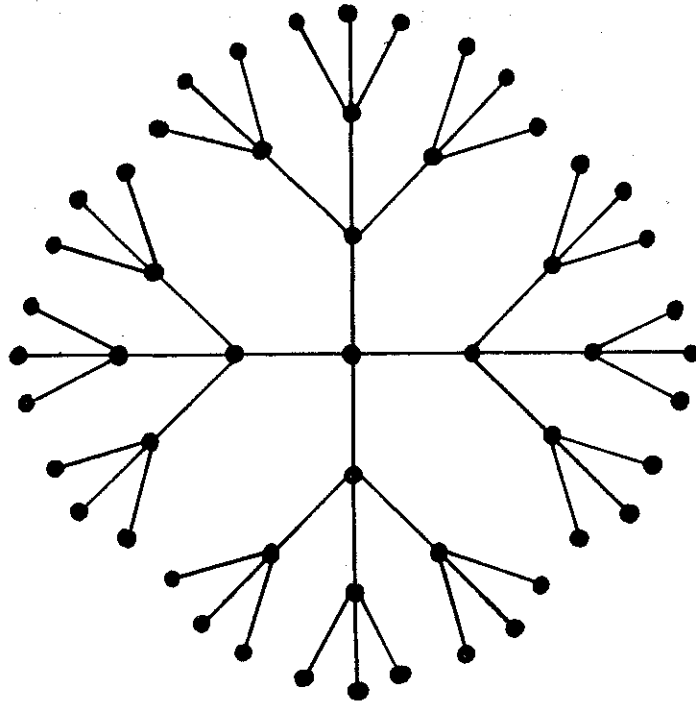


FIGURE 25 : Réseau de BETHE ; remarquer qu'il contient plus de sommets sur la surface qu'à l'intérieur ; d'où l'anomalie de la formule (10)

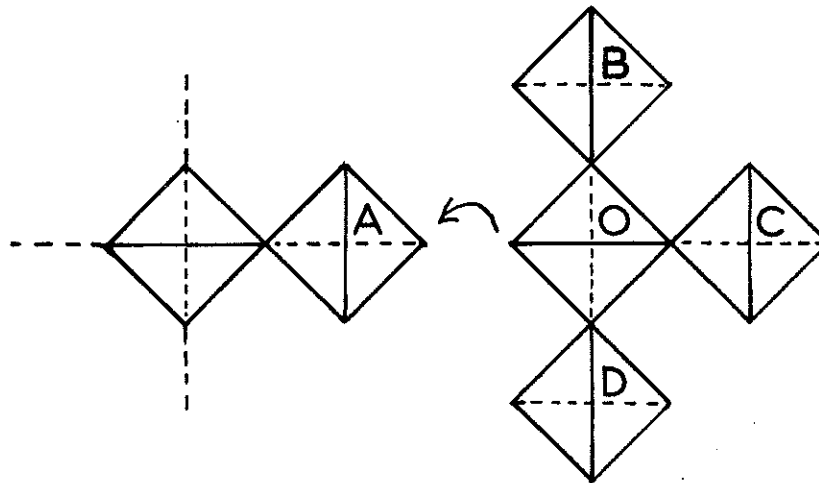


FIGURE 26 ; Construction du réseau par additions successives de quatre tétraèdres

d'interaction entre le tétraèdre pair  $i$  et ses quatre voisins impairs.

Nous allons montrer que cette fonction se décompose en facteurs, comme si les tétraèdres pairs étaient indépendants :

$$(6) \quad Z = 4^{N'} \langle z_i \rangle^{N'}$$

Le crochet désigne la moyenne faite sur les  $4^4$  configurations des tétraèdres impairs entourant un tétraèdre pair.

Le réseau de Bethe peut être construit par additions successives, à un réseau fini et borné par des tétraèdres impairs, d'éléments formés d'un tétraèdre pair  $O$  et de trois tétraèdres impairs  $B, C, D$  (fig.26) ; le raccordement s'effectue par le tétraèdre impair  $A$ . Soient  $\xi_A, \xi_B, \xi_C, \xi_D$  les configurations des différents tétraèdres impairs,  $Z_{N'}$ , la fonction de partition pour le réseau à  $N'$  tétraèdres pairs,  $Z_{N'}(\xi_A)$  la même fonction calculée pour  $\xi_A$  fixée :

$$(7) \quad Z_{N'} = \sum_{\xi_A} Z_{N'}(\xi_A)$$

Nous avons :

$$(8) \quad Z_{N'+1} = \sum_{\xi_A \xi_B \xi_C \xi_D} Z_{N'}(\xi_A) z_0(\xi_A, \xi_B, \xi_C, \xi_D)$$

Cherchons comment  $z_0$  dépend de  $\xi_A$ .

La configuration  $\xi_A$  étant fixée, les tétraèdres  $A$  et  $O$  peuvent avoir un atome (-) en commun : dans ce cas il y a  $3^3$  configurations de  $B, C, D$  qui n'annulent pas  $z_0$  ; si au contraire les tétraèdres  $A$  et  $O$  ont un atome (+) en commun, il y a  $3 \times 3^2$  configurations de  $B, C, D$  qui n'annulent pas  $z_0$ . Ces deux nombres de configurations sont égaux ; vérifions de plus qu'il existe entre ces deux ensembles de 27 configurations, associés à deux configurations  $\xi_A$  déterminées, une correspondance biunivoque, dans laquelle les configurations homologues sont superposables. Pour cela, partant d'une configuration de  $A, B, C, D$  où un atome (-) se trouve entre  $O$  et  $A$ , on la transforme par rotation de façon que la configuration de  $A$  devienne la deuxième

configuration  $\xi_A$  fixée (avec un atome (+) entre 0 et A) ; cette rotation (fig. 27) conserve  $z_0$  et elle est choisie de façon à amener l'atome (-) de B (dans la première configuration) sur celui de A (dans la deuxième configuration) : ceci définit une rotation unique et on peut vérifier qu'à deux configurations initiales distinctes, correspondent deux configurations finales distinctes.

Donc la distribution des valeurs de  $z_0$  est indépendante de  $\xi_A$ .  
 Dans la formule (8), on peut séparer les facteurs  $Z_{N'}$ , et  $z_0$  :

$$(9) \quad Z_{N'+1} = \left( \sum_{\xi_A} Z_{N'}(\xi_A) \right) \left( \sum_{\xi_B \xi_C \xi_D} z_0(\xi_A, \xi_B, \xi_C, \xi_D) \right) \\ = 4^3 Z_{N'} \langle z_0 \rangle$$

Par récurrence, on obtient :

$$(10) \quad Z_{N'} = 4^{3N'+1} \langle z_0 \rangle^{N'}$$

Mais le réseau de Bethe que nous avons défini ici pour les besoins de la démonstration contient  $3N'+1$  tétraèdres impairs pour  $N'$  tétraèdres pairs. Nous admettrons que pour un réseau contenant des tétraèdres pairs et impairs en nombres égaux à  $N'$ , et supposé sans cycles, il suffit de remplacer dans la formule (10) le nombre de configurations par  $4^{N'}$  :

$$Z = 4^{N'} \langle z_0 \rangle^{N'}$$

C'est la formule (6) annoncée plus haut.

La moyenne de  $z_0$  s'établit facilement (fig. 28)

$$\langle z_0 \rangle = \frac{(2+z)^3}{64} \quad \text{avec } z = \exp(-\beta V_2)$$

Finalement

$$(11) \quad Z = \left( \frac{(2+z)^3}{16} \right)^{N'}$$

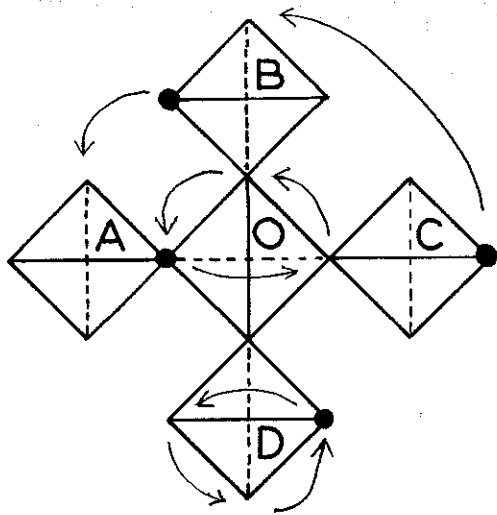
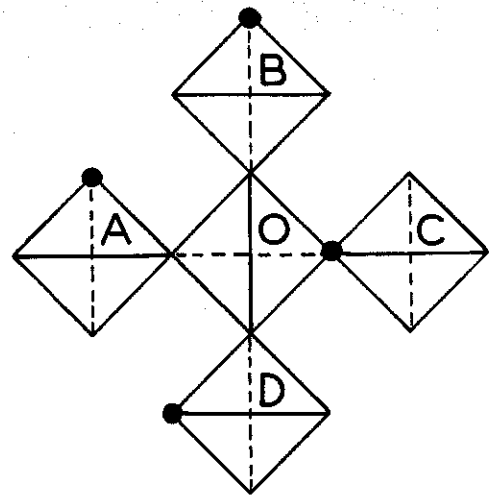


FIGURE 27 :  $\xi_A$  est telle qu'un atome (-) soit entre O et A.



$\xi_A$  est telle qu'un atome (+) soit entre O et A.

La rotation représentée amène une figure sur l'autre.

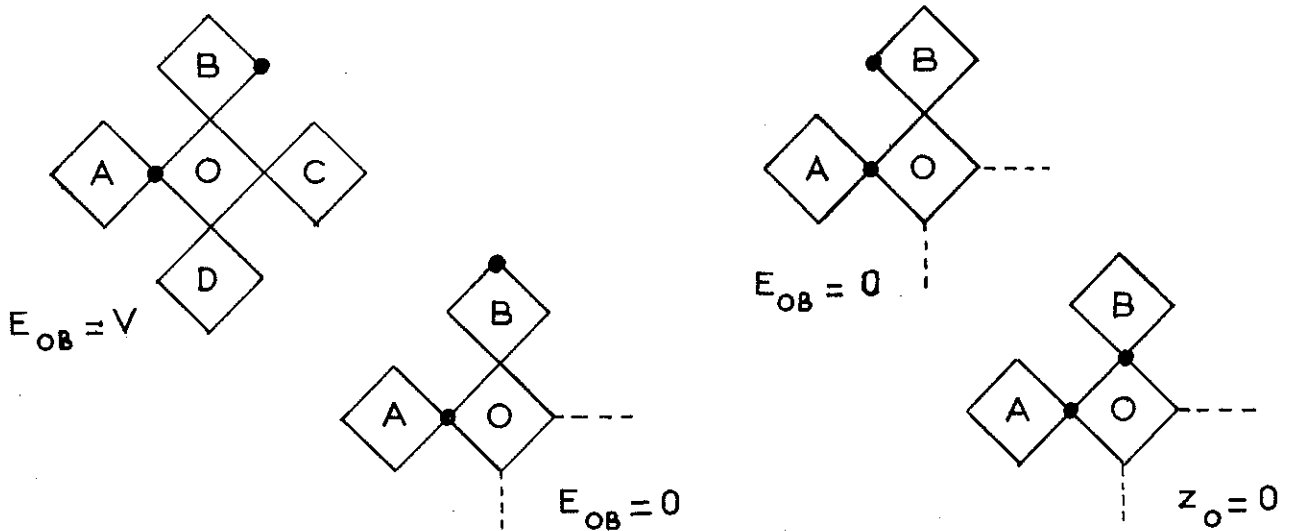


FIGURE 28 : On calcule la somme de  $z_O$  sur les configurations ayant un atome (-) fixé entre A et O ( $\frac{1}{4}$  de la somme sur toutes les configurations) ; l'énergie d'interaction  $E_{OB}$  ne dépend pas des configurations de C et D, d'où  $\sum z_O = (z+2)^3$

## B.- SERIE HAUTE TEMPERATURE

---

### 1°) Principe du calcul

La technique d'obtention d'une série, présentée ici, dérive de celle utilisée pour le modèle d'Ising<sup>(26)</sup>; nous utilisons un formalisme que NAGLE<sup>(27)</sup> a déjà appliqué au calcul de l'entropie de la glace.

Le réseau que nous allons considérer est, non pas le réseau B, mais celui formé par les centres des tétraèdres de premiers voisins; c'est un réseau diamant. La première différence avec le modèle d'Ising est que chaque sommet peut prendre quatre configurations, correspondant aux quatre positions de l'atome (-) sur le tétraèdre, au lieu des deux configurations  $\pm 1$ ; s'il y a  $2N'$  tétraèdres, l'ensemble a  $4^{2N'}$  configurations possibles. La deuxième différence est l'interdiction d'un grand nombre de ces configurations; seules sont autorisées celles pour lesquelles les positions de l'atome (-) dans deux tétraèdres voisins sont compatibles (fig. 29).

Nous posons :

$$\begin{aligned} \xi_i &= \text{la configuration du tétraèdre } i \\ (\xi) &= \text{la configuration de l'ensemble des tétraèdres} \\ \mu(\xi_i, \xi_j) &= 1 \text{ si les tétraèdres voisins } i \text{ et } j \text{ sont dans des} \\ &\quad \text{configurations compatibles, } 0 \text{ dans le cas contraire} \\ \lambda(\xi_k, \xi_l) &= \exp(-\beta E(\xi_k, \xi_l)) \\ E(\xi_k, \xi_l) &= \text{l'énergie d'interaction de deux tétraèdres voisins} \\ &\quad k \text{ et } l. \end{aligned}$$

Nous faisons  $\lambda = 1$  lorsque l'énergie d'interaction n'est pas définie (configurations incompatibles ou bien tétraèdres ayant un atome (-) en commun).

Pour une configuration de l'ensemble des tétraèdres,  $\prod \mu(\xi_i, \xi_j) = 1$  ou 0 selon que la configuration est autorisée ou non, et  $\prod \lambda(\xi_k^{ij}, \xi_l)$  est le facteur de Boltzmann si elle est autorisée.  $k l$

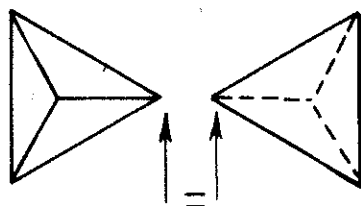


FIGURE 29 : Parmi les configurations de deux tétraèdres voisins, seules sont autorisées celles pour lesquelles l'atome central est le même.

a	g		h	a'
1	-1		0	1
$\frac{1}{4}$	3		0	1
$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}$		2 -1	$\frac{1}{(1-w)}$

FIGURE 30 : Valeurs de g et h pour les différentes configurations d'une paire de tétraèdres ; le gros point représente l'atome (-). Lorsqu'un tétraèdre est fixe, la somme de g sur les configurations de l'autre est  $3 - 1 - 1 - 1$  ou  $-1 + 1/3 + 1/3 + 1/3$ , toujours nulle, de même pour h.



La fonction de partition s'écrit donc

$$(12) \quad Z = \sum_{(\xi)} \prod_{ij} \mu(\xi_i, \xi_j) \prod_{kl} \lambda(\xi_k, \xi_l)$$

Si on supprime les facteurs  $\lambda$ , on retrouve une expression analogue à celle utilisée par NAGLE (27) pour l'entropie de la glace.

Pour développer en série la fonction  $Z$ , il faut mettre  $\lambda$  et  $\mu$  sous la forme

$$(13) \quad \begin{aligned} \mu(\xi_i, \xi_j) &= a(\xi_i, \xi_j) (1 + g(\xi_i, \xi_j)) \\ \lambda(\xi_k, \xi_l) &= a'(\xi_k, \xi_l) (1 + h(\xi_k, \xi_l) w(\beta)) \end{aligned}$$

Nous choisissons les coefficients  $a$  et  $a'$  tels que  $\prod_{ij} a(\xi_i, \xi_j)$  et  $\prod_{kl} a'(\xi_k, \xi_l)$  soient indépendants de la configuration ; en fait il suffit que ceci soit vrai pour les configurations qui n'annulent pas  $\prod(1+g)$  (formules 16). Les valeurs de  $a$ ,  $g$ ,  $a'$ ,  $h$ , sont indiquées figure 30 ; elles ont été choisies de façon à vérifier cette dernière condition ainsi que la suivante (14)

$$(14) \quad \sum_{\xi_i} g(\xi_i, \xi_j) = \sum_{\xi_i} h(\xi_i, \xi_j) = 0 \quad \forall \xi_j$$

L'intérêt de cette propriété apparaîtra plus loin (formule 17)  $w$  est alors déterminé par (13)

$$(15) \quad w = \frac{z-1}{z+2} \quad \text{ou} \quad z = \frac{2w+1}{1-w} \quad \text{avec} \quad z = \exp(-\beta V_2)$$

En se souvenant que, dans les configurations autorisées, le nombre de paires  $ij$  ou  $kl$  centrées sur un atome (-) est  $N'$  et sur un atome (+),  $3N'$ , on peut vérifier que

$$(16) \quad \begin{aligned} \prod_{ij} \mu(\xi_i, \xi_j) &= \left(\frac{1}{4}\right)^{N'} \left(\frac{3}{4}\right)^{3N'} \prod_{ij} (1 + g(\xi_i, \xi_j)) \\ \prod_{ij} \mu(\xi_i, \xi_j) \prod_{kl} \lambda(\xi_k, \xi_l) &= \prod_{ij} \mu(\xi_i, \xi_j) \left(\frac{1}{1-w}\right)^{3N'} \prod_{kl} (1 + wh(\xi_k, \xi_l)) \end{aligned}$$

Remarquons que les coefficients provenant des facteurs  $\prod_{ij} a(\xi_i, \xi_j)$  et  $\prod_{kl} a'(\xi_k, \xi_l)$  n'ont une forme simple que parce que  $(1+g)$  s'annule

pour certaines configurations ; en particulier, on n'a pas le droit de simplifier la deuxième formule par  $\prod_{i,j} \mu$ .

Soient  $A_1$  et  $A_2$  des graphes d'arêtes  $(ij)$  et  $(kl)$  respectivement, tracées entre premiers voisins du réseau diamant ; ces graphes permettent de développer les produits (12) et (16)

$$(17) Z = \left(\frac{1}{4}\right)^{4N'} \left(\frac{3}{1-w}\right)^{3N'} \sum_{(\xi)} \left\{ 1 + \sum_{A_1 A_2 (i,j) \in A_1} \prod_{g(\xi_i, \xi_j)} \prod_{(k,l) \in A_2} wh(\xi_k, \xi_l) \right\}$$

Lorsqu'une arête  $(i,j)$  fait partie simultanément de  $A_1$  et de  $A_2$ , le facteur correspondant est  $g(\xi_i, \xi_j)h(\xi_i, \xi_j)$ , qui vaut toujours  $\frac{1}{3}h(\xi_i, \xi_j)$  puisque  $h=0$  si  $g \neq \frac{1}{3}$ . Nous pouvons alors regrouper tous les termes  $(A_1, A_2)$  correspondant à un même ensemble d'arêtes  $A = A_1 \cup A_2$  ; chaque arête  $(ij)$  apporte un facteur  $\left\{ g(\xi_i, \xi_j) + wh(\xi_i, \xi_j) + \frac{w}{3} h(\xi_i, \xi_j) \right\}$ , puisqu'elle est élément de  $A_1$ , ou  $A_2$ , ou des deux ensemble ; de plus nous intervertissons les sommations sur  $(\xi)$  et sur  $A$

$$(18) Z = \left(\frac{1}{4}\right)^{4N'} \left(\frac{3}{1-w}\right)^{3N'} \left( 4^{2N'} + \sum_{A(\xi)} \prod_{(ij) \in A} \left( g(\xi_i, \xi_j) + \frac{4}{3} wh(\xi_i, \xi_j) \right) \right)$$

La formule (14) permet de montrer que si un graphe a un sommet où n'aboutit qu'une seule arête (arête pendante), alors le terme correspondant est nul. Nous pourrions donc nous limiter aux graphes sans arête pendante.

Pour expliciter la somme sur  $(\xi)$  ( $4^{2N'}$  possibilités) dans la formule (18) nous décomposons le graphe  $A$  : formé de  $n(A)$  arêtes et  $q(A)$  sommets, il se décompose en des chaînes  $C$  connectées en des noeuds  $v$  (fig. 31) ; chaque noeud est commun à 2, 3, ou quatre chaînes. Dans les formules suivantes, nous désignons (fig. 32) par  $S_C$  l'ensemble des sommets d'une chaîne  $C$ , par  $S'_C$  le même ensemble moins les sommets terminaux  $U_C$  et  $V_C$ , par  $(\xi_{v_A})$  les configurations de l'ensemble des noeuds du graphe  $A$  ; ces noeuds sont aussi les sommets terminaux  $U_C$  et  $V_C$  des chaînes  $C$  de  $A$ .

Alors la formule 18 s'écrit

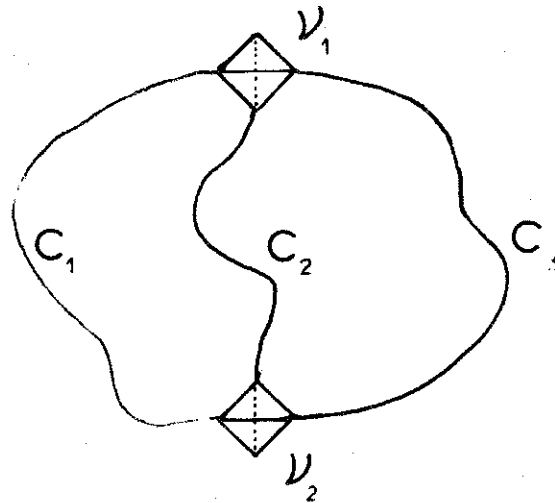


FIGURE 31

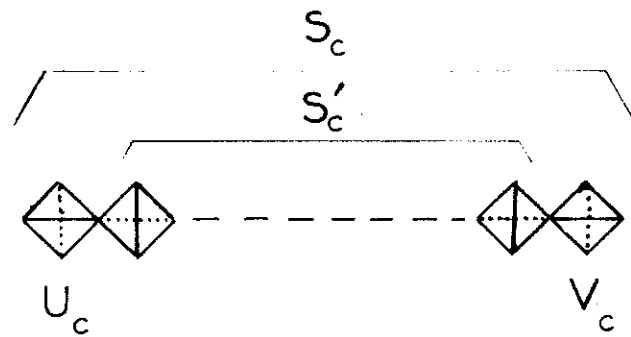


FIGURE 32 :

Dénomination des sommets d'une chaîne  $C$ .

$$(19) \quad Z = \left(\frac{1}{4}\right)^{4N'} \left(\frac{3}{1-w}\right)^{3N'} \left\{ 4^{2N'} + \sum_A \left[ 4^{2N'-q(A)} \sum_{(\varepsilon_{V_c})} \left(\frac{4}{3}\right)^{n(A)} \prod_{(\text{CEA})} \chi_c(\varepsilon_{U_c}, \varepsilon_{V_c}, w) \right]^A \right\}$$

où

$$\chi_c(\varepsilon_{U_c}, \varepsilon_{V_c}, w) = \sum_{\substack{\varepsilon_k, \varepsilon_1, \dots \\ (k, 1, \dots, \varepsilon'_c)}} \prod_{i, j \in S_c} \left( \frac{3}{4} g(\varepsilon_i, \varepsilon_j) + w h(\varepsilon_i, \varepsilon_j) \right)$$

$(\chi_c)$  est une matrice attachée à la chaîne C, dont les indices de ligne et de colonne désignent les configurations des sommets terminaux de la chaîne ; les éléments de cette matrice sont des polynômes en w. Nous montrons dans l'appendice III, 1 que cette matrice est donnée par un produit

$$(20) \quad (\chi_c) = \prod_{i, j \in S_c} \left( \frac{3}{4} (G) + w (H_{ij}) \right)$$

(G) est une matrice unique, ne dépendant pas de ij, alors que  $(H_{ij})$  dépend de la forme de la chaîne de part et d'autre de i et j. Finalement Z peut s'écrire

$$(21) \quad Z = \left(\frac{27}{16}\right)^{N'} \left(\frac{1}{1-w}\right)^{3N'} \left\{ 1 + \sum_A \left[ \left(\frac{1}{3}\right)^{n(A)} 4^{n(A)-q(A)} \sum_{(\varepsilon_{V_c})} \prod_{(\text{CEA})} \chi_c(\varepsilon_{U_c}, \varepsilon_{V_c}, w) \right]^A \right\}$$

On remarquera que le terme d'ordre zéro est bien celui donné par l'approximation de Bethe, tel que l'exprime la formule (11).

Chaque terme de la somme sur les graphes est un polynôme en w. Le résultat final est une série entière en w dont chaque coefficient est une série numérique.

## 2°) Classement des termes et résultats

La façon dont on regroupe les graphes pour obtenir une suite d'approximations est arbitraire. Pour ceux des graphes qui sont des cycles élémentaires, nous les regroupons par longueurs égales ; tous les cycles ont un nombre pair d'arêtes, nombre supérieur ou égal à 6, et d'après la formule (21) ils apportent les facteurs  $\frac{1}{3^6}$ ,  $\frac{1}{3^8}$ , etc. ;

les termes correspondants seront appelés termes d'ordre 6,8, etc..  
 Pour les graphes A qui ne sont pas des cycles élémentaires, appelons  $q_3(A)$  et  $q_4(A)$ , les nombres de noeuds recevant respectivement 3 et 4 chaînes ;  $q_3$  est toujours pair ; nous convenons que le graphe A sera classé avec les cycles dont l'ordre est le nombre pair égal ou immédiatement inférieur à

$$n(A) - \frac{q_3(A)}{2} - q_4(A)$$

Nous avons calculé les termes d'ordre 6, 8 et 10.

Les graphes utilisés et le schéma du programme effectuant le calcul sur ordinateur pour des graphes de structure quelconque, sont décrits dans l'Appendice III,3 ; la notation nécessaire pour une représentation des graphes, est exposée dans l'Appendice III, 2. Le résultat final est représenté par le tableau III, dans lequel le total de chaque ligne est le coefficient d'un monôme en  $w^n$  ; tous les coefficients ont été multipliés par  $3^6$ , reporté en dénominateur du monôme. Nous avons fait  $N' = 1$ , ce qui revient à écrire le développement de  $Z^{1/N'} \binom{28}{\quad}$ .

Dans chaque colonne on trouve quelques termes faibles, inférieurs à 100, suivis de termes forts, supérieurs à 1000 ; en spéculant sur l'augmentation du nombre de termes faibles dans la colonne d'ordre 12 par rapport à la colonne d'ordre 10, nous admettons que les coefficients du développement sont corrects jusqu'à  $w^4$  inclus.

TABLEAU III  
 DEVELOPPEMENT DE  $Z^{\frac{1}{N}}$

ORDRE	6	8	10	TOTAL
nombre de gra- phes diffé- monôme rents	1	2	8	11
$\frac{1}{729}$	4	0,074074	0,99862	5,07270
$\frac{w}{729}$	-96	2,370370	-14,35390	-107,98354
$\frac{w^2}{729}$	96	-64	-14,09053	17,90946
$\frac{w^3}{729}$	3520	-14,222222	-32,43895	3473,3388
$\frac{w^4}{729}$	2400	1208,888888	4184,0988	7792,9877
$\frac{w^5}{729}$	2208	13379,00	20787,753	36371,753

On peut donc écrire :

$$(22) \quad Z_{HT}^{1/N'} = \frac{27}{16} \frac{1}{(1-w)^3} (1 + 0,00695884 - 0,14812 w + 0,02456732 w^2 + 4,76455 w^3 + 10,6899 w^4)$$

Le développement de  $\text{Log } Z_{HT}$  s'obtient grâce à la formule :

$$(23) \quad \text{Log} (1 + a_0 + a_1 w + a_2 w^2 + a_3 w^3 + a_4 w^4) \\ = \text{Log} (1 + a_0) + \frac{a_1}{1 + a_0} w + \left( \frac{a_2}{1 + a_0} - \frac{a_1^2}{(1 + a_0)^2} \right) w^2 \\ + \left( \frac{a_3}{1 + a_0} - \frac{a_1 a_2}{(1 + a_0)^2} + \frac{a_1^3}{3(1 + a_0)^3} \right) w^3 \\ + \left( \frac{a_4}{1 + a_0} - \frac{a_1 a_3}{(1 + a_0)^2} - \frac{a_2^2}{2(1 + a_0)^2} + \frac{a_1^2 a_2}{(1 + a_0)^3} - \frac{a_4}{4(1 + a_0)^4} \right) w^4$$

D'où

$$(24) \quad \frac{1}{N'} \text{Log } Z_{HT} = 3 \text{Log} 3 - 4 \text{Log} 2 - 3 \text{Log}(1-w) \\ + 0,00693474 - 0,147096 w + 0,0135787 w^2 \\ + 4,73415 w^3 + 11,3122 w^4$$

L'énergie et la chaleur spécifique s'obtiennent par dérivation

$$E = - \frac{d \text{Log} Z}{d \beta}$$

$$(25) \quad \frac{E}{N' V_2} = (1+2w) - 0,049033 - 0,03998 w + 4,84124 w^2 + 19,799 w^3$$

$$C_v = \frac{dE}{dT} = - \beta^2 \frac{dE}{d\beta}$$

$$(26) \quad C_v = \frac{1}{3}(1-w)(1+2w) \left( \frac{v_2}{kT} \right)^2 \left( 2 - 0,03998 + 9,68248 w + 59,397 w^2 \right)$$

Il serait souhaitable de pouvoir déterminer par extrapolation le rayon de convergence de ces séries ; nous admettrons que ce rayon est relié par la formule (15) à la température limite de stabilité, ou de métastabilité, de la phase désordonnée\* ; nous appellerons cette température, "température critique de haute température",  $T_{\text{CHT}}$ . Une telle extrapolation n'est malheureusement pas possible à partir de cinq termes seulement, car ils ne constituent pas une suite très régulière. On peut cependant évaluer un ordre de grandeur. Ecrivons le développement de  $\text{Log } Z$

$$\frac{1}{N} \text{Log } Z = \sum_n l_n w^n$$

La suite des  $l_n$  contient alternativement un terme fort et un terme faible ; on calcule donc le rapport  $\frac{l_{n+2}}{l_n}$ , qui est de l'ordre de 36, à condition de faire abstraction du terme "accidentel"  $l_2$  (on calcule  $\frac{l_4}{l_0}$ ). Le rayon de convergence serait donc

$$|w_c| \sim \frac{1}{6}$$

La valeur correspondante de  $kT_{\text{CHT}} / v_2$  (température réduite), calculée grâce aux relations (15), est de l'ordre de 2,1 ; cette température réduite est comprise entre 1,8 et 2,5 si le rayon de convergence est compris entre 1/5 et 1/7. Ces valeurs, physiquement raisonnables, ne sont pas très différentes de celles auxquelles nous conduiront les approximations basse température.

---

\* Cette hypothèse peut sembler trop optimiste : lorsque la série est alternée (c'est le cas ici puisque  $w < 0$ ), elle peut diverger à des températures supérieures au point critique ; toutefois, les termes positifs sont ici très différents des termes négatifs, ce qui réduit les chances d'apparition de ce phénomène.



### C.- CONCLUSIONS

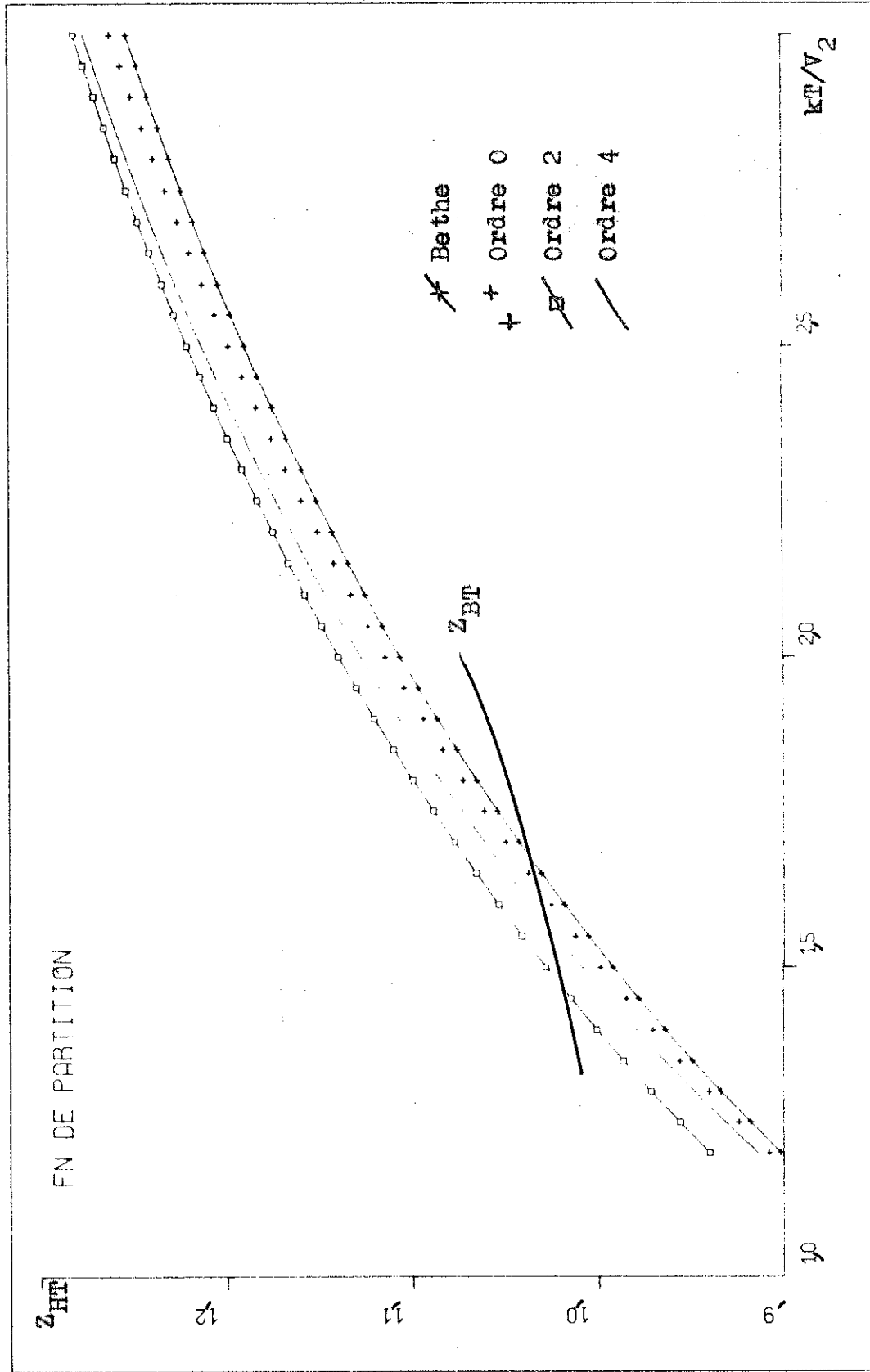
---

Pour des valeurs de la température réduite de l'ordre de 2, ou inférieures, les résultats obtenus par le développement en série sont très imprécis. Ces résultats permettent toutefois d'évaluer le degré de validité de l'approximation de Bethe ; celle-ci fournit une valeur de  $\frac{1}{N}$ ,  $\log Z$  vraisemblablement correcte à quelques pour cent près lorsque la température réduite dépasse 2,5. D'autre part, à température infinie,  $w = 0$  ; d'après la formule (22),  $Z$ , qui représente alors le nombre de configurations, diffère de moins de 1/100 de la valeur calculée par l'approximation de Bethe ; cette dernière valeur est aussi celle trouvée par ANDERSON (3).

Enfin, il est utile de connaître le signe des erreurs commises ;  $w$  est négatif et, comme les signes des coefficients  $l_n$  du développement (24) semblent tous positifs, à l'exception de  $l_1$ , la série est alternée ; mais les termes impairs étant sensiblement plus forts que les termes pairs, le développement limité conduit à une valeur de  $Z$ , sans doute trop grande.

Ces résultats seront utilisés dans la discussion exposée au chapitre suivant.

Les courbes 32bis montrent la suite des approximations sur  $Z$  .



**F I G U R E 32 bis** : Fonction de partition aux différents ordres du développement haute température . On a également figuré la meilleure approximation obtenue à basse température .

## APPENDICE III - 1

Soient S et T deux tétraèdres voisins d'une chaîne, ayant le site 0 en commun ; S et T sont deux "sommets" du graphe constitué par la chaîne, et 0 une "arête" (fig. 33). Supposons établie, pour chaque tétraèdre, une numérotation des sites, de 1 à 4 ; elle constitue une numérotation des configurations, puisque le site occupé par l'atome (-) caractérise une configuration du tétraèdre. Cette numérotation définit une écriture matricielle, (G) et (H), des quantités g et h ; ainsi, pour l'arête 0, les indices de ligne et de colonne sont égaux aux numéros des configurations  $\xi_S$  et  $\xi_T$  respectivement

$$(G_0) = (g(\xi_S, \xi_T)) \quad , \quad (H_0) = (h(\xi_S, \xi_T))$$

Pour la chaîne complète, de sommets terminaux U et V, la quantité  $\chi(\xi_U, \xi_V, w)$  est un élément du produit matriciel suivant, dont les facteurs correspondent à toutes les arêtes de la chaîne, prises dans l'ordre

$$(\chi(\xi_U, \xi_V, w)) = \Pi \left( \sum_{\xi} (G) + v(H) \right)$$

Il faut définir la numérotation des sommets, de façon à pouvoir commodément attribuer des valeurs à (G) et (H) pour les différentes arêtes. La chaîne étant orientée, nous donnons les numéros suivants :

1, au site par lequel on quitte le tétraèdre (0 pour S, fig. 33); en fin de chaîne le choix est arbitraire ;

2, au site par lequel on arrive sur le tétraèdre (0 pour T, figure 33) ; en début de chaîne le choix est arbitraire ;

3 et 4, aux deux autres ; on impose que sur deux tétraèdres successifs, deux sites libres (c'est à dire autres que 1 ou 2), alignés

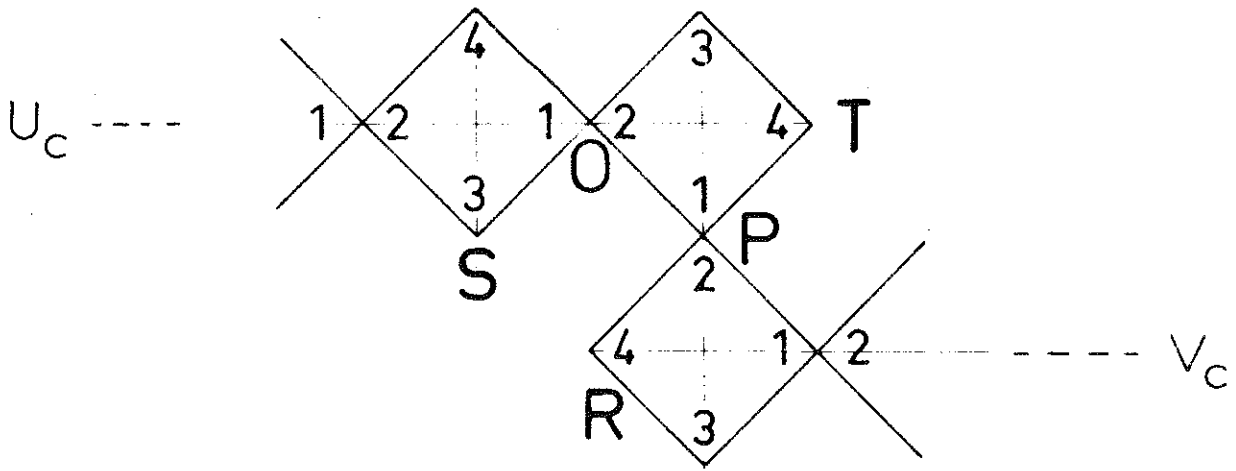


FIGURE 33 : Numérotation des sites sur un enchainement de tétraèdres  $S(1234)$ ,  $T(1234)$ ,  $R(1234)$ , ..., connectés par les sites  $0, P, \dots$ ,

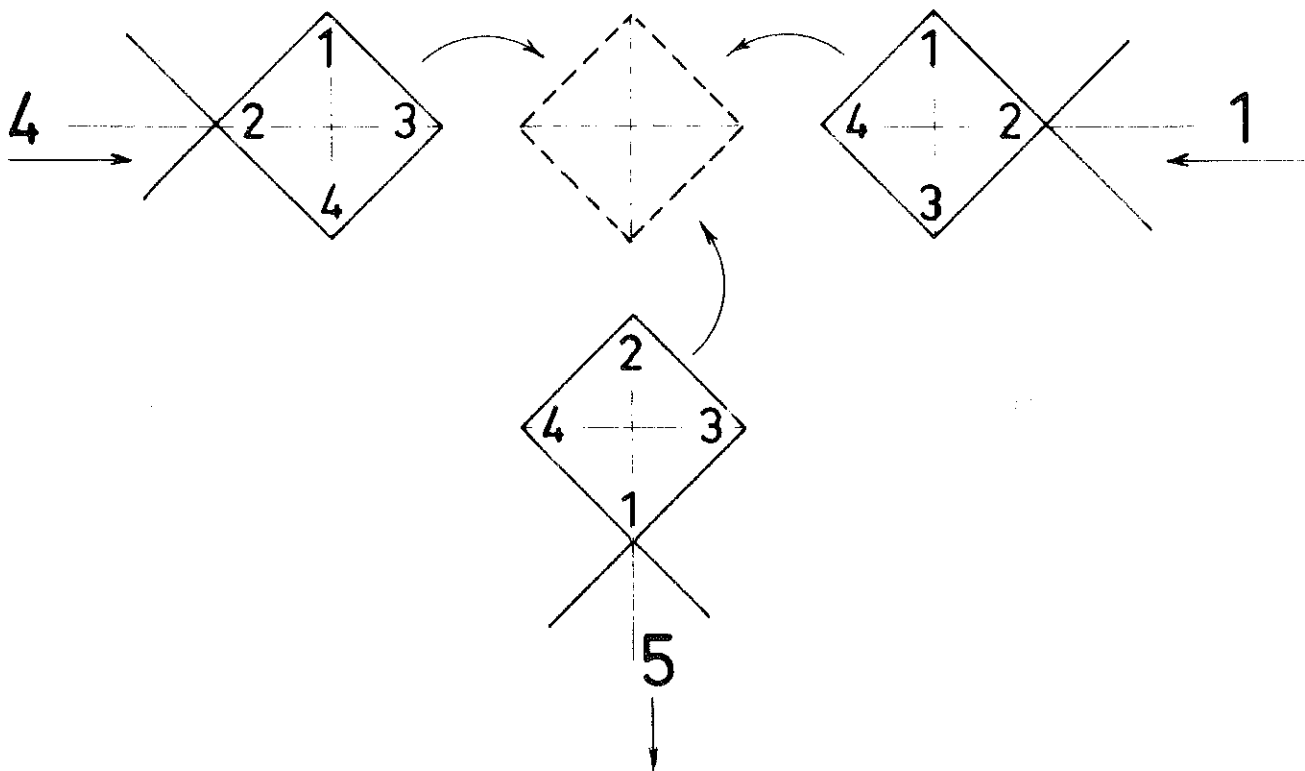
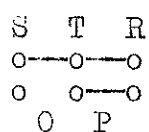


FIGURE 34 : Exemple de noeud connectant 3 chaînes orientées, de numéros 4, 1, 5.

avec le site commun, aient le même numéro : voir sur la figure 33 les alignements 3 0 3, 3 P 3, 4 P 4 ; le choix n'est arbitraire que pour un tétraèdre sur la chaîne, et tous les autres s'en déduisent.

Pour représenter facilement la forme d'une chaîne, nous associons à chaque arête un diagramme à deux lignes : un trait est tracé sur la ligne supérieure si les sites 3 sont alignés avec le site commun, et sur la ligne inférieure si les sites 4 le sont ; ainsi la chaîne représentée figure 33 s'écrit-elle :



On peut maintenant vérifier que (G) est unique et que (H) peut prendre trois valeurs :

$$(G) = \begin{pmatrix} -1 & 3 & -1 & -1 \\ 1/3 & -1 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & -1 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & -1 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (H)_{\overrightarrow{12}} = (H_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \\ -1 & 0 & 2 & -1 \\ 2 & 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(H)_{\overrightarrow{13}} = (H_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 2 & -1 \\ 2 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (H)_{\overrightarrow{14}} = (H_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

## APPENDICE III, 2

=====

Nous avons dit que les graphes pouvaient être décomposés en chaînes, connectées par des noeuds, chaque noeud recevant 2, 3, ou 4 extrêmités de chaîne. Dans l'appendice précédent nous avons défini une notation pour écrire la structure d'une chaîne ; il en faut une également pour écrire la structure d'un graphe complet, et cette écriture doit être acceptable par une machine à calculer. Cette notation est la suivante :

1) On oriente les chaînes, qui ont alors une entrée (E) et une sortie (S) ; puis on numérote toutes les chaînes du graphe.

2) Pour chaque noeud on écrit une "matrice de connexion" ; celle-ci comporte une première ligne ou en-tête, qui indique quelles extrêmités de quelles chaînes arrivent en ce point ; chaque colonne de la matrice correspond à une extrêmité de chaîne (il y en a quatre au maximum). Le corps de la matrice a quatre lignes, dont chacune correspond à un site du tétraèdre commun ; chaque case de la matrice contient le numéro de site défini à l'appendice précédent. Par exemple, le noeud de la figure 34 est représenté par la matrice

S4	S1	E5
1	1	2
2	4	4
3	2	3
4	3	1

Dans cette matrice, l'ordre des lignes et celui des colonnes sont sans importance.

APPENDICE III, 3.

---

Le calcul du polynôme

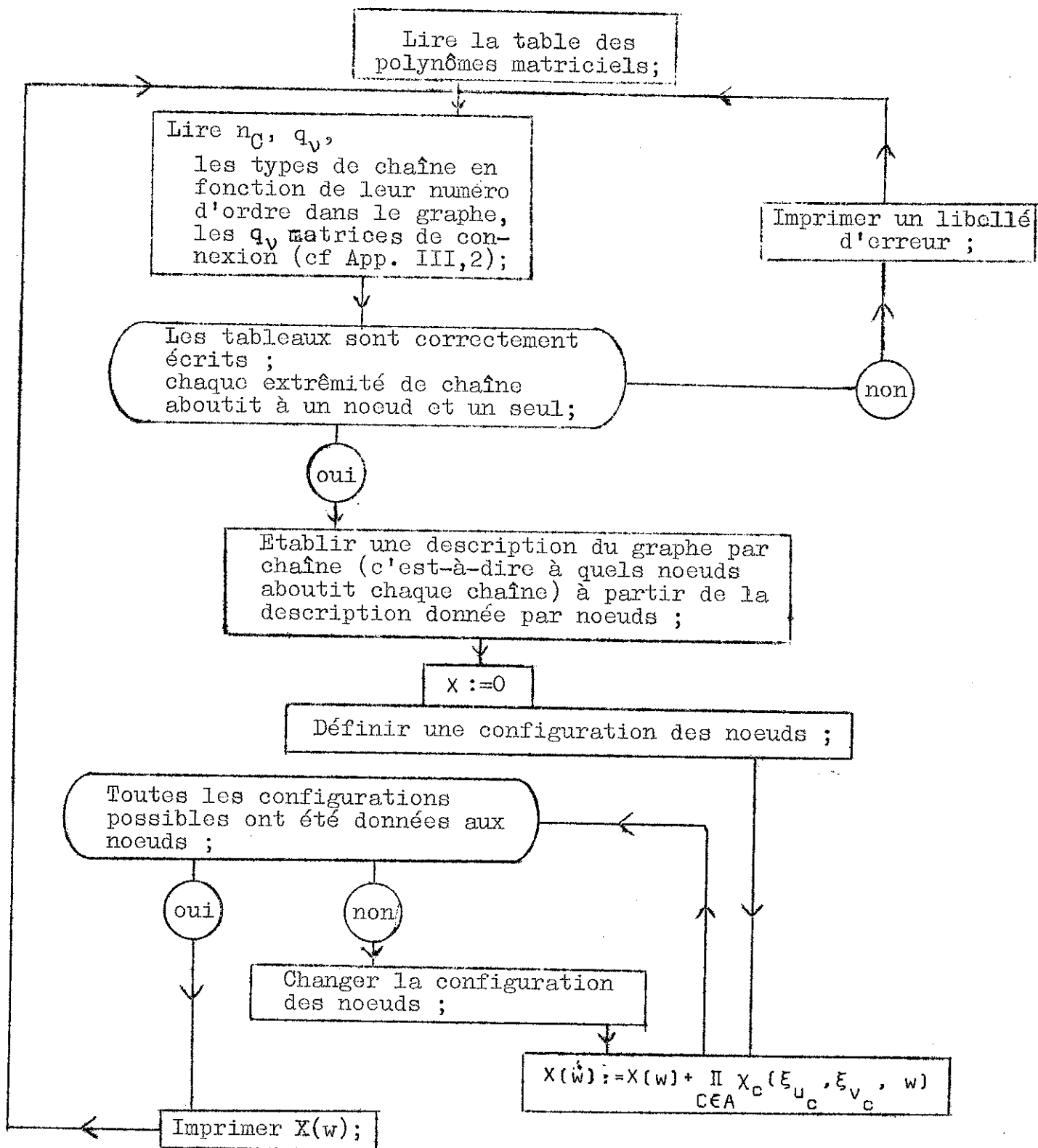
$$X(w) = \sum_{(\xi_{v_A})} \prod_{c \in A} \chi_c(\xi_{u_c}, \xi_{v_c}, w)$$

défini pour un graphe A, comporte un nombre d'opérations considérable et doit être effectué par un calculateur électronique. Rappelons que  $\chi_c$  désigne un polynôme en  $w$  à coefficients matriciels, que nous appellerons polynôme matriciel ; nous définissons  $n_c$  et  $q_v$ , les nombres de chaînes et de nœuds du graphe A.

Grâce à un programme préliminaire, le calculateur a établi une table des polynômes matriciels correspondant à toutes les chaînes figurant dans les graphes utilisés.

On trouvera ci-dessous un schéma du programme écrit en Algol pour déterminer le polynôme  $X(w)$ , à partir de la structure du graphe, écrite au moyen des notations exposées dans l'Appendice III, 2.

Les graphes utilisés sont représentés dans les tableaux ci-après, classés par structures topologiques ; les notations sont exposées à l'Appendice III, 2 ;  $n_c$  et  $q_v$  sont définis au début de cet Appendice ; les nombres  $n, q, o, p$  sont dans l'ordre : le nombre d'arêtes, le nombre de sommets, l'ordre, la multiplicité ; sauf pour les cycles élémentaires, on a indiqué la numérotation des chaînes, représentées par leurs diagrammes. Pour les cycles élémentaires, le calcul consiste seulement à prendre la trace de la matrice  $\chi_c$  (ceci ne serait plus vrai pour les ordres supérieurs à 10 ; on y trouverait des cycles de Moebius) .





GRAPHES UTILISES



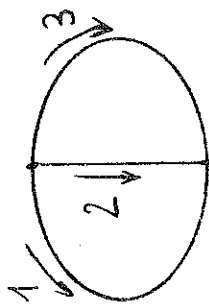
n	q	o	$\frac{p}{N}$	:	Les cycles sont obtenus par
				:	la fermeture des chaines
6	6	6	4	:	
8	8	8	6	:	
10	10	10	12	:	
10	10	10	12	:	
10	10	10	24	:	



$$n_c = 2$$

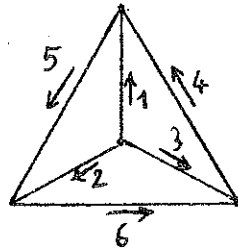
$$q_y = 1$$

n	q	o	$\frac{p}{N}$	:	Numérotation et représentation	E1	S1	E2	S2
				:	des chaines				
12	11	10	24	:		1	1	4	4
				:		2	2	3	3
				:		3	3	2	2
				:		4	4	1	1
				:	1				
				:	2				



$n_c = 3$   
 $q_v = 2$

n	q	o	p	N	Numérotation et représentation des chaînes	E1	E2	E3	S1	S2	S3	
10	9	8	12	:		:	1	3	:	1	1	2
				:		:	2	1	:	2	3	3
				:		:	3	4	:	3	2	4
				:		:	4	2	:	4	4	1
11	10	10	12	:		:	1	4	:	1	1	2
				:		:	2	1	:	2	4	4
				:		:	3	2	:	3	3	1
				:		:	4	1	:	4	2	3
11	10	10	24	:		:	1	4	:	1	1	2
				:		:	2	1	:	2	3	4
				:		:	3	1	:	3	4	3
				:		:	4	3	:	4	2	1
12	11	10	24	:		:	1	3	:	1	1	2
				:		:	2	2	:	2	3	3
				:		:	3	1	:	3	2	4
				:		:	4	4	:	4	4	1



$$n_c = 6$$

$$q_v = 4$$

n	q	o	p	Numérotation et représentation des chaînes	E1	E2	E3	S1	S4	E5
			2	:	1	4	3	1	1	2
12	10	10	2	: •••••	2	2	2	2	3	3
				: •••••	3	1	4	3	4	1
				: 1 2 6	4	3	1	4	2	4
					S2	S5	E6	S3	S6	E4
					1	1	2	1	1	2
					2	3	3	2	3	3
					3	4	1	3	4	1
					4	2	4	4	2	4

## CHAPITRE IV

CAS DE  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  : APPROXIMATION DE BASSE TEMPERATURE

## ET DISCUSSION

Nous comparerons les résultats de deux méthodes d'approximation : une méthode de type Bragg-Williams et un développement en série. Dans toute approximation de basse température, l'état du système est défini comme dérivant de l'état fondamental ordonné par la présence d'une modification, ou excitation. Ces excitations sont, dans les problèmes d'ordre-désordre, les permutations d'atomes différents ; ici, la condition d'invariance des tétraèdres limite les permutations possibles : nous allons examiner comment celles-ci sont définies.

## A. - LES EXCITATIONS ELEMENTAIRES

=====

La condition d'Anderson impose que, si l'on déplace un atome, on en déplace, de proche en proche, toute une chaîne, qui doit être fermée ou infinie (Fig. 35) : de plus, elle ne doit pas se recouper. Par le déplacement d'un nombre suffisant de telles chaînes, on peut relier deux configurations quelconques vérifiant la condition d'Anderson. Si la configuration initiale est l'état fondamental pour le cas étudié, le déplacement d'une seule chaîne est une excitation élémentaire. Ceci est valable pour n'importe quel type d'ordre vérifiant la condition d'ANDERSON et s'appliquera à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Dans le cas de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ , on peut décrire ces excitations élémentaires en ne considérant dans la structure que le réseau des atomes (-), qui occupent 1/4 des sites B. Nous allons préciser les propriétés de ce réseau, que nous appellerons 4a, car c'est

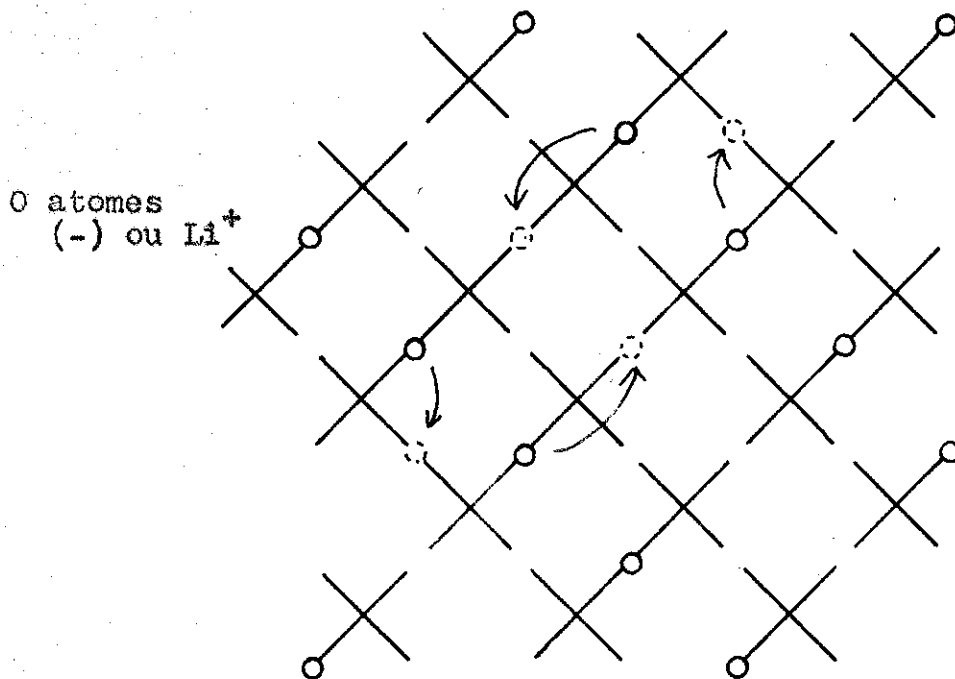


FIGURE 35 : Modèle plan analogue au spinelle  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$   
 Les croix représentent les tétraèdres de sites B premiers voisins ; les atomes  $(-)(\text{Li}^+)$  sont représentés à raison d'un par croix ; les atomes  $(+)(\text{Fe}^{++})$ , qui occupent les trois autres branches de chaque croix, ne sont pas représentés. On a figuré une excitation élémentaire, qui est le déplacement d'une chaîne d'atomes.

l'ensemble des sites 4a du groupe d'espace  $P4_332$ .

1°) Le réseau 4a

Il comprend 4 sites par maille cubique, soit

$$0\ 0\ 0 ; \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4} ; \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2} ; \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$$

ou  $\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8} ; \frac{5}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{7}{8} ; \frac{3}{8}\ \frac{7}{8}\ \frac{5}{8} ; \frac{7}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{3}{8}$  selon la description choisie.

Un axe 3 et 3 axes 2 passent par chaque site.

Dans ce qui suit, nous parlerons d'arêtes, triangles, chaînes, cycles, tracés sur le réseau : il s'agira toujours d'arêtes ou d'ensembles d'arêtes joignant des premiers voisins.

Un site a 6 premiers voisins, lesquels constituent entre eux 3 paires de premiers voisins (Fig. 36) ; autrement dit, on trouve des triangles ayant des sommets communs mais jamais d'arête commune. Les centres de ces triangles constituent un réseau identique au premier : nous l'appellerons réseau adjoint. Sur la figure 36 nous avons également porté les vecteurs de voisinage jusqu'au quatrième.

L'approximation de Bragg-Williams n'utilisera que les excitations élémentaires les plus simples, c'est-à-dire les rotations des triangles (Fig. 39). Pour construire une série basse température, il est nécessaire au contraire de considérer les autres excitations élémentaires ; elles sont toutes associées à des cycles élémentaires, c'est-à-dire ne se recoupant pas (ou des chaînes infinies) tracées sur le réseau 4a, mais tous les cycles élémentaires ne conviennent pas. Nous allons donc rechercher ceux qui conviennent et établir un classement des cycles.

2°) Cycles "utiles" ; familles de cycles

Si l'on complète le réseau 4a pour obtenir le réseau des sites B des spinelles, on trouve qu'à une arête sur le premier réseau correspond une paire de tétraèdres (ou diabolos) de sites B.

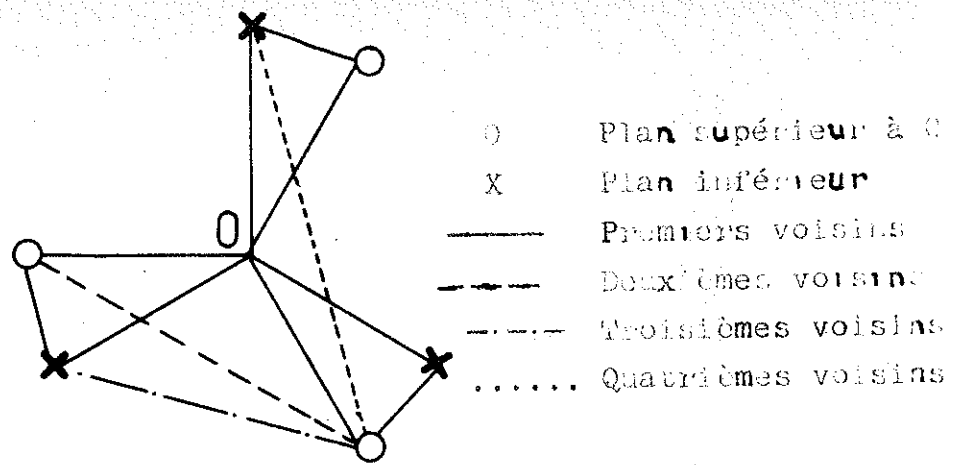


FIGURE 36 : Les 6 premiers voisins d'un site 0 dans le réseau 4 a ; ils sont, entre eux, 1ers, 2èmes, 3èmes ou 4èmes voisins.

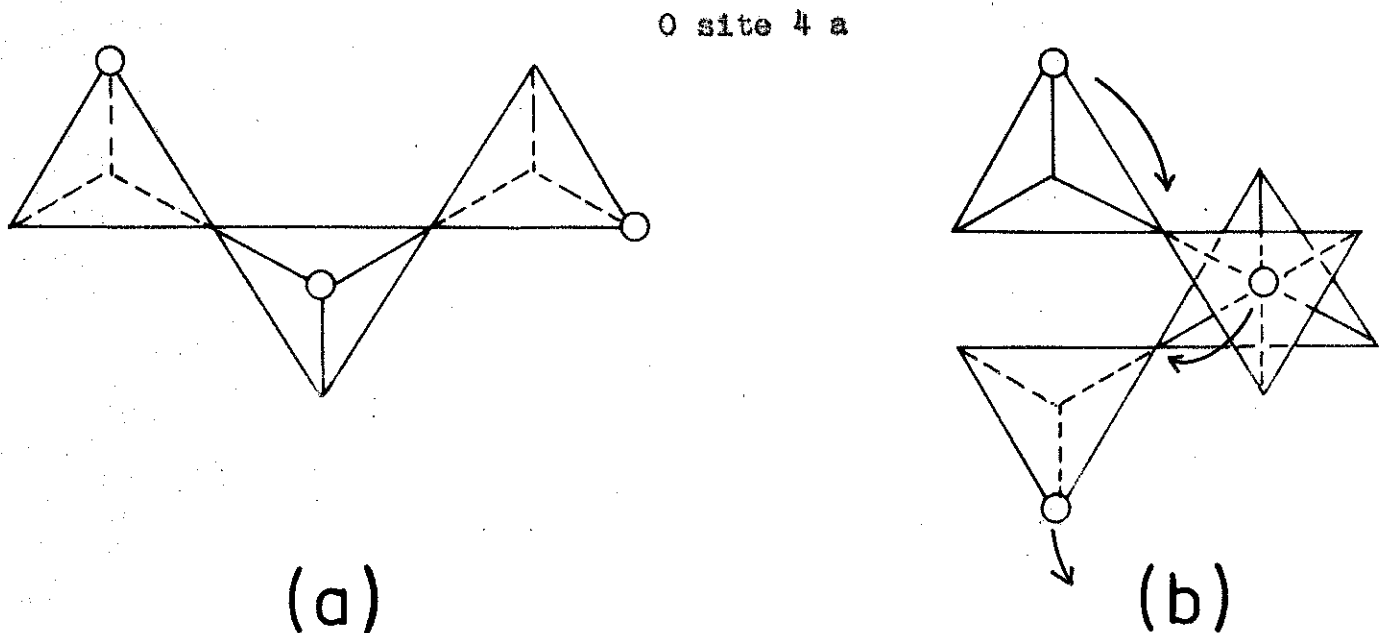


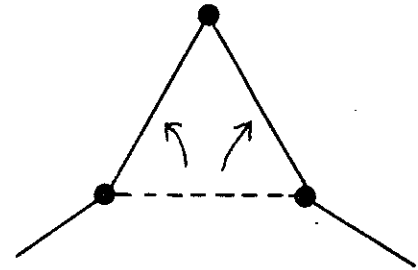
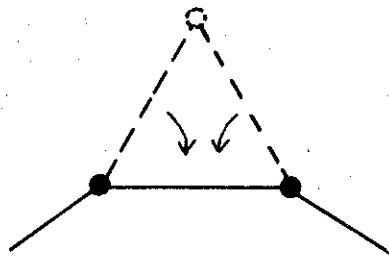
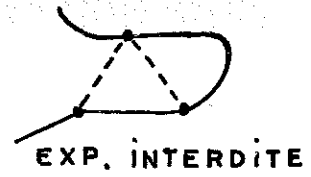
FIGURE 37 : Deux exemples de chaînes de sites 4 a. Dans le cas (a) les deux diabolos constituant les "arêtes" de la chaîne ont le tétraèdre central en commun ; dans le cas (b) tous les tétraèdres sont distincts ; seule (b) constitue une chaîne d'excitation élémentaire.

Si l'on considère deux arêtes aboutissant à un même site 4a, les diabolos correspondants peuvent être distincts ou bien avoir un tétraèdre en commun (Fig. 37) ; dans ce premier cas, et dans celui-ci seulement, les deux arêtes peuvent faire partie d'une chaîne d'excitation élémentaire, et le site central est appelé sommet "utile". Dans le réseau 4a un sommet "utile" se reconnaît à ce que les deux arêtes qui en partent sont de part et d'autre du plan normal à l'axe ternaire passant par le sommet. Lorsque tous les sommets d'un cycle élémentaire (ou d'une chaîne infinie) tracé sur le réseau 4a seront "utiles", il sera dit cycle (ou chaîne) "utile" ; dans le cas contraire, cycle (ou chaîne) "inutile" ; une excitation élémentaire est créée par déplacement d'un cycle (ou chaîne infinie) "utile".

Nous allons définir les opérations d'expansion et contraction d'un cycle. Ces opérations n'ont de sens que grâce à la présence des triangles n'ayant que des sommets en commun. Si un cycle passe successivement par les 3 sommets d'un triangle, on réalise une contraction en remplaçant les 2 segments parcourus, par le troisième côté du triangle (Fig. 38). L'opération inverse sera appelée expansion. Lorsque le cycle passe déjà par le troisième sommet l'expansion est interdite. Lorsque deux arêtes successives appartiennent à un même triangle, aucune des deux ne peut donner lieu à une expansion ; on ne peut réaliser qu'une contraction ; inversement, si le cycle contient un seul côté d'un triangle, ce côté ne peut participer à une contraction mais seulement à une expansion.

Puisque deux triangles n'ont jamais de côté commun, les différentes contractions que l'on peut effectuer sur un cycle sont indépendantes, et, par contractions successives, on aboutit à un cycle incontractile unique. Inversement un cycle incontractile de  $n$  arêtes engendre par expansion une famille de cycles comprenant  $2^n$  membres au maximum (le maximum est atteint si aucune expansion n'est interdite) ; le cycle le plus grand de la famille a  $2n$  arêtes au maximum.





CONTRACTION

EXPANSION

FIGURE 38 : Contraction et expansion d'une chaîne ; lorsqu'elle passe par le troisième sommet, l'expansion est interdite.

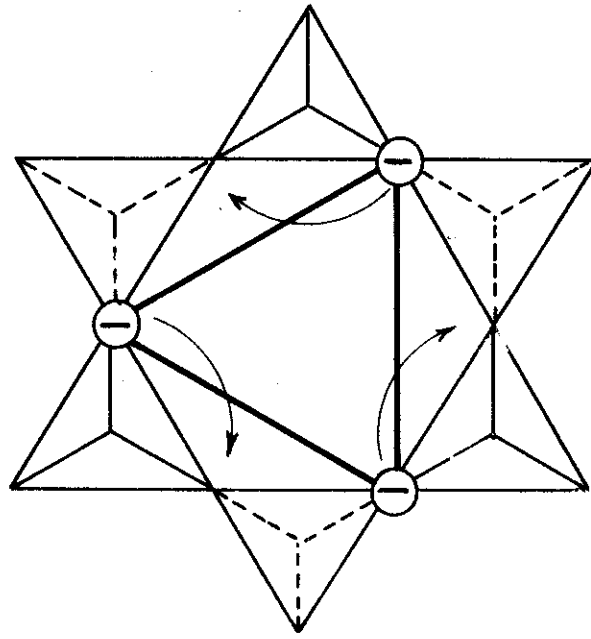


FIGURE 39 : La rotation d'un triangle de (-), est l'excitation élémentaire la plus simple.

Bien entendu, les triangles ne sont ni contractiles ni expansibles.

L'expansion d'une arête en deux autres, ou la contraction de deux arêtes en une, changent le caractère "utile" ou "inutile" des sommets terminaux, et un noeud créé par expansion est toujours "utile". Il en résulte que si on a un cycle "utile", on peut en créer un autre en réalisant toutes les contractions et toutes les expansions possibles (si toutefois ces dernières sont permises) ; ce sont les deux seuls cycles "utiles" de la famille. On peut voir qu'une famille contient ces 2 cycles "utiles" pourvu que le cycle incontractile ait un nombre pair de sommets "inutiles" ; or cette dernière propriété est toujours vérifiée ; elle est liée au fait que les cycles de tétraèdres sur le réseau des sites B sont tous de longueur paire.

En résumé, chaque cycle incontractile engendre par expansion, dans la mesure où toutes les expansions sont permises, 2 cycles utiles et tous peuvent être engendrés ainsi, sans omission ni répétition. Les cycles incontractiles sont les plus courts, donc les plus faciles à déterminer.

## B.- APPROXIMATION DE BRAGG-WILLIAMS

=====

Il s'agit seulement de décrire le comportement de la phase ordonnée ; nous verrons qu'on ne peut pas atteindre dans cette approximation le point de transition.

Nous allons faire trois approximations. La première consiste à restreindre les excitations élémentaires aux plus simples, c'est-à-dire aux rotations de triangles d'atomes (-) (fig.39) ; nous les appellerons pour abrégé excitations ; cette approximation est justifiée par le fait que les autres excitations élémentaires déplacent au minimum 7 atomes (-). La deuxième approximation est celle de Bragg-Williams : nous supposons qu'une valeur du paramètre d'ordre à grande distance S caractérise un état unique pour lequel on évalue une énergie moyenne. La troisième concerne le calcul du nombre de configurations.

Le nombre d'excitations  $n_e$  est relié au paramètre  $S$  d'ordre à grande distance, défini de façon usuelle (29) par

$$n_e = \frac{N}{16} (1-S)$$

Le nombre total d'excitations possibles est  $N/4$  mais on devra tenir compte du fait que toutes ne sont jamais simultanément présentes : chacune en interdit 6 autres car un atome (-) est commun à 3 d'entre elles (Fig. 36).

L'énergie, attachée aux diabolos centrés sur les atomes (+) (Chapitre I), est attribuée à chacun de ces atomes. Quelle que soit la configuration, six atomes (+) sont premiers voisins d'un (-) et deux (-) sont premiers voisins d'un (+) ; on peut calculer l'énergie atome (-) par atome (-) (six termes par atome), et chaque terme sera compté deux fois.

Si un atome (-) est correctement placé, on peut voir que l'énergie des 6 (+) premiers voisins est éventuellement modifiée par 6 excitations indépendantes. En moyenne l'énergie attachée à l'ensemble de ces 6 atomes (+) est

$$\frac{3V_2}{2} (1-S)$$

Si un atome (-) est déplacé, il appartient à un triangle d'excitation, et deux des (+) premiers voisins sont entraînés dans la rotation du triangle (Fig. 39) ; ils restent d'énergie 0. On trouve pour l'ensemble des 4 autres liaisons une moyenne de

$$\frac{V_2}{2} (3+S)$$

L'énergie totale est donc

$$(27) \quad E = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{N}{4} - 3n_e \right) \frac{3V_2}{2} (1 - S) + 3n_e \frac{V_2}{2} (3 + S) \right]$$

$$E = \frac{3NV_2}{16} (1 - S^2)$$

Dans le désordre complet cette formule donne  $E = \frac{3NV_2}{16}$  alors que les approximations haute température conduisent à des valeurs égales à, ou proches de  $\frac{NV_2}{4}$ ; cette contradiction, qui n'existe pas dans le calcul de Bragg-Williams usuel, ne doit pas être considérée comme une approximation tolérable. Elle vient de la restriction faite sur les excitations élémentaires, qui interdit de décrire correctement l'état désordonné. Nous ne pourrions donc pas atteindre par ce calcul un point de transition, et celui-ci devra être recherché par un raccordement avec une approximation haute température : ceci conduit nécessairement à une transition du premier ordre.

Le calcul du nombre de configurations, pour S fixé, présente lui aussi une difficulté supplémentaire par rapport aux modèles usuels. Nous avons vu qu'une excitation, si elle <sup>est</sup> présente, en interdit 6 autres ; mais une même excitation peut être interdite, de cette façon, plusieurs fois, ce qui rend impossible un calcul exact. Nous nous contenterons d'une approximation de basse densité, donc de basse température, et supposerons qu'une excitation n'est jamais interdite plus d'une fois. Le nombre de configurations est alors, en fonction de  $n_e$

$$\frac{N}{4} \left( \frac{N}{4} - 7 \right) \dots \dots \dots \left( \frac{N}{4} - 7 (n_e - 1) \right)$$

$n_e$

On trouve pour la fonction de partition Z

$$(28) \quad \frac{16 \text{ Log } Z}{N} = \frac{4}{7} \text{ Log } \frac{4}{7} + (1-S) \text{ Log } 7 - (1-S) \text{ Log } (1-S)$$

$$- (S - \frac{3}{7}) \text{ Log } (S - \frac{3}{7}) - 3 \beta V_2 (1 - S^2)$$

Elle est maximum pour

$$(29) \quad \text{Th} \left( 3 \beta V - \frac{\text{Log } 7}{2} \right) = \frac{7}{2} S - \frac{5}{2}$$

Les équations (28) et (29) permettent de calculer toutes les fonctions. Nous discuterons les résultats au paragraphe D.

C.- DEVELOPPEMENT EN SERIE BASSE TEMPERATURE

=====

1°) Principes du calcul

La méthode que nous suivons est une extension de celle de RUSHBROOKE et SCOINS (26, 30) pour le modèle d'Ising, elle-même dérivée de la théorie de la condensation de MAYER (31). Dans ces théories, on effectue une sommation sur les positions de n objets, n prenant successivement les valeurs 1, 2, 3, etc ; les objets sont, pour MAYER des molécules décrivant tout l'espace, pour RUSHBROOKE et SCOINS des spins retournés par rapport à l'état fondamental, et décrivant les différents noeuds du réseau. Les objets que nous considérons ici sont les différentes excitations élémentaires de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ . Ces excitations sont de types variés, alors que les théories précédentes traitaient d'un seul type d'objet ; c'est la seule nouveauté introduite.

Un état quelconque peut être obtenu à partir de l'état fondamental en y créant des ensembles  $e_1, e_2, \dots, e_i, \dots$  d'excitations élémentaires de types 1, 2, ..., i, ... en nombres  $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ . Soit  $q_i V_2$  l'énergie d'une excitation élémentaire de type i et  $E_{jk}$  l'énergie d'interaction de 2 excitations élémentaires j et k de types quelconques, c'est-à-dire l'énergie qu'elles créent ensemble, moins celle qu'elles créeraient séparément.

Nous posons

$$z = \exp(-\beta V_2)$$

$$f_{jk} = (\exp(-\beta E_{jk})) - 1$$

ou  $= -1$  si les excitations j et k s'interdisent mutuellement.

Ce dernier cas se produit lorsque les excitations ont un atome (-), au minimum, en commun.

Alors la fonction de partition s'écrit

$$(30) \quad Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} \left( \prod_i \frac{z^{n_i q_i}}{n_i!} \right) \sum_{\substack{\text{positions} \\ \text{des excitations}}} \prod_{j < k} (1 + f_{jk})$$

Le facteur  $\frac{1}{n_i!}$  vient de ce que, pour les besoins du calcul, les différentes excitations d'un même type sont considérées comme distinguables.

Pour développer le dernier produit, appelons  $(T)$  les graphes, d'arêtes  $(j, k)$ , tracés sur  $e_1 e_2 e_3 \dots e_i e \dots$

$$(31) \quad Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} \left( \prod_i \frac{z^{n_i q_i}}{n_i!} \right) \sum_{\text{positions}} \sum_{(T)} \prod_{\substack{(j, k) \in (T) \\ j < k}} f_{jk}$$

$\sum_{(T)}$  peut s'écrire  $R \sum_{(T')}$ , où  $(T')$  désigne la structure commune aux  $R$  graphes  $(T)$  qui  $(T')$  ne diffèrent que par une permutation d'excitations de même type.  $(T')$  peut avoir plusieurs composantes connexes ; on écrira

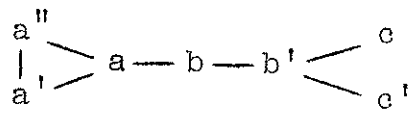
$$(32) \quad (T') = \bigcup_{\ell} p_{\ell} (t_{\ell})$$

où  $(t_{\ell})$  désigne un graphe connexe tracé sur  $t_{\ell}$  excitations (dont  $t_{\ell}^i$  de type  $i$ ), rencontré à  $p_{\ell}$  exemplaires dans  $(T')$  ; ces différentes quantités vérifient

$$n_i = \sum_{\ell} p_{\ell} t_{\ell}^i$$

$$t_{\ell} = \sum_i t_{\ell}^i$$

Désignons par  $r_{\ell}$  le nombre de graphes de structure  $(t_{\ell})$  qui ne diffèrent que par une permutation des excitations d'un même type : par exemple, pour le graphe



où a, b, c, désignent trois types d'excitations, r = 6 car il y a trois répartitions possibles des sommets a (étiquetés par les ' et '' ), deux des sommets b, et une seule des sommets c;

R s'exprime alors par

$$(33) \quad R = \prod_i \left[ n_i! \prod_{\ell} \frac{1}{p_{\ell}!} \left( \frac{1}{t_{\ell}^i} \right)^{p_{\ell}} \right] \prod_{\ell} r_{\ell}^{p_{\ell}}$$

et Z s'écrit

$$(34) \quad Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} \left( \prod_i z^{n_i q_i} \right) \sum_{(T')} \prod_{\ell} \frac{1}{p_{\ell}!} \left( \prod_i \frac{1}{t_{\ell}^i} \right)^{r_{\ell}} \sum_{\substack{\text{positions } (j,k) \in (t_{\ell})^{f_{jk}} \\ j < k}} \prod_{j < k} \left( \prod_i \frac{z^{t_{\ell}^i q_i}}{t_{\ell}^i} \right)^{r_{\ell}}$$

Rappelons que, dans cette formule  $\ell$  décrit  $(T')$  suivant (32).

Les graphes sur lesquels s'effectue la double sommation

$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} (T')$ , sont les réunions de graphes connexes  $(t_{\ell})$ ; on peut les former en prenant, de toutes les façons possibles, un élément dans chaque ligne du tableau

0	$(t_1)$	2	$(t_1)$	3	$(t_1) \dots$
0	$(t_2)$	2	$(t_2)$	3	$(t_2) \dots$
0	$(t_3)$	2	$(t_3)$	3	$(t_3)$
.....	.....	.....	.....	.....	.....
0	$(t_{\ell})$	2	$(t_{\ell})$	3	$(t_{\ell})$
.....	.....	.....	.....	.....	.....

Donc

$$(35) \quad Z = \prod_{\ell} \left[ 1 + \sum_p \frac{\left( \prod_i z_{\ell}^{t_{\ell}^i q_i} \right)^p}{p!} b_{\ell}^p \right]$$

$$\text{où } b_{\ell} = \frac{1}{\prod_i t_{\ell}^i} \left[ r_{\ell} \sum_{\substack{\text{positions} \\ j < k}} \prod_{(j,k) \in (t_{\ell})} f_{jk} \right]$$

Ceci conduit à Log Z

$$(36) \quad \text{Log } Z = \sum_{\ell} b_{\ell} \prod_i z_{\ell}^{t_{\ell}^i q_i}$$

Si l'excitation  $i$  déplace  $m_i$  atomes (-), le nombre total d'atomes (-) déplacés est

$$(37) \quad M = \sum_{\ell} \left[ b_{\ell} \left( \sum_i t_{\ell}^i m_i \right) \prod_i z_{\ell}^{t_{\ell}^i q_i} \right]$$

Cette expression est analogue à celle de l'aimantation pour le modèle d'Ising ; elle permet d'obtenir le paramètre d'ordre à grande distance

$$(38) \quad S = 1 - \frac{4M}{3N}$$

Nous n'avons pas utilisé le dernier stade de la théorie de MAYER, qui permet, de même que celle d'YVON<sup>(32)</sup>, de ne tenir compte que des graphes multiplement connexes ; cela nous obligerait à introduire autant de paramètres supplémentaires que l'on utilise d'excitations élémentaires différentes.

Une fois écrite, la somme (36), jusqu'à un certain stade, on doit regrouper les termes d'une manière qui fasse apparaître une suite d'approximations convergentes ; nous avons choisi d'écrire une suite d'approximations métastables, c'est-à-dire de regrouper les termes qui déplacent le même nombre d'atomes (-) ; on sait que cette suite donne de bons résultats pour le modèle d'Ising.



2°) Application à Fe<sub>5</sub>LiO<sub>8</sub>

Dans le cas de Fe<sub>5</sub>LiO<sub>8</sub>, il n'y a pas de possibilité de déplacement de 1, 2, 4, ou 5 atomes (-) ; nous avons donc calculé les termes dus au déplacement de 3, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 atomes. Le calcul se décompose :

a) recherche des cycles "utiles" et énergies des excitations élémentaires correspondantes ;

b) énergies d'interaction entre ces dernières

c) graphes dont les sommets sont des cycles "utiles".

a) Les excitations élémentaires et leur énergie

La technique utilisée pour la recherche des cycles "utiles" est exposée dans l'appendice IV, 1, où l'on trouvera aussi la définition de leur nomenclature (jusqu'à 11 sommets) ; ils sont désignés par Un, où n désigne le nombre des sommets. L'énergie attachée aux diabolos centrés sur les atomes (+) (Chapitre I), est attribuée à chacun de ceux-ci. Soit une excitation élémentaire constituée par un cycle i de m<sub>i</sub> sommets (-), parmi lesquels p<sub>i</sub> sont compris entre deux sommets quatrièmes voisins l'un de l'autre sur le réseau 4a (Fig. 40). On peut démontrer que l'énergie E<sub>i</sub> de cette excitation est la somme de trois termes

$$(39) \quad q_i = \frac{E_i}{V_2} = p_i + 2m_i + \sum_{A,B \in i} I(AB)$$

p<sub>i</sub> représente l'énergie portée par les sommets (+) inclus dans le cycle ; 2m<sub>i</sub> par les autres sommets (+) voisins des sommets (-) du cycle ; I(AB) est un terme correctif dû au fait que ces derniers sommets (+) peuvent être voisins de deux sommets (-), A et B ; ce terme est écrit comme une interaction entre A et B, qui n'existe que si ces deux points, sans être adjacents sur le cycle, sont premiers voisins sur le réseau 4a (Fig. 41) ; les valeurs de I(AB) se trouvent dans le tableau IV, dont les entrées sont les énergies attachées à l'atome (+), voisin commun de A et B,

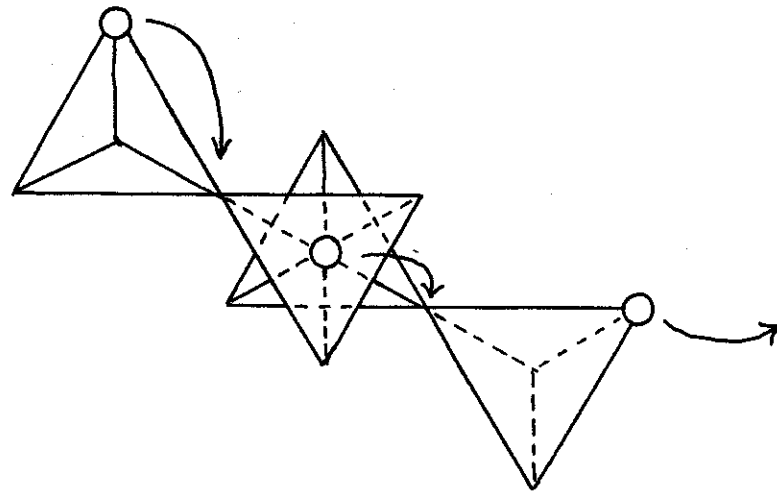


FIGURE 40 : Ce type de chaîne, dont les sommets terminaux sont 4èmes voisins, introduit une énergie supplémentaire  $V_2$ .

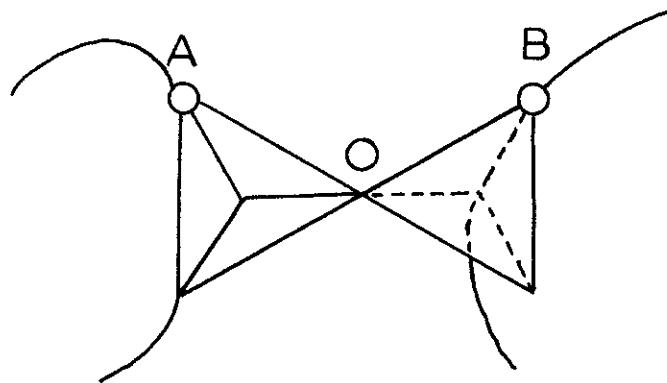


FIGURE 41 : Interaction entre deux branches d'une même chaîne (ou entre deux chaînes) passant par les atomes (-) A et B ; O est un atome (+).

lorsque l'une seulement des branches du cycle (celle qui porte A ou celle qui porte B) est déplacée ; par exemple sur la figure 41, l'énergie en 0 est 0 pour A fixe (B étant permuté avec son voisin), et  $V_2$  pour B fixe (A permuté) : la valeur de  $I(AB)$  est donc -1. La fonction  $I$  sert également à calculer les interactions entre excitations élémentaires distinctes.

TABLEAU IV

INTERACTION ENTRE DEUX BRANCHES  
D'UNE MEME CHAINE (OU ENTRE DEUX CHAINES)

	A fixe	0	$V_2$
B fixe			
0		1	-1
$V_2$		-1	-2

Les énergies  $q_i V_2$  des différentes excitations élémentaires sont reportées dans le tableau V ainsi que le nombre de leurs positions dans le réseau (multiplicités)

TABLEAU V

LES EXCITATIONS ELEMENTAIRES

Cycle i	: U3	: U7	: U8	: U9	: U11 <sub>1</sub>	: U11 <sub>2</sub>	: U11 <sub>3</sub>	: U11 <sub>4</sub>
Multiplicité	: N'	: 3N'	: 3N'	: 3N'	: 6N'	: 6N'	: 3N'	: 3N'
$q_i$	: 6	: 14	: 15	: 19	: 23	: 22	: 20	: 23

b) Les interactions entre excitations élémentaires

L'ensemble des graphes de cycles utilisés est porté figure 42 ; les seules interactions que l'on y trouve sont U3-U3, U3-U7, et U3-U8, et les seuls graphes à plus de deux sommets sont tracés sur trois U3.

L'examen de la structure donne assez facilement les interactions U3-U3 ; le résultat peut s'exprimer sous la forme d'une interaction entre noeuds du réseau adjoint, qui est encore un réseau 4a ; le tableau VI donne les valeurs de  $f_{jk}$  en fonction de l'ordre de voisinage de j par rapport à k dans le réseau adjoint (Fig. 36) ; nous avons posé

$$\phi_x = z^x - 1$$

TABLEAU VI

INTERACTIONS U3-U3

voisinage jk	0	1	2	3	4	>4
nombre de voisins	1	6	12	6	6	
$f_{jk}$	-1	-1	$\phi_{-1}$	$\phi_{-2}$	$\phi_1$	0

Pour évaluer les interactions U7-U3 et U8-U3, nous supposons U7, ou U8, fixe et nous envisageons toutes les positions de U3. La topologie du réseau au voisinage des cycles U7 et U8 est indiquée figure 43 ; on trouve 52 triangles U3 en interaction avec U7 et 54 avec U8, conformément aux répartitions du tableau VII.

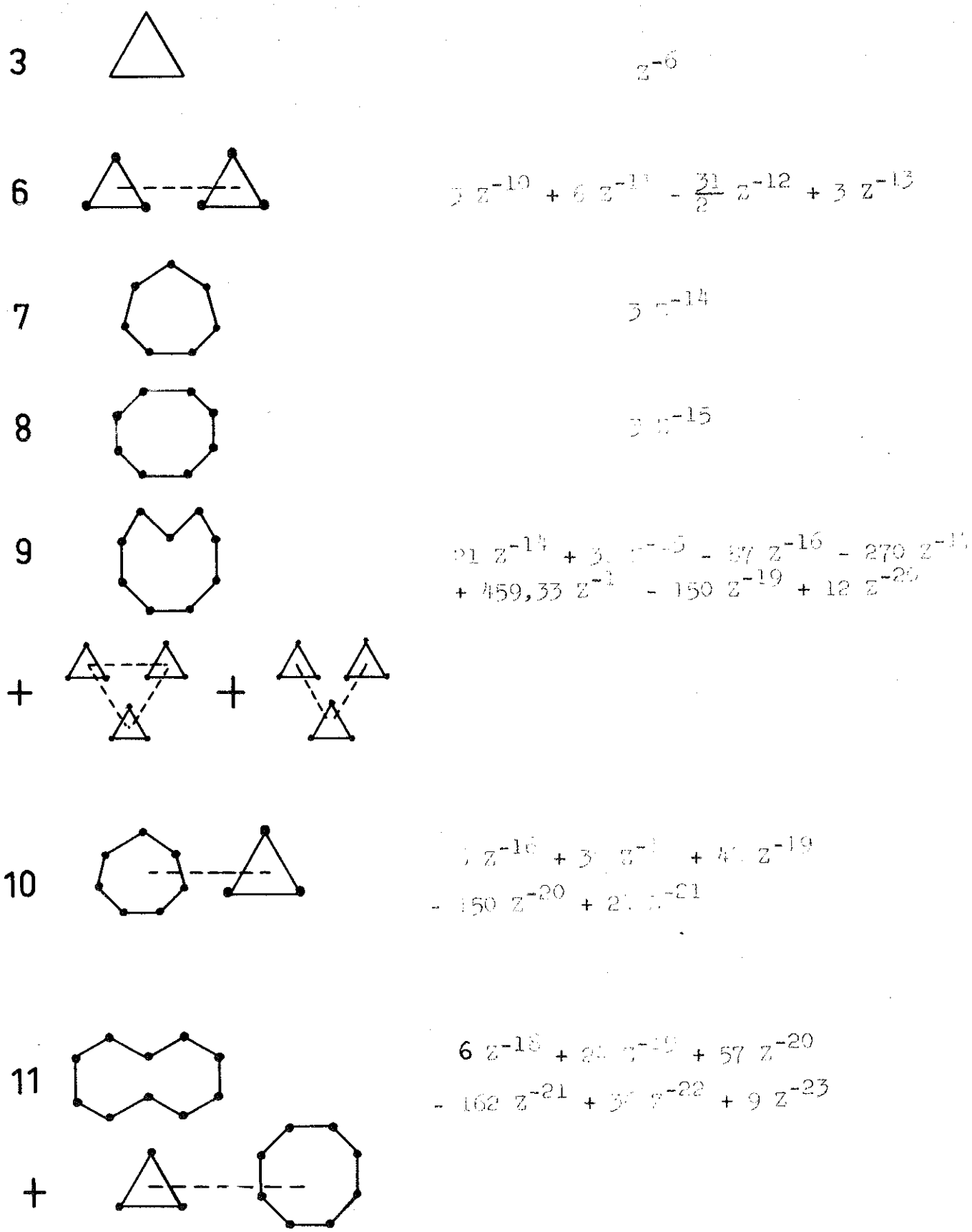
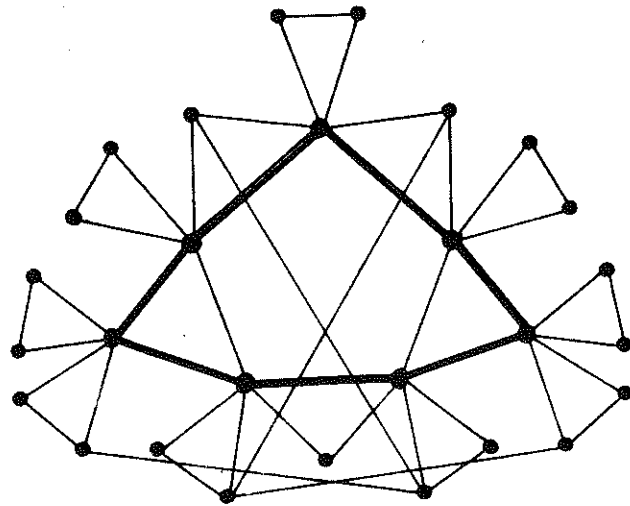
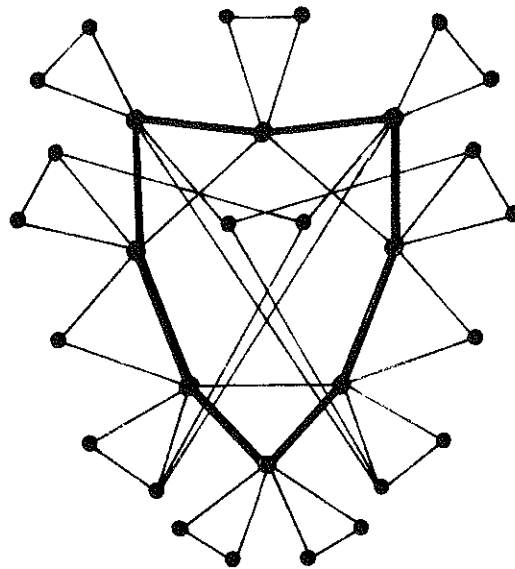


FIGURE 42 : En regard du nombre d'atomes (-) déplacés, on trouve les graphes de cycles utilisés et les termes du développement de Log Z.



U7



U8

FIGURE 43 : Topologie du réseau<sup>4a</sup> au voisinage des cycles U 7 et U 8, tracés en gras ; les segments représentent les premiers voisinages ; on a porté tous les points voisins d'un ou plusieurs sommets du cycle.

TABLEAU VII

## INTERACTIONS U7-U3

nombre de U3 : 14 : 2 : 10 : 16 : 2 : 8

---

$f_{jk}$  : -1 :  $\phi_{-4}$  :  $\phi_{-2}$  :  $\phi_{-1}$  : 0 :  $\phi_1$

## INTERACTIONS U8-U3

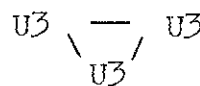
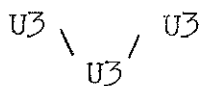
nombre de U3 : 16 : 2 : 8 : 18 : 10

---

$f_{jk}$  : -1 :  $\phi_{-3}$  :  $\phi_{-2}$  :  $\phi_{-1}$  :  $\phi_1$

c) Les graphes à 3 sommets

Les seuls graphes à plus de deux sommets que nous utilisons figurent ci-dessous



Ils sont tracés sur le réseau adjoint.

Pour le premier  $\frac{r_\ell}{\prod_{i=1}^{\ell} t_i!} = \frac{3}{3!}$ ; le nombre de positions du

sommet central est  $N'$  et les positions des autres sont indépendantes; ainsi, d'après le tableau VI

$$b_\ell = \frac{N'}{2} \left[ -7 + 12\phi_{-1} + 6\phi_{-2} + 6\phi_1 \right]^2$$

TABLEAU VIII

TRIANGLES DE U<sub>3</sub>-

figure	multiplicité $\times \frac{1}{N'}$	$f_{jk}$
3,4,4	3 × 6	$\phi_{-2} \phi_1^2$
2,3,4	12 × 6	$\phi_{-2} \phi_{-1} \phi_1$
2,2,3	6 × 6	$\phi_{-2} \phi_{-1}^2$
2,2,2	2 × 6	$\phi_{-1}^3$
1,2,4	6 × 6	$-\phi_1 \phi_1$
1,2,3	12 × 6	$-\phi_{-2} \phi_{-1}$
1,2,2	9 × 6	$-\phi_{-1}^2$
1,1,4	3 × 6	$\phi_1$
1,1,3	3 × 6	$\phi_{-2}$
1,1,2	6 × 6	$\phi_{-1}$
1,1,1	1 × 6	-1
0,4,4	6 × 3	$-\phi_1^2$
0,3,3	6 × 3	$-\phi_{-2}^2$
0,2,2	12 × 3	$-\phi_{-1}^2$
0,1,1	6 × 3	-1
0,0,0	1	-1



Pour le graphe triangulaire  $\frac{r_2}{\prod_{i=1}^r t_i} = \frac{1}{3!}$ . Dans la sommation

sur les positions (formule 35), nous regroupons les termes par triangles égaux sur le réseau adjoint ; les différents triangles sont représentés dans le tableau VIII par les trois ordres de voisinage séparant les trois points ; par exemple 1, 1, 1 désigne un triangle de premiers voisins et 0, 3, 3 un triangle dont deux sommets sont confondus et troisièmes voisins du dernier ; la multiplicité est le nombre de fois où la figure est rencontrée dans la sommation ; c'est le produit du nombre de graphes que l'on peut tracer sur le réseau, par le nombre de permutations de sommets étiquetés sur ce graphe ; la formation de ce tableau est expliquée dans l'appendice IV, 2.

Le développement de Log Z, classé par nombre d'atomes (-) déplacés, est finalement donné par le tableau IX.

### TABEAU IX

#### DEVELOPPEMENT DE Log Z

nombre d'atomes	
3	$z^{-6}$
6	$3 z^{-10} + 6 z^{-11} - \frac{31}{2} z^{-12} + 3 z^{-13}$
7	$3 z^{-14}$
8	$3 z^{-15}$
9	$21 z^{-14} + 38 z^{-15} - 87 z^{-16} - 270 z^{-17}$ $+ 459,33 z^{-18} - 150 z^{-19} + 12 z^{-20}$
10	$6 z^{-16} + 30 z^{-18} + 48 z^{-19} - 150 z^{-20} + 24 z^{-21}$
11	$6 z^{-18} + 24 z^{-19} + 57 z^{-20} - 162 z^{-21} + 36 z^{-22} + 9 z^{-23}$

Au moyen de ce tableau, on peut calculer, à tous les stades du développement, les fonctions thermodynamiques ; pour le paramètre d'ordre à grande distance, on utilise les formules (37) et (38) dans lesquelles  $\sum t_{\ell}^i m_i$  désigne le nombre d'atomes.

## D.- DISCUSSION

=====

### 1°) Ordre à grande distance

Il est important de connaître la "température critique de basse température",  $T_{CBT}$ , c'est-à-dire la température à laquelle s'annule l'ordre à grande distance donné par le développement basse température, supposé illimité. Si la transition est du second ordre, elle se produit à cette température ; si elle est du premier ordre,  $T_{CBT}$  est supérieure à la température de transition et représente la limite de métastabilité de la phase basse température ; de plus, la connaissance de  $T_{CBT}$  va nous permettre d'extrapoler la forme de la courbe d'ordre à grande distance en fonction de la température à partir de la forme donnée par le développement limité ; ceci est important car cette courbe peut être confrontée directement avec les résultats expérimentaux.

On peut obtenir une valeur de  $T_{CBT}$  en extrapolant une suite de valeurs approchées données par les différents stades du développement. Deux valeurs peuvent être données à chaque stade (<sup>26</sup>) : ce sont la température à laquelle s'annule le paramètre d'ordre à grande distance  $S$  et la température du maximum de chaleur spécifique. Les deux suites sont portées figure 44 et on peut admettre qu'elles conduisent à une température extrapolée comprise entre  $1,9 V_2/k$  et  $2,3 V_2/k$ . Sur la figure 45a, nous avons porté une courbe de variation de  $S$  donnée par la meilleure approximation, et la même courbe corrigée de façon à "tomber" sur l'axe des  $T$  à  $T_{CBT}$ .

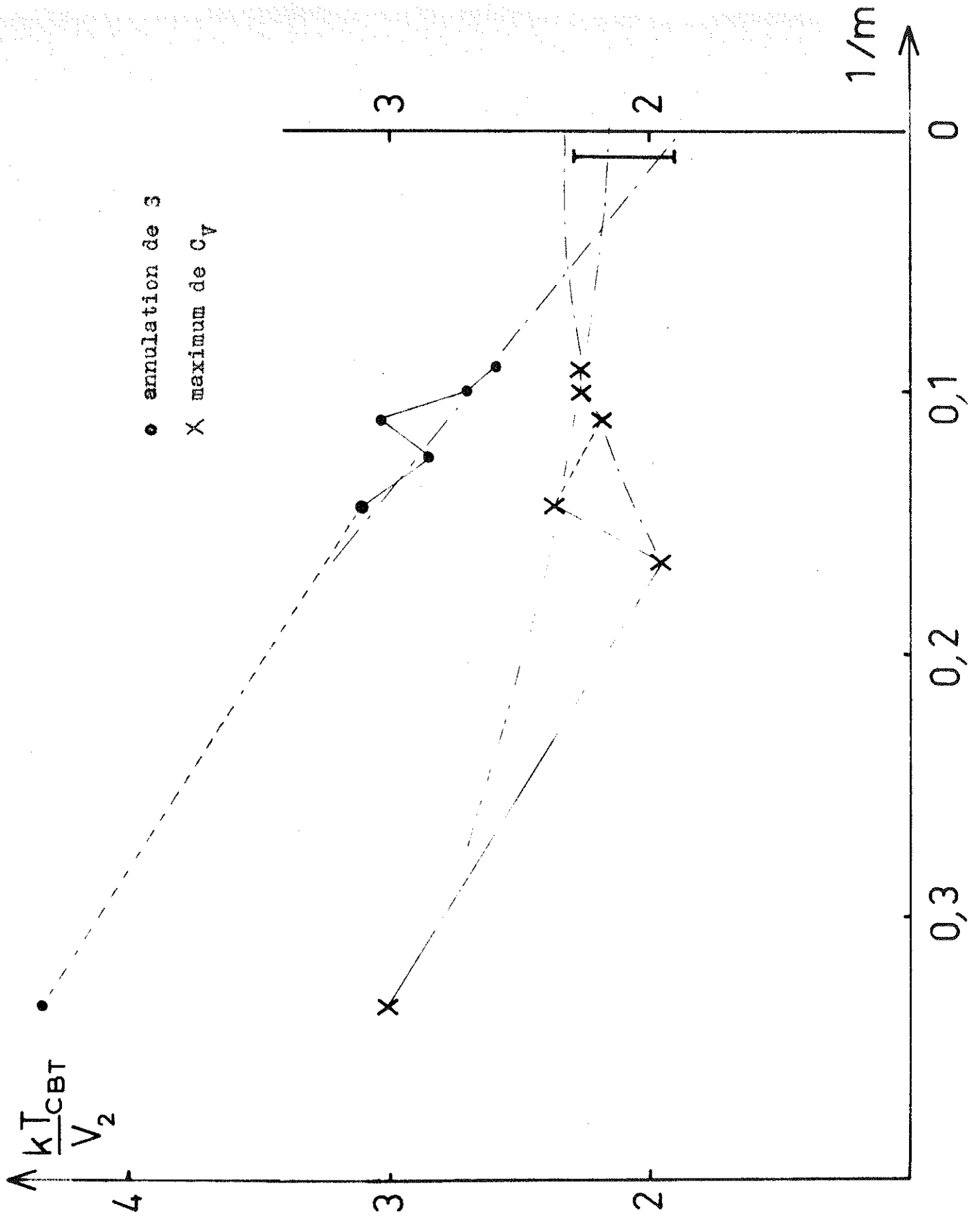


FIGURE 44 : Suite d'approximations pour la température critique de basse température . En abscisse, l'inverse du nombre maximum d'atomes (-) déplacés.

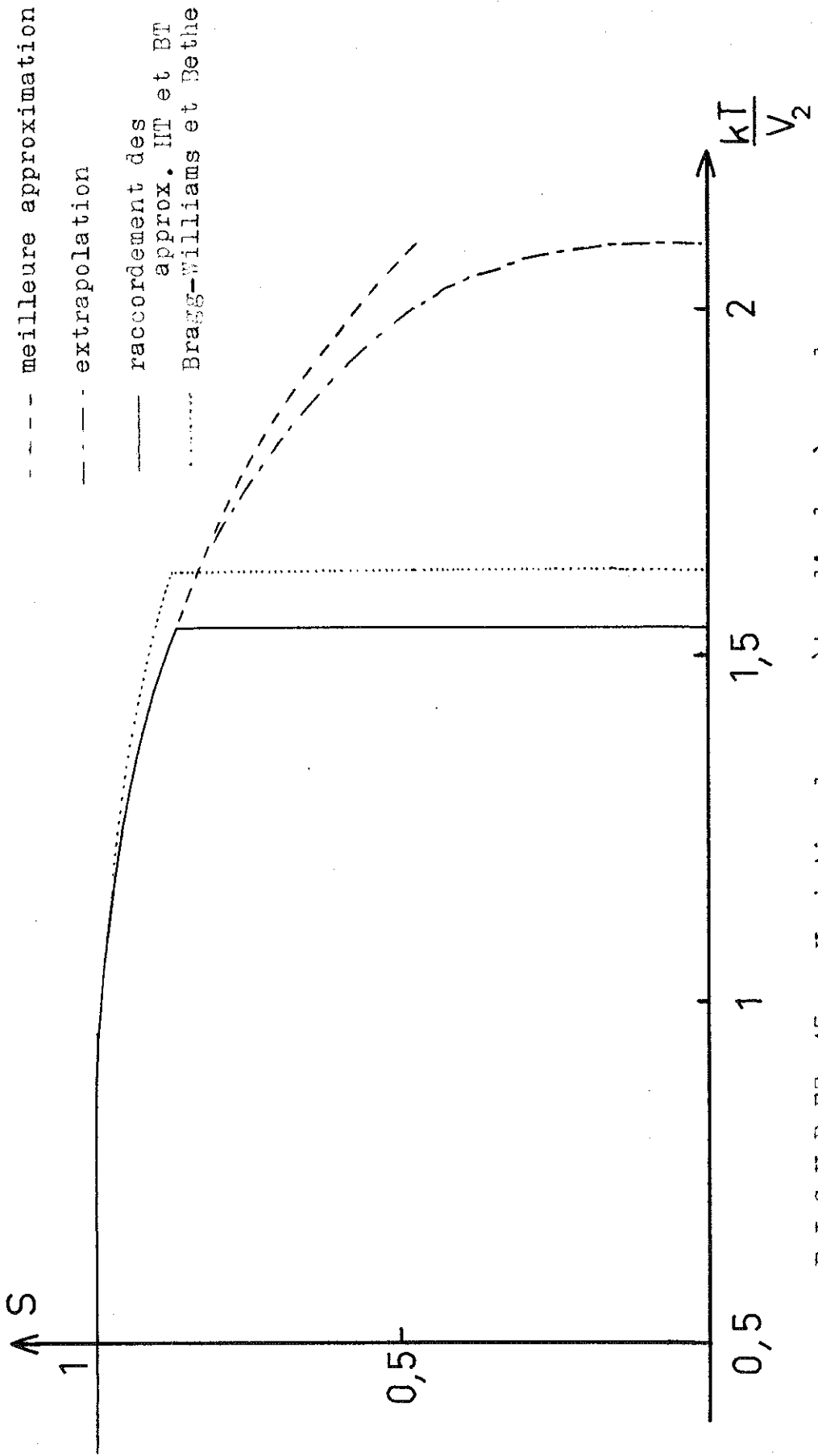
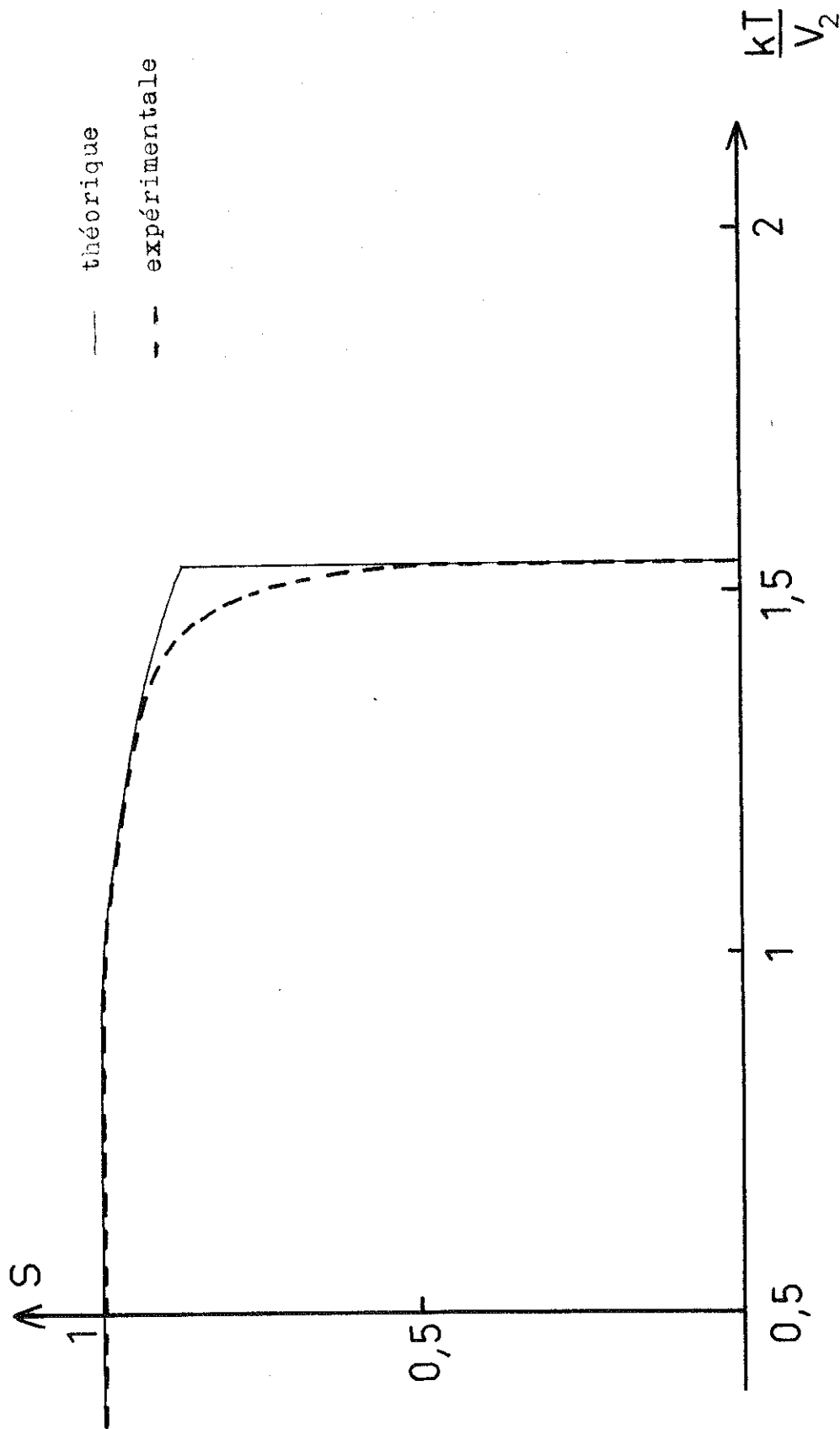


FIGURE 45a : Variation du paramètre d'ordre à grande distance en fonction de la température : courbes théoriques . L' origine des températures est hors du diagramme .



F I G U R E 45b : Variation du paramètre d'ordre à grande distance  
 en fonction de la température : comparaison des  
 résultats théoriques et expérimentaux ; les échelles  
 de températures ont été ajustées de façon à faire  
 coïncider les transitions .

Si nous comparons les valeurs de  $Z_{HT}$  et de  $Z_{BT}$  données par les séries haute et basse température, nous voyons qu'elles se croisent à  $T_c = 1,55 V_2/k$ . Toutefois, si l'approximation basse température est relativement précise, il n'en est pas de même pour l'approximation haute température ; nous avons dit au chapitre précédent qu'elle était incertaine pour  $T < 2V_2/k$ . Le signe des erreurs est tel que  $T_c > 1,55 V_2/k$  et on ne peut pas affirmer avec certitude que  $T_c$  soit inférieur à  $T_{CBT}$  ; nos résultats ne permettent donc pas d'affirmer que la transition soit du premier ordre, bien que ce fait ait été prévu par la théorie des groupes (<sup>32</sup>). Nous avons néanmoins considéré comme le meilleur, et porté sur la figure, le résultat obtenu par raccordement des développements de  $Z_{HT}$  et  $Z_{BT}$ .

Nous y avons également porté le résultat obtenu par raccordement des approximations de Bethe et de Bragg-Williams : il est peu différent du précédent. Sur la figure 45 b, on peut comparer le meilleur résultat avec la courbe expérimentale (<sup>16</sup>), tracée dans une échelle de température telle que la transition se produise à  $T_c$ . Le caractère le plus marquant de cette courbe est l'effrondement de l'ordre dans les  $50^\circ$  (c'est-à-dire  $1/20 T_c$ ) précédant la transition. Malheureusement, la courbe théorique ne reproduit pas ce comportement même si on élève  $T_c$  jusqu'à  $2 V_2/k$  ; on doit en conclure que le type d'interaction envisagé n'est pas assez réaliste.

Essayons de voir comment il devrait être modifié. Remarquons tout d'abord que des excitations ne déplaçant que quelques atomes s'installent progressivement lorsqu'on élève la température ; au contraire, des excitations volumineuses sont très rares tant que la température est faible devant leur énergie et se développent en général rapidement lorsqu'elle lui devient comparable ; à la limite, si les excitations sont infinies, elles surgissent brusquement (Cf. Chapitre V, cas de  $Fe_3O_4$ ). Dans le comportement réel de

$\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ , on constate que  $S$  reste d'abord presque constant, puis tombe rapidement : ceci signifie que les grosses excitations s'installent avant que les petites n'aient beaucoup abaissé l'ordre ; donc les grosses excitations sont favorisées par la loi d'interaction, bien plus que ne le prévoit le modèle théorique, où la courbe métastable de  $S$  s'abaisse progressivement avant de tomber.

Deux modifications à loi d'interaction peuvent expliquer cet effet : l'extension de la distance d'interaction, et la présence d'interactions multiples. Sans exclure la première solution, nous pouvons mentionner deux avantages présentés par la seconde. D'une part, elle explique facilement le phénomène : si, au voisinage d'un atome déplacé, l'interaction entre deux autres est modifiée (interactions triples), on conçoit que des excitations étendues s'installent relativement plus facilement que des petites. D'autre part, cette solution est cohérente avec l'explication d'une autre anomalie ; on a remarqué que le signe de l'énergie  $V_2$  était opposé à celui que donnerait l'interaction coulombienne (Chapitre II), et ceci a été attribué aux déplacements des oxygènes ; il est naturel que les distorsions introduites dans le réseau compact des oxygènes par la substitution d'un cation perturbe les interactions entre cations du voisinage.

Dans cette interprétation, tout se passe comme si l'énergie d'interaction  $V_2$  décroissait lors de la disparition de l'ordre ; un tel effet est analogue à la perturbation apportée aux phénomènes magnétiques par la variation de l'interaction d'échange avec la distance (<sup>33</sup>) ; toutefois, l'effet est ici bien plus important.

2°) Ordre à courte distance

La corrélation, ou ordre à courte distance, entre seconds voisins,  $\alpha_2$ , apparaît dans nos résultats. La formule (2) (Ch. I) s'écrit en effet

$$E = E_0 - \frac{9}{2} N' V_2 \alpha_2$$

Avec nos conventions  $E = 0$  pour  $\alpha_2 = \frac{1}{3}$  (état fondamental) d'où

$$(40) \quad \alpha_2 = \frac{1}{3} - \frac{2}{9} \frac{E}{N' V_2}$$

Les valeurs de  $\alpha_2$ , et celles de l'énergie et de l'entropie (égale à  $k \log Z + \frac{E}{T}$ ), sont portées dans le tableau X ; on a également porté les valeurs de  $\alpha_2$  expérimentales et calculées par YAMADA et YOSHIMORI (Y.Y.).

TABLEAU X

Fonctions thermodynamiques pour  $Fe_5LiO_8$

Température	0	$T_c = 1,55 V_2/k$	$2,5 V_2/k$	$\infty$	
Energie par site (N sites)	0	0,045 $V_2$	0,155 $V_2$	0,186 $V_2$	0,238 $V_2$
Entropie par site	0	0,035 k	0,106 k	0,123 k	0,133 k
$\alpha_2$	0,33	0,294	0,195	0,169	0,122
$\alpha_2$ (Y.Y.) (18b)					0,11
$\alpha_2$ exp. (15)			0,08 à 0,11		



Les corrélations à température infinie ont été calculées par K. YAMADA et A. YOSHIMORI (<sup>18</sup> b).

Ayant réussi à écrire les restrictions imposées par la condition d'ANDERSON à la transformée de Fourier de la structure, ils ont cherché la plus probable des fonctions vérifiant ces restrictions.

La connaissance de cette transformée de Fourier permet une comparaison directe avec les mesures de diffusion, et le calcul des corrélations à toutes distances. Ils trouvent  $\alpha_2 = 0,11$ , nombre auquel nous conduit l'approximation de Bethe, et qui est légèrement inférieur à la valeur, plus exacte, portée dans le tableau.

Les mesures (Ch. I, Appendice I, 1), effectuée aux températures  $1,05 T_C$  et  $1,15 T_C$ , conduisent à des valeurs de  $\alpha_2$  dispersées entre 0,08 et 0,11 ( $\pm 0,04$ ). Le résultat théorique est beaucoup plus grand, puisque  $\alpha_2$  varie de 0,195 à 0,169 dans un intervalle de température incluant largement les points de mesure ; la différence est supérieure aux incertitudes.

Ce désaccord est sans doute de même nature que celui observé sur les courbes de S. Nous avons admis au paragraphe précédent que tout se passait comme si l'énergie  $V_2$  décroissait lors de la disparition de l'ordre : il est normal que dans la phase désordonnée l'ordre à courte distance soit inférieur à celui que nous avons calculé. En fait, la valeur expérimentale est proche de la valeur calculée à  $T = \infty$  ; dans cette interprétation,  $V_2$  serait donc réduit à une valeur très faible dans la phase désordonnée.

## APPENDICE IV - 1

=====

Nous devons chercher les cycles "utiles" Un jusqu'à U11 ; ils peuvent être obtenus à partir des cycles incontractiles de longueur n, que nous appelons in, pour  $n < 11$ . En fait, il nous a paru superflu d'utiliser les cycles i10 et i11 ; pour engendrer un cycle U11, un cycle i10 devrait comprendre une chaîne de 8 sommets "utiles" consécutifs ; or une telle chaîne se refermerait difficilement sur deux autres sommets car les chaînes à la fois "utiles" et incontractiles ont un grand rayon de courbure. L'argument vaut a fortiori pour la filiation i10-U10 ou i11-U11.

Nous recherchons donc les cycles incontractiles inférieurs ou égaux à i9. L'examen visuel montre la présence des triangles i3, en nombre  $N'$ , et des pentagones i5, en nombre  $3N'$ . Pour chercher des cycles plus longs, il faut un procédé au moins semi-systématique. Le procédé utilisé repose sur les propriétés vectorielles des cycles ; on sait que les cycles d'un graphe (l'ensemble des liaisons entre premiers voisins sur le réseau 4a est un graphe) forment un espace vectoriel ( $2^1$ ) ; la figure 46 montre comment s'opèrent les additions de cycles ; tout cycle est donc égal à la somme de cycles pris dans une base. Cette base, de  $2N'$  éléments ( $2^1$ ), peut être choisie dans l'ensemble des  $N'i3$  et des  $3N'i5$  ; nous n'avons pas démontré rigoureusement cette proposition ; la conviction intuitive que nous avons repose sur l'existence d'une partition de l'espace en cellules limitées par un triangle et trois pentagones (Fig. 47).

Il suffit de construire toutes les sommes possibles de pentagones et de triangles pour trouver tous les cycles. Les sommes que nous avons examinées (en les reportant sur un modèle tridimensionnel de la structure) sont portées figure 48 ; il est inutile de chercher des sommes où un triangle a deux côtés libres (cycle contractile), ainsi

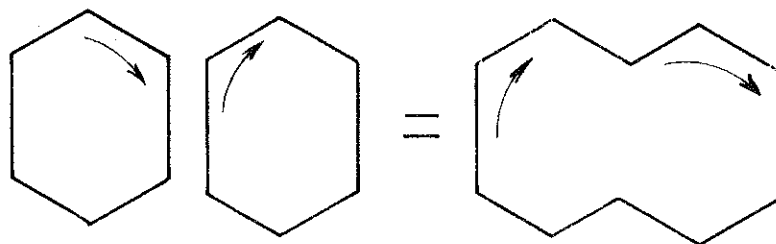


FIGURE 46 : Règle d'addition des cycles

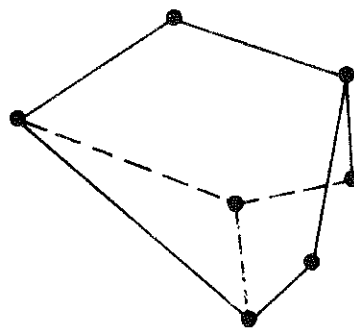


FIGURE 47 : Cellule limitée par un triangle et 3 surfaces gauches à contours pentagonal ; il est possible de réaliser une partition de l'espace en cellules de ce type, dont les sommets sont ceux du réseau 4 a.

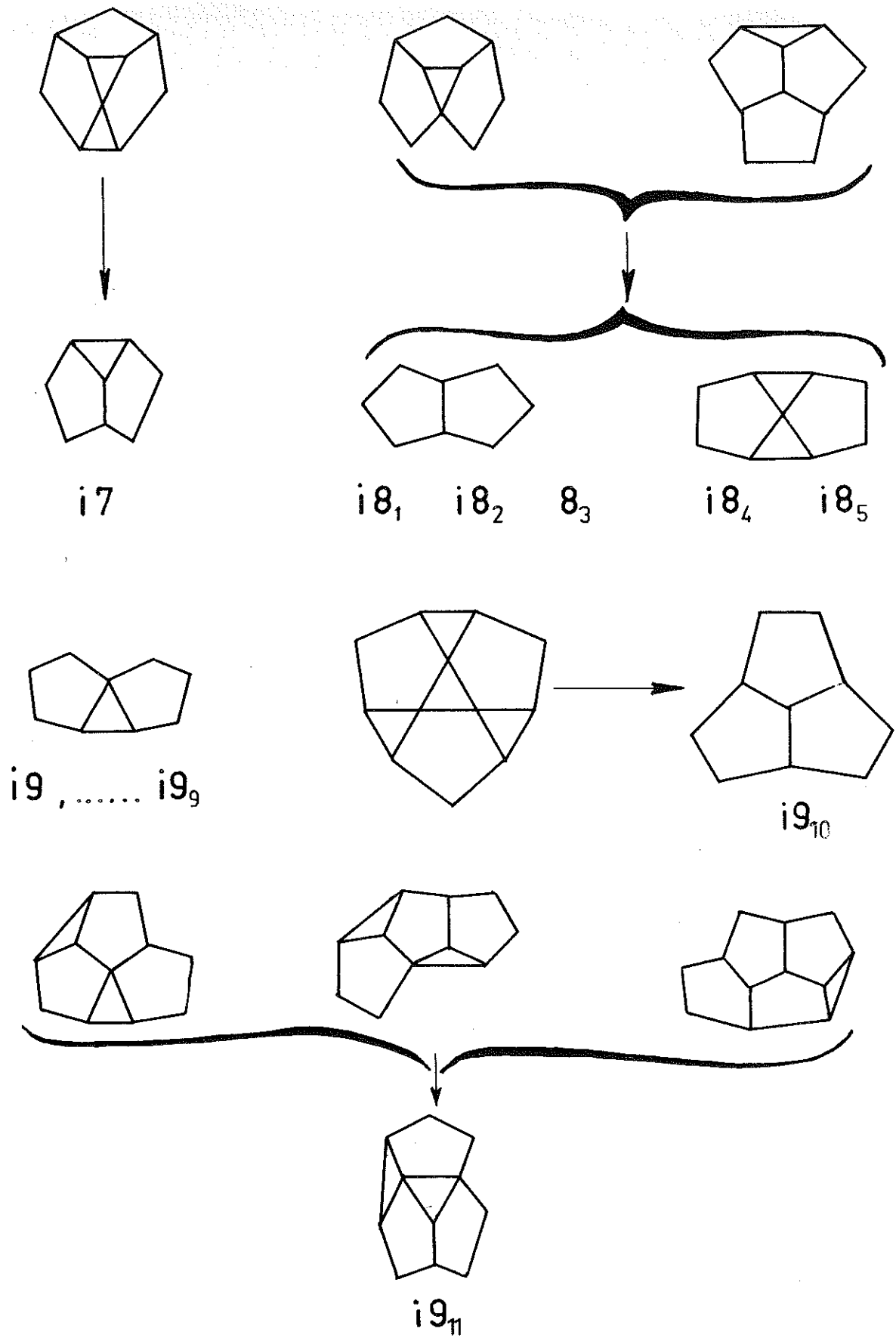
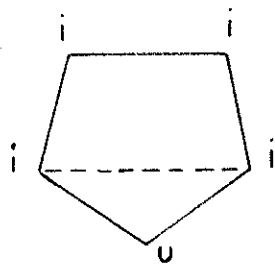
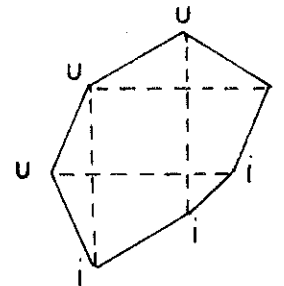


FIGURE 48 : Les sommes de triangles et pentagones ; les flèches indiquent celles qui ont le même contour ; on a indiqué la numérotation des cycles incontractiles correspondant.

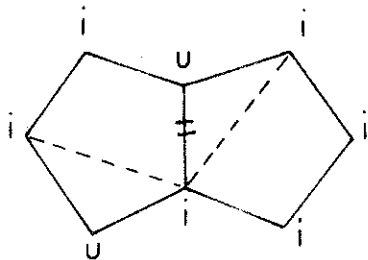
que des sommes comportant deux pentagones ayant deux côtés communs (ils sont équivalents à un triangle et un pentagone). La figure 49 montre les cycles obtenus et leur filiation ; la nomenclature des cycles "utiles" est définie par cette figure. On voit que les cycles i8 et i9 n'engendrent que des cycles propres de plus de 10 sommets et les cycles engendrés par i9 sont en majorité de plus de 11 sommets ; ceci rend très probable l'inutilité des cycles i10 et i11 pour notre développement.



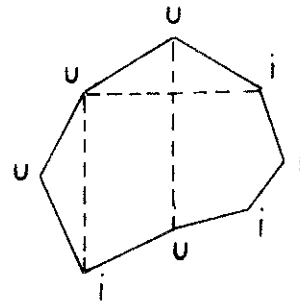
$i_5 \rightarrow U_7, U_8$



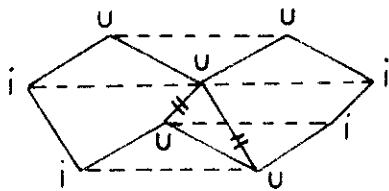
$i_7 \rightarrow U_9, U_{12}$



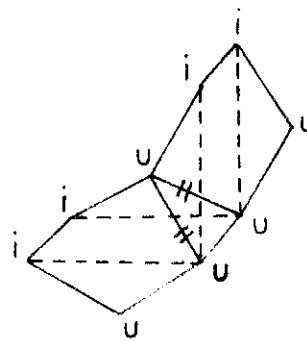
$i_{8_2} \rightarrow U_{11_1}, U_{13_1}$



$i_{8_5} \rightarrow U_{11_2}, U_{13_2}$



$i_{9_4} \rightarrow U_{11_3}$



$i_{9_7} \rightarrow U_{11_4}$

**FIGURE 49** : Structure des cycles incontractiles qui engendrent les cycles "utiles" jusqu'à  $U_{11}$ . On a représenté par des traits tiretés les vecteurs  $a$ , côté de la maille cubique. Les arêtes barrées représentent des premiers voisinages, mais n'appartiennent pas au cycle. Les sommets sont désignés par  $u$  ou  $i$  selon qu'ils sont utiles ou inutiles.

.../...

.../...

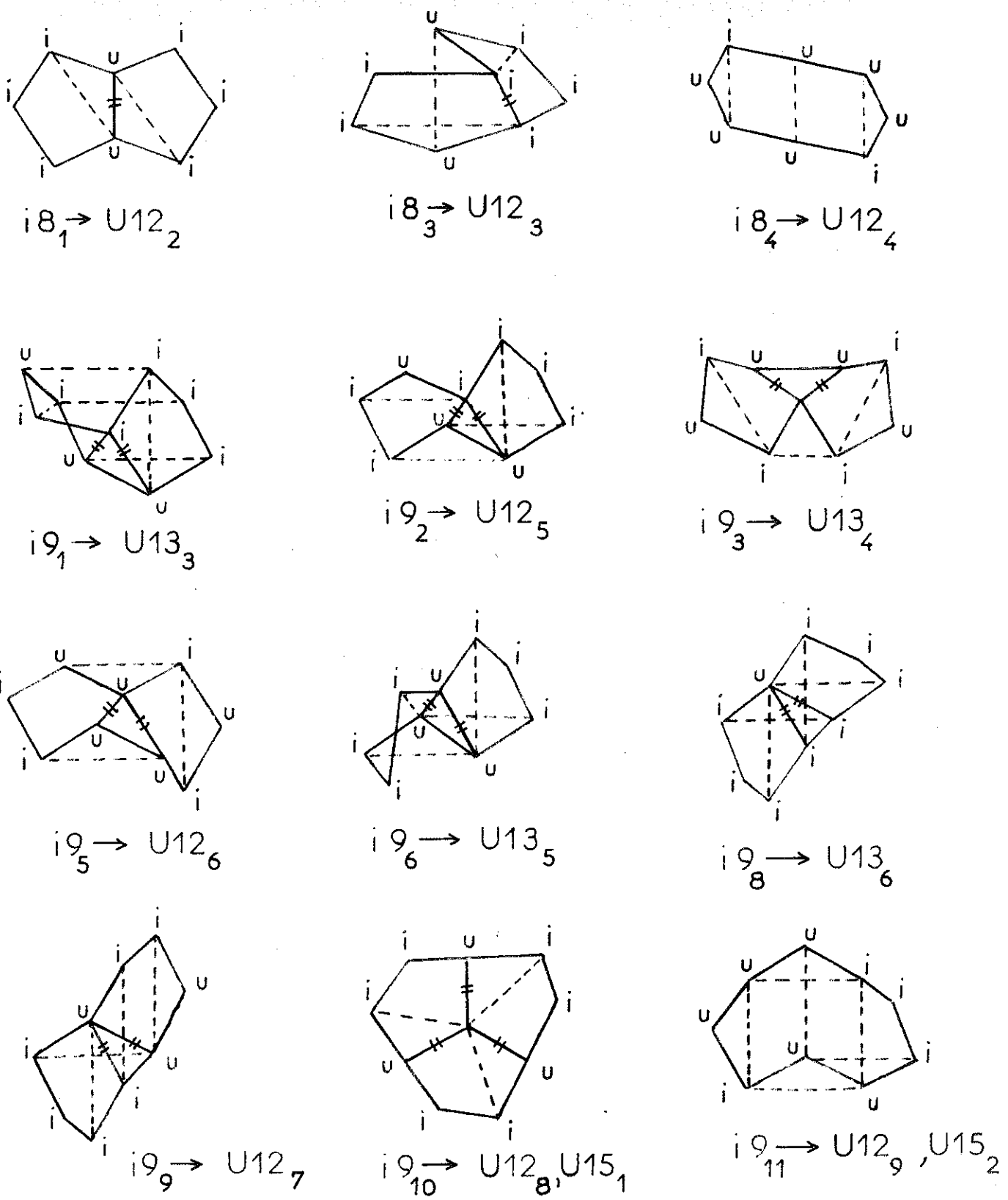


FIGURE 49 (suite) : Cycles incontractiles inférieurs à  $i_{10}$ , inemployés dans notre développement (engendrent des cycles utiles supérieurs à  $U_{11}$ ).

## APPENDICE IV, 2

=====

Nous cherchons tous les triangles du réseau 4a, dont le plus grand côté représente un voisinage d'ordre inférieur ou égal à 4.

Cherchons d'abord ceux dont le plus petit côté représente un voisinage d'ordre supérieur ou égal à 2. Si deux points sont 2<sup>eme</sup>, 3<sup>eme</sup> ou 4<sup>eme</sup> voisins, ils ont un premier voisin commun, et un seul ; en traçant les premiers voisinages, on peut donc construire sur ces triangles la figure



Ces hexagones se déduisent tous des cycles incontractiles 15 (Cf. Appendice IV, 1) ; l'étoile à trois branches est facile à trouver dans le premier voisinage d'un site. A partir de ces figures, on remonte aux triangles formés par les voisinages 3, 4, 4 ; 2, 3, 4 ; 2, 2, 3 ; 2, 2, 2.

Les triangles dont le plus petit côté est strictement inférieur aux deux autres et représente un voisinage d'ordre 1, engendrent de la même façon que précédemment, les figures





On obtient ainsi les triangles 1, 2, 4 ; 1, 2, 3 ; 1, 2, 2.

Nous cherchons ensuite les triangles dont les deux plus petits côtés représentent un voisinage d'ordre 1, soient 1, 1, 4 ; 1, 1, 3 ; 1, 1, 2 ; 1, 1, 1 ; puis ceux dont deux sommets au moins sont confondus .

## CHAPITRE V

---

### CAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Ainsi qu'il a été précisé au Chapitre I, l'ordre s'établit dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , entre les ions  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$  présents en proportions égales sur le réseau B ; en réalité ces ions, identiques à un électron près, n'ont pas à se déplacer, et c'est la répartition des électrons, à raison d'un pour deux sites, qui détermine la configuration. Nous désignons par (-) les ions  $\text{Fe}^{++}$  et (+) les ions  $\text{Fe}^{+++}$ . Nous avons établi (Ch. II, C, 1°) qu'une interaction  $V_2$  négative entraîne la formation d'une structure ordonnée identique à la structure observée.

Avant d'aborder l'étude thermodynamique de ce cas, nous devons souligner l'analogie qu'il présente avec le ferroélectrique  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Dans ce composé les groupes  $\text{PO}_4^{---}$  sont reliés entre eux par un réseau de liaisons hydrogène (<sup>34</sup>) ; cette situation est comparable à celle de la glace, rappelée au Chapitre I, § C. En effet chaque groupe  $\text{PO}_4^{---}$  est au centre d'un tétraèdre de protons, dont deux sont proches de lui et deux plus éloignés ; ceci est analogue à un tétraèdre de sites B contenant deux ions (+) et deux ions (-). De plus, la répartition spatiale des centres des groupes  $\text{PO}_4^{---}$  est topologiquement identique à la répartition des centres des tétraèdres de sites B premiers voisins dans les spinelles : elle n'en diffère que par une déformation quadratique ; et la configuration ordonnée de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est identique à celle de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . SLATER (<sup>34</sup>) a montré que la polarisation de ce corps devrait constante dans la phase ordonnée, pour disparaître brusquement à la transition\*.

---

\* En réalité la transition est étalée sur quelques centièmes de  $T_c$ , et elle est du 2ème ordre ; ceci s'explique par le relâchement de la condition d'invariance des tétraèdres (<sup>35</sup>).

De même, dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , si la condition d'Anderson est rigoureusement vérifiée, l'ordre à grande distance doit rester constant de  $0^\circ\text{K}$  à la transition. Il existe toutefois une différence entre ces deux corps : les protons de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  s'ordonnent parce que l'écart à la symétrie cubique rend distinctes, en particulier par leur énergie, les différentes configurations d'un tétraèdre. Cette asymétrie n'existe pas dans les spinelles et nous avons dû introduire une interaction  $V_2$  entre tétraèdres pour expliquer la formation de l'ordre. Du point de vue théorique, la différence est importante ; pour  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , l'énergie est attachée à chaque tétraèdre ; pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  elle provient des interactions entre tétraèdres voisins.

Dans le premier cas la coopération tient seulement au fait que deux tétraèdres voisins ont un sommet commun ; dans le deuxième cas, l'interaction a, elle aussi, un caractère coopératif ; le phénomène est donc doublement coopératif, ce qui explique que la série haute température trouvée au Chapitre III pour  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  soit à deux dimensions.

#### APPROXIMATION HAUTE TEMPERATURE

=====

L'approximation de Bethe peut être effectuée pour le rapport de concentration 1/1 comme pour le rapport 3/1 (Ch. III).

Pour un réseau de  $4N'$  sites, la formule (6) s'écrit maintenant

$$(41) \quad Z_{\text{HT}} = 6^{N'} \langle z_0 \rangle^{N'}$$

car chaque tétraèdre peut prendre six configurations. La moyenne  $\langle z_0 \rangle$  des facteurs de Boltzmann pour un tétraèdre pair 0 entouré par quatre tétraèdres impairs (voir les définitions au Chapitre III) est facilement trouvée égale à

$$\langle z_0 \rangle = \frac{(2+z)^4}{6^3}$$

d'où

$$(42) \quad z_{HT} = \left( \frac{(2+z)^4}{36} \right)^{N'}$$

Une série haute température peut être établie, comme cela a été fait au Chapitre III pour  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ . Les éléments à modifier sont : le nombre de configurations d'un tétraèdre, qui passe de quatre à six, et les paramètres  $a, a', g, h$  (formule (13)) ; en conséquence les matrices (G) et (H) sont également modifiées et leur ordre passe de quatre à six. Il en résulte un allongement important du temps de calcul ; c'est pourquoi nous n'avons pas encore déterminé cette série.

#### APPROXIMATION BASSE TEMPERATURE

=====

Un état quelconque du cristal peut être obtenu à partir de l'état totalement ordonné par des déplacements d'atomes. Au Chapitre IV, nous avons montré que la condition d'ANDERSON contraint ces déplacements à s'effectuer le long de chaînes d'atomes fermées ou infinies ; nous avons appelé excitation élémentaire le déplacement d'une chaîne ; ceci est valable pour les rapports de concentration 1/1 ou 3/1.

La structure ordonnée de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est formée de plans parallèles à (001), remplis alternativement d'ions  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$ .

La figure 50 montre un modèle à deux dimensions qui présente la même propriété ; on y voit qu'une chaîne d'atomes déplacés rencontre des cotes constamment croissantes ou décroissantes ; une telle chaîne ne peut se refermer ; elle est donc infinie. Elle s'étend d'une face à l'autre d'un cristal de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Nous construisons un développement en série basse température, suivant la méthode exposée au Chapitre IV. Toutefois, nous nous limitons au terme correspondant au déplacement d'une seule chaîne d'excitation ; alors

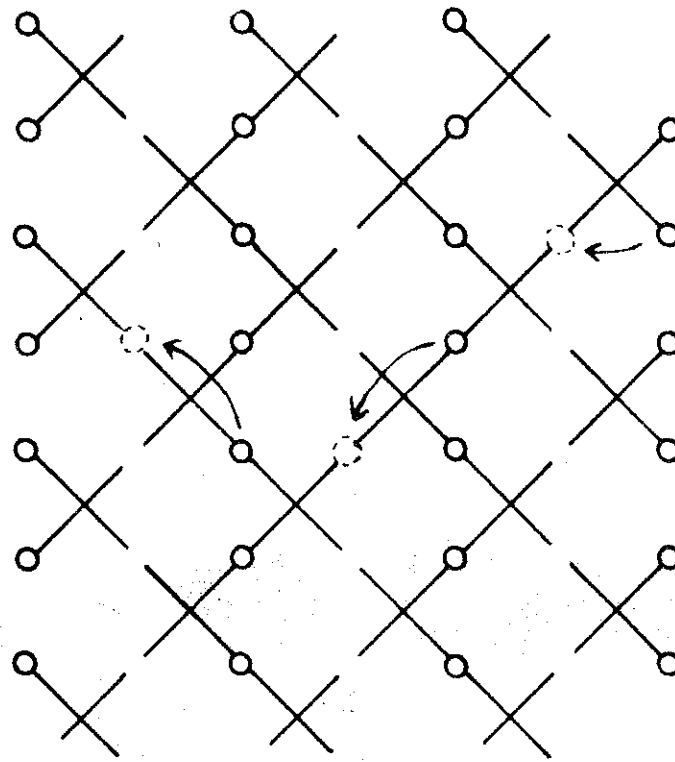
$$(43) \quad Z_{\text{BT}} = z^N \left[ 1 + \sum_i z^{q_i} + \dots \right]$$

Dans cette formule<sup>\*</sup>, où  $z = \exp - \beta V_2$ , le facteur  $z^N$  vient de ce que l'énergie de l'état fondamental est  $V_2$  ;  $i$  désigne les différentes chaînes d'excitations, d'énergie  $q_i V_2$ .

Il faut évaluer la somme sur  $i$ . Si  $n = N^{1/3}$ , la chaîne d'excitation aura environ  $n^2$  points de contact possibles avec la face inférieure du cristal et passera par environ  $n$  atomes. D'autre part la chaîne peut être droite ou coudée en chaque point (fig. 51) ; en additionnant les énergies attachées aux diabolos centrés d'une part sur les atomes de la chaîne, d'autre part sur les atomes voisins, on calcule l'augmentation d'énergie par atome de la chaîne : le résultat est  $-3V$  pour un atome sur lequel la chaîne est coudée, et  $-2V$  lorsqu'elle est droite. On peut construire la chaîne de proche

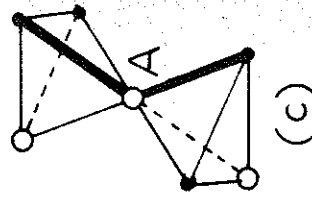
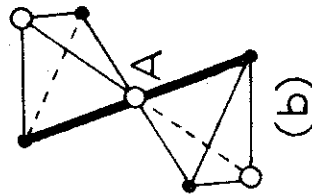
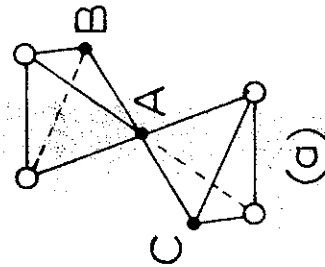
---

\* Dans une publication (36), nous avons écrit pour le terme constant du crochet, 6 au lieu de 1. L'opportunité de l'une ou l'autre écriture peut être discutée, mais toutes les deux conduisent au même résultat lorsqu'on élève  $Z$  à la puissance  $\frac{1}{N}$ .



**FIGURE 50** : Modèle plan analogue à  $Fe_3O_4$  ; on a figuré le déplacement d'une chaîne d'atomes.

○ atomes (+)  
 ● atomes (-)



**FIGURE 51** : (a) Configuration ordonnée - (b)

Une chaîne d'excitation.

droite passe par A ; le diabolos

centré en A a l'énergie V (sans

changement) - (c) Une chaîne d'excita-

tion coucée passe par A ; le diabolos A

à l'énergie 0 (variation -V). Dans les

deux cas les diabolos centrés en B et

C voient leur énergie passer de V

à 0.

en proche, en partant de la face inférieure du cristal : en chaque point, on a le choix entre les deux possibilités, chaîne droite ou chaîne coudée ; donc

$$(44) \quad \sum_i z^{q_i} \approx n^2 (z^{-2} + z^{-3})^n$$

Cette expression est remarquable en ce qu'elle s'évanouit au dessous d'une température limite, à cause de la grande valeur de  $n$ . Cette température limite est donnée par

$$z^{-2} + z^{-3} = 1$$

d'où l'on tire, pour la température réduite  $\frac{kT}{|V_2|}$ , la valeur 3,556. Si l'on complétait le développement, cette valeur serait modifiée mais la conclusion qualitative, c'est-à-dire l'absence d'excitation au-dessous d'une certaine température, resterait valable. Au-dessous de cette température

$$(45) \quad Z_{BT} = z^N$$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  présente donc la même propriété que le modèle de SLATER de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pour la même raison ; d'ailleurs l'expression (43) (44) de  $Z_{BT}$  est semblable à celle donnée par NAGLE (27) pour l'équivalent plan de ce dernier corps.

## DISCUSSION

=====

Si on compare les expressions (42) de  $Z_{HT}$  et (45) de  $Z_{BT}$ , on voit qu'elles sont égales pour

$$z_c = \frac{2 + z_c}{3} \sqrt{\frac{3}{2}}$$

soit  $\frac{kT_c}{|V_2|} = 3,106$

Nous prendrons ce nombre comme température de transition, puisqu'il est inférieur à la température limite trouvée plus haut. L'ordre est donc complet entre 0°K et  $T_c$  ; au-dessus de  $T_c$ , le cristal est désordonné et peut être décrit par l'approximation haute température. Toutefois, pour  $\frac{kT}{|V_2|}$  compris entre 3,106 et 3556, la phase désordonnée peut être métastable.

Ici encore, on peut admettre qu'un calcul plus rigoureux ne changerait pas la conclusion qualitative, à savoir le maintien de l'ordre complet jusqu'à la température de transition, puis sa disparition brusque.

Les résultats expérimentaux semblent appuyer cette conclusion. Les mesures de résistivité dues à VERWEY et HAAYMAN (37) d'une part, CALHOUN (13) d'autre part, montrent une variation brusque, d'un facteur 100, apparemment sans évolution prémonitoire. Le paramètre d'ordre à grande distance peut être mesuré par diffraction de neutrons, grâce à la différence entre les sections efficaces de diffusion magnétique de  $Fe^{+++}$  et  $Fe^{++}$ . La variation de ce paramètre en fonction de la température n'a pas été publié jusqu'ici. Toutefois, SAMUELSEN et coll.(11), ayant fait des expériences de diffraction de neutrons, ont publié la variation de certaines réflexions, non expliquées mais caractéristiques de la phase ordonnée ; dans le cas d'un cristal synthétique, ces réflexions ont une intensité constante jusqu'au point de transition, où elles disparaissent en moins de 2°K ; dans le cas d'un cristal naturel, elles disparaissent au contraire progressivement dans un intervalle de 20°K. L'extinction d'un faisceau de neutrons en position de Bragg



fournit une évaluation des distorsions dues à la structure en domaines d'un cristal ordonné ; or cette extinction, mesurée par les mêmes auteurs sur une réflexion fondamentale d'un cristal synthétique, change également sur 2°K, pour rester constante ailleurs.

Les magnétites naturelles ont une composition moins bien définie que celle des échantillons synthétiques et leurs transitions sont systématiquement plus étalées ; les défauts (substitutions, lacunes) relâchent sans doute la condition d'ANDERSON et permettent à des excitations finies de s'installer. Ainsi, BLACKMANN et coll (<sup>38</sup>), observant l'effet de la structure en domaine sur un faisceau d'électrons passant près d'un cristal, constatent au point de transition un changement qui s'effectue en moins de 1°K pour les magnétites synthétiques contre 10°K pour les magnétites naturelles. L'étalement du pic de chaleur spécifique (4°K à mi-hauteur, 20°K au pied) observé par R.W. MILLAR (<sup>14</sup>) peut sans doute être attribué au fait que son échantillon était naturel.

En résumé, les résultats expérimentaux apportent à l'appui de notre conclusion, non pas une preuve formelle, mais de très fortes présomptions.

D'autre part, nos approximations permettent de calculer les principales fonctions, portées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Fonctions thermodynamiques pour  $Fe_3O_4$

Température	0	$T_c = 3,106  V_2 /k$		$\infty$
Energie par site	$V_2$	$V_2$	$0,408 V_2$	$0,333 V_2$
Entropie par site	0	0	$0,190 k$	$0,203 k$
$\alpha_2$	- 0,333	- 0,333	$0,062$	$0,111$

La valeur obtenue pour le paramètre d'ordre  $\alpha_2$  à température infinie est égale à celle trouvée par MATSUURA et coll. (<sup>18</sup>a) au moyen d'une approximation faite dans l'espace de Fourier.

La variation d'entropie à la transition trouvée par MILLAR, soit 0,246 k, n'est pas excessivement différente de celle que nous calculons (0,190 k) ; toutefois cet accord doit également être interprété comme une confirmation de l'hypothèse d'ANDERSON, qui conduit à une variation de 0,203 k entre l'ordre complet et le désordre complet ; la nouveauté de notre prévision, par rapport à celle d'ANDERSON, est que 95 % de cette variation se produit à la transition.

Il est important de signaler que nos hypothèses de départ ne sont pas les seules possibles. Nous avons supposé que les électrons supplémentaires étaient toujours localisés sur les ions  $Fe^{++}$  ; or MOTT (<sup>39</sup>) d'une part, ADLER (<sup>40</sup>) d'autre part, ont suggéré que les électrons pouvaient devenir libres (ou collectifs) au dessus de la transition ; celle-ci ne serait donc pas une transition ordre-désordre au sens strict, mais une transition de Wigner, ou de Mott. Dans une transition ordre-désordre, l'énergie d'ordre (ici l'énergie de Coulomb) est en compétition avec un terme d'entropie ; dans une transition de Wigner, l'énergie de Coulomb est en compétition avec l'énergie cinétique des électrons, et dans une transition de Mott avec l'énergie de covalence. Nos résultats, et la valeur de l'entropie calculée par ANDERSON (<sup>3</sup>), apportent deux arguments en faveur de l'hypothèse d'électrons toujours localisés :

1) La transition brusque, dépourvue de phénomènes prémonitoires, que l'on observe, est prévue dans cette hypothèse ;

2) La variation d'entropie calculée dans cette hypothèse est grossièrement égale à la variation mesurée. Dans un modèle d'électrons libres l'entropie dépend de la température de Fermi, qui n'est pas facilement calculable.

## CHAPITRE VI

### L'ETABLISSEMENT DU DESORDRE DANS $\text{FeLiO}_2$

Les exemples connus de transition ordre-désordre sont beaucoup moins nombreux pour d'autres corps que pour les spinelles ; il en existe cependant quelques-uns, en particulier celui du ferrite de Lithium  $\text{FeLiO}_2$ . Ce corps a la structure NaCl ; les ions  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Li}^+$  sont répartis en nombres égaux sur un réseau cubique à faces centrées et l'ordre-désordre se produit sur ce réseau.

La phase ordonnée stable, appelée  $Q_I$  ou  $\gamma$ , est quadratique et a été décrite par BARBLAN et coll. (<sup>41</sup>) ; elle est constituée d'un empilement de plans (001) dans lesquels les ions  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Li}^+$  sont ordonnés (Fig.52). Cette phase se transforme à 960°K en phase désordonnée  $\alpha$ . Il faut noter que cette dernière ne s'ordonne pas simplement ; elle ne peut se transformer en  $Q_I$ , que par l'intermédiaire d'une phase ordonnée métastable, appelée  $Q_{II}$  ou  $\beta$ . Les conditions de formation et la description de cette structure sont exposées dans les références (<sup>46</sup>) et (<sup>47</sup>). Les paramètres d'ordre à courte distance  $\alpha_i$  (définis au Chapitre I) ont été mesurés dans la phase  $\alpha$  par M. BRUNEL et nous-mêmes (<sup>42</sup>) ; ils sont portés dans le tableau XII, en comparaison avec ceux des phases ordonnées. On notera la similitude entre  $\alpha$  et  $Q_{II}$ , qui explique que la transition  $\alpha \rightarrow Q_{II}$  se produise, et non  $\alpha \rightarrow Q_I$ .

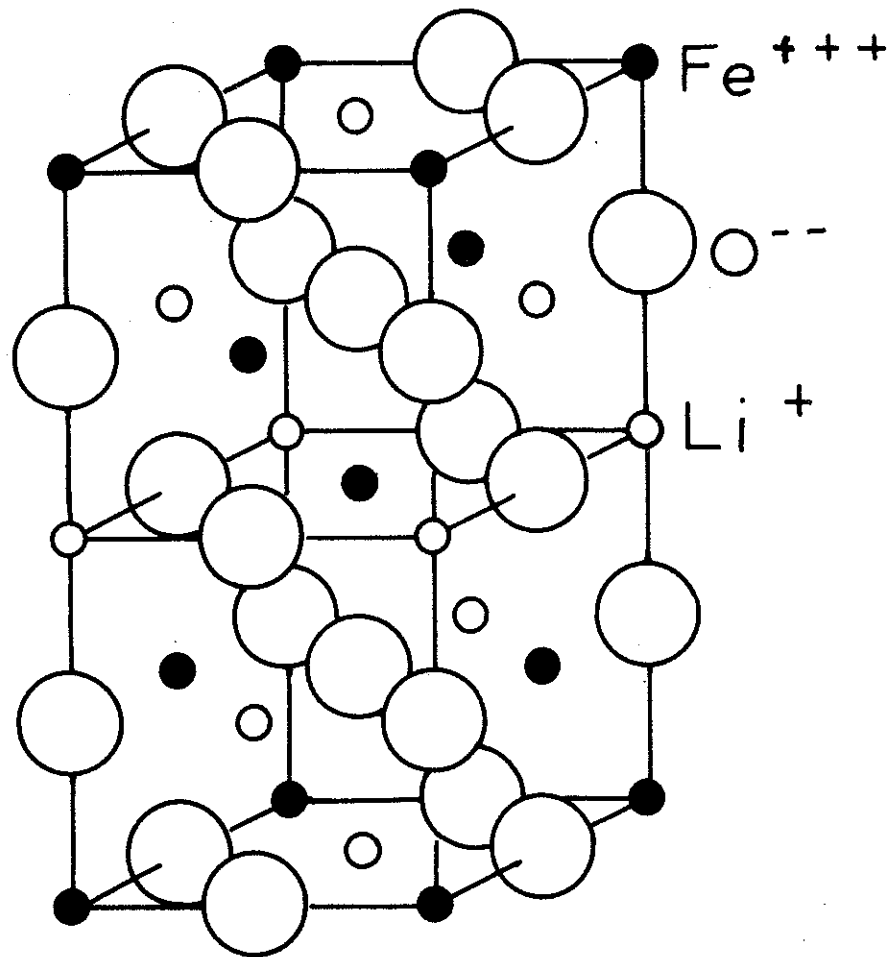


FIGURE 52 : FeLiO<sub>2</sub> ; structure  $\alpha_I$  ou  $\delta$  (d'après  
 FAYARD (Ann. Chim., 1961, 6, 1279).

TABLEAU XII

Paramètres d'ordre à courte distance  
dans les trois phases de  $\text{FeLiO}_2$ ,  
mesurés (phase  $\alpha$ ) ou calculés  
d'après la structure  
(phases  $Q_I$  et  $Q_{II}$ )

La signification du paramètre  $4\alpha_1 + \alpha_2$  est exposée au § E

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$4\alpha_1 + \alpha_2$
$Q_I$	-0,33	+0,33	+0,33	-0,33	-0,33	-1
$Q_{II}$	-0,17	-0,33	+0,17	0	+0,17	-1
$\alpha$ Désordonnée	-0,16	-0,23	+0,05	-0,01	+0,06	-0,87

- NECESSITE D'INTERACTIONS ETENDUES AU-DELA DES PREMIERS VOISINS.

=====

Nous avons dit, dans l'introduction, qu'une transition ordre-désordre dans un composé ionique implique la décomposition de l'énergie en une partie forte et une perturbation ; l'état fondamental pour la partie forte doit être suffisamment dégénéré pour avoir une entropie non nulle et être désordonné. Dans le cas des spinelles, cette situation apparait nettement, puisque l'ordre des premiers voisins n'implique pas l'ordre à grande distance. Dans le réseau cubique à faces centrées, l'ordre des premiers voisins n'impose l'ordre à grande distance que dans une direction de plan. DANIELIAN<sup>(43)</sup> a discuté ce phénomène à propos du modèle d'Ising antiferromagnétique avec interactions entre premiers voisins ; d'après ses résultats, il ne semble pas que la température de transition en soit considérablement abaissée : pour une même valeur absolue de l'interaction, la température de Néel du modèle antiferromagnétique serait le quart de la température de Curie du modèle ferromagnétique. Cet abaissement semble insuffisant pour expliquer la transition de  $\text{FeLiO}_2$  ; par ailleurs, les paramètres d'ordre à courte distance mesurés appellent une autre explication ; le tableau XII montre en effet que  $\alpha_1$  varie notablement d'une phase à l'autre ; il montre aussi que  $\alpha_2$  reste important en valeur absolue dans la phase désordonnée. On soupçonne donc que la partie forte de l'énergie inclut les interactions entre seconds voisins. C'est pourquoi nous allons rechercher l'état fondamental pour des interactions entre premiers et entre deuxièmes voisins, et déterminer dans quels cas cet état fondamental est dégénéré.

Ce problème a déjà été traité, particulièrement par VILLAIN<sup>(22,44)</sup> ; mais les auteurs précédents ne se sont pas arrêtés aux cas de

dégénérescence ; c'est pourquoi nous allons reprendre leurs raisonnements.

Ensuite, nous représenterons les résultats dans un espace de configuration qui permette une confrontation aisée avec l'expérience.

B.- LA METHODE DE LUTTINGER ET TISZA POUR LA RECHERCHE DE L'ETAT FONDAMENTAL

L'occupation du site i sera définie par la fonction S<sub>i</sub>, égale à +1 si l'atome i est d'un type (Fe par exemple), et à -1 s'il est de l'autre type (Li). Avec les notations du chapitre I, l'énergie s'écrit

$$E = \frac{V_1}{4} \sum_{ij} S_i S_j - \frac{V_2}{4} \sum_{k\ell} S_k S_\ell$$

L'état fondamental peut être recherché par la méthode dite de Luttinger et Tisza (22). Si on appelle T(k) la transformée de Fourier \* de S(r<sub>i</sub>) = S<sub>i</sub> et ζ(k) celle de V(r<sub>i</sub>) = V<sub>i</sub>, on peut démontrer que

$$E = - \frac{1}{4} \int |T(\vec{k})|^2 \zeta(\vec{k}) d\vec{k}$$

Soit k<sub>0</sub> les points de l'espace réciproque où ζ est maximum ; si la fonction T(k) pouvait être quelconque l'énergie serait minimum pour T tel que

$$T(\vec{k})_{\vec{k} \neq \vec{k}_0} = 0$$

\* k désigne un vecteur de l'espace réciproque, de coordonnées h, k, l.

Malheureusement ce minimum n'est pas accessible à coup sûr car T est soumise à certaines conditions : elle est telle que  $S(r_i)$  vérifie

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i S_i = 0 \\ |S_i| = 1 \quad \forall i \end{array} \right.$$

La première restriction peut être levée sans inconvénients graves : elle traduit l'égalité des concentrations et, à moins d'interactions positives (ou "ferromagnétiques"), cette condition est automatiquement vérifiée, à très peu près. La deuxième, au contraire, apporte une sérieuse difficulté ; on ne sait poursuivre le calcul qu'en remplaçant cette condition "forte" par une condition "faible", moins restrictive

$$\sum_i |S_i|^2 = N$$

équivalente à

$$\int |T(\vec{k})|^2 d\vec{k} = N$$

Il ne s'agit plus que d'une simple condition de normalisation et la suite du calcul ne présente pas de difficultés. Mais on devra, pour chaque solution, examiner si la condition forte est satisfaite ; si elle ne l'est pas, cette voie ne peut plus conduire à la solution ; dans les cas favorables, on doit encore remonter de  $T(\vec{k})$  à  $S_i$ , problème bien connu en cristallographie comme actuellement insoluble par des méthodes rigoureuses. Dans la pratique, ces deux tâches, vérifier que la solution obtenue est acceptable et trouver  $S_i$ , imposent une recherche directe de



la structure pour laquelle il n'y a pas de méthode générale. Signalons que le modèle d'Heisenberg, contrairement au modèle d'Ising, ne soulève pas de telles difficultés (<sup>45</sup>).

C.- APPLICATION AU RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES AVEC INTERACTIONS  $V_1$  et  $V_2$

=====

Nous allons maintenant appliquer ceci au réseau cubique à faces centrées avec interactions jusqu'aux deuxièmes voisins.

Soient  $h, k, \ell$  les axes réciproques ; on a

$$r_1 = \pm 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \bar{\frac{1}{2}} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \bar{\frac{1}{2}} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, \bar{\frac{1}{2}}, 0$$

$$r_2 = \pm 1, 0, 0 ; 0, 1, 0 ; 0, 0, 1 ;$$

La transformée de Fourier  $\zeta(\vec{k})$  de  $V(\vec{r}_1)$  s'en déduit

$$\zeta(\vec{k}) = 4V_1 \left( \cos \frac{k}{2} \cos \frac{\ell}{2} + \cos \frac{\ell}{2} \cos \frac{h}{2} + \cos \frac{h}{2} \cos \frac{k}{2} \right) + 2V_2 (\cos h + \cos k + \cos \ell)$$

Pour rechercher les maxima de  $\zeta$  nous devons annuler simultanément les trois dérivées  $\frac{d\zeta}{dh}$ ,  $\frac{d\zeta}{dk}$ ,  $\frac{d\zeta}{d\ell}$ . En posant  $\cos \frac{h}{2} = H$ ,  $\cos \frac{k}{2} = K$ ,  $\cos \frac{\ell}{2} = L$ , ceci s'écrit

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin \frac{h}{2} (V_1(L+K) + 2V_2H) = 0 \\ \sin \frac{k}{2} (V_1(H+L) + 2V_2K) = 0 \\ \sin \frac{\ell}{2} (V_1(K+H) + 2V_2L) = 0 \end{array} \right.$$

On peut annuler soit les termes  $\sin \frac{h}{2}$ , soit les crochets, d'où quatre possibilités à multiplier par les permutations d'axes ; dans chaque cas on obtient certains points de l'espace réciproque et la valeur de  $\zeta$  en ces points. Nous avons développé les calculs lorsqu'il y avait une dégénérescence importante, c'est-à-dire une infinité de points solutions.

$$1) \sin \frac{h}{2} = \sin \frac{k}{2} = \sin \frac{\ell}{2} = 0$$

$$h, k, \ell = 2 \mathbb{N}n$$

a) Les  $n$  tous de même parité

$$\zeta = 12 V_1 + 6 V_2$$

b) Les  $n$  de parités différentes

$$\zeta = -4 V_1 + 6 V_2$$

$$2) \left. \begin{array}{l} \sin \frac{h}{2} = \sin \frac{k}{2} = 0 \end{array} \right\}$$

$$V_1(K+H) + 2 V_2 L = 0$$

La première ligne entraîne  $H, K = \pm 1$ , d'où

$$a) \left\{ \begin{array}{l} H = K = \pm \ell \\ \cos \frac{\ell}{2} = -\frac{V_1}{V_2} H \end{array} \right.$$

Ce point n'existe que si  $|V_1| < |V_2|$  et alors

$$\zeta = 4 V_1 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) + 2 V_2$$

$$b) H = \dots K = \pm 1 \text{ avec } V_2 \neq 0$$

$$\begin{cases} h = 2 \Pi \text{ ou } 0 & (\text{mod } 4 \Pi) \\ k = 0 \text{ ou } 2 \Pi & (\text{mod } 4 \Pi) \\ \ell = \Pi & (\text{mod } 2 \Pi) \end{cases}$$

$$\zeta = \dots 4 V_1 + 2 V_2$$

$$c) H = -K = \pm 1 \text{ avec } V_2 = 0$$

$$\begin{cases} h = 2 \Pi \text{ ou } 0 & (\text{mod } 4 \Pi) \\ k = 0 \text{ ou } 2 \Pi & (\text{mod } 4 \Pi) \\ \ell \text{ indéterminé} \end{cases}$$

Il y a dégénérescence :  $\vec{k}_0$  est indéterminé sur des droites.

$$\zeta = \dots 4 V_1$$

$$3) \begin{cases} \sin \frac{h}{2} = 0 \\ V_1(H + L) + 2 V_2 K = 0 \\ V_1(K + H) + 2 V_2 L = 0 \end{cases}$$

La première ligne entraîne  $H = \pm 1$

$$a) V_1 \neq \pm 2 V_2$$

$$\cos \frac{\ell}{2} = \cos \frac{k}{2} = \frac{-V_1 H}{2 V_2 + V_1}$$

Ces points n'existent que si  $\left| \frac{V_1}{2V_2 + V_1} \right| < 1$ ,  
c'est-à-dire  $V_2$  extérieur à l'intervalle  $(\frac{V_1}{2}, -V_1)$ .

$$b) V_1 = - 2 V_2$$

Pas de solution

$$c) V_1 = 2 V_2$$

$$\cos \frac{k}{2} + \cos \frac{\ell}{2} = - H$$

Il y a dégénérescence :  $\vec{k}_0$  est indéterminé sur des courbes.

$$\zeta = - 3 V_1$$

$$4) \begin{cases} 2V_2H + V_1K + V_1L = 0 \\ V_1H + 2V_2K + V_1L = 0 \\ V_1H + V_1K + 2V_2L = 0 \end{cases}$$

$$a) V_1 = - V_2 \text{ et } V_1 \neq 2 V_2$$

$$h = k = \ell = \Pi \pmod{2 \Pi}$$

$$\zeta = - 6 V_2$$

$$b) V_1 = - V_2$$

$$\pm h = \pm k = \pm \ell \pmod{4 \Pi}$$

Il y a dégénérescence :  $\vec{k}_0$  est indéterminé sur des droites.

$$\zeta = 6 V_1$$

$$c) V_1 = 2 V_2$$

$$\cos \frac{h}{2} + \cos \frac{k}{2} + \cos \frac{l}{2} = 0$$

Il y a dégénérescence :  $\vec{k}_0$  est indéterminé sur une surface

$$\zeta = -3 V_1$$

Pour les différentes valeurs du rapport  $\frac{V_2}{V_1}$  et pour les deux signes de  $V_1$ , on peut maintenant trouver en quels points  $\vec{k}_0$ ,  $V_1 \zeta(\vec{k})$  a sa valeur maximum. Comme VILLAIN l'a montré (44), le plan  $V_1, V_2$  se partage en quatre secteurs, à l'intérieur desquels les points  $\vec{k}_0$  restent fixes et correspondent à une structure déterminée (figure 53a sur laquelle nous avons respecté la numérotation d'ANDERSON et indiqué les exemples type de ces structures).

#### D.- LES CAS LIMITES ET LES DEGENERESCENCES

=====

Ce sont les frontières de ces secteurs qui sont intéressantes pour nous car les dégénérescences apparaissent pour des valeurs limites de  $V_1/V_2$ . Les résultats sont, pour ces frontières :

$$1) V_1 = 0, V_2 > 0$$

Il n'y a pas de dégénérescence et  $\zeta(\vec{k})$  est maximum seulement sur les points correspondant aux structures 2 et 4 (fig. 53a).

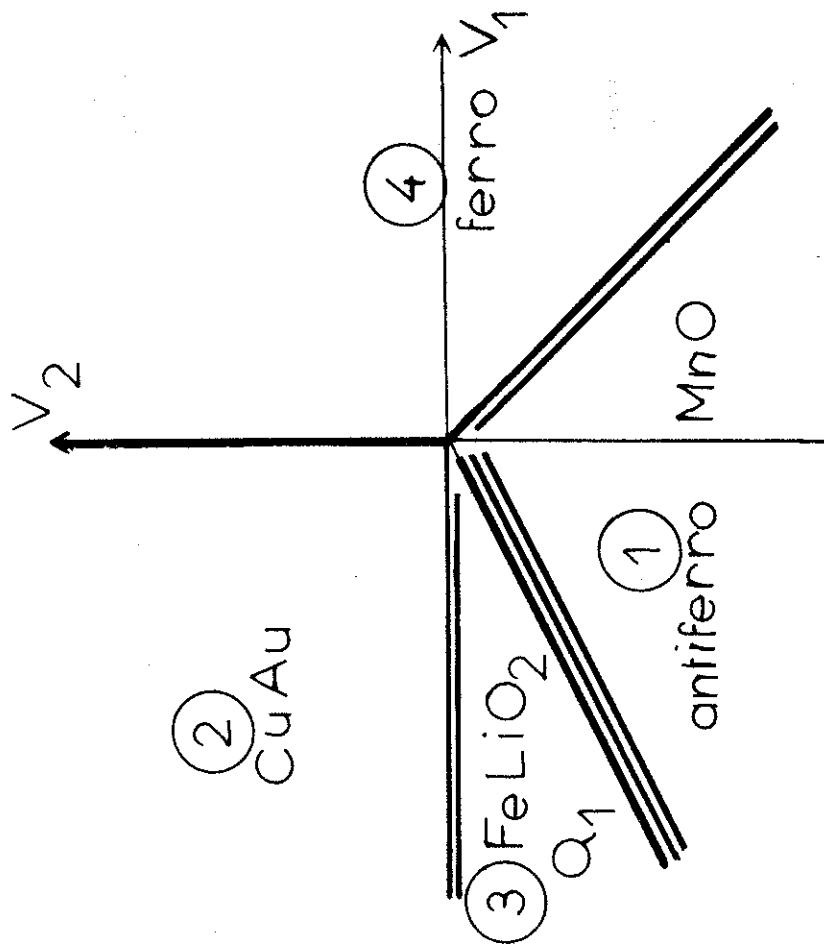


FIGURE 53 a : Etat fondamental en fonction de  $V_1$  et  $V_2$ . Chaque structure est désignée par un exemple d'ordre chimique ou magnétique. Sur les limites tracées en double, il y a dégénérescence ; en triple, forte dégénérescence.

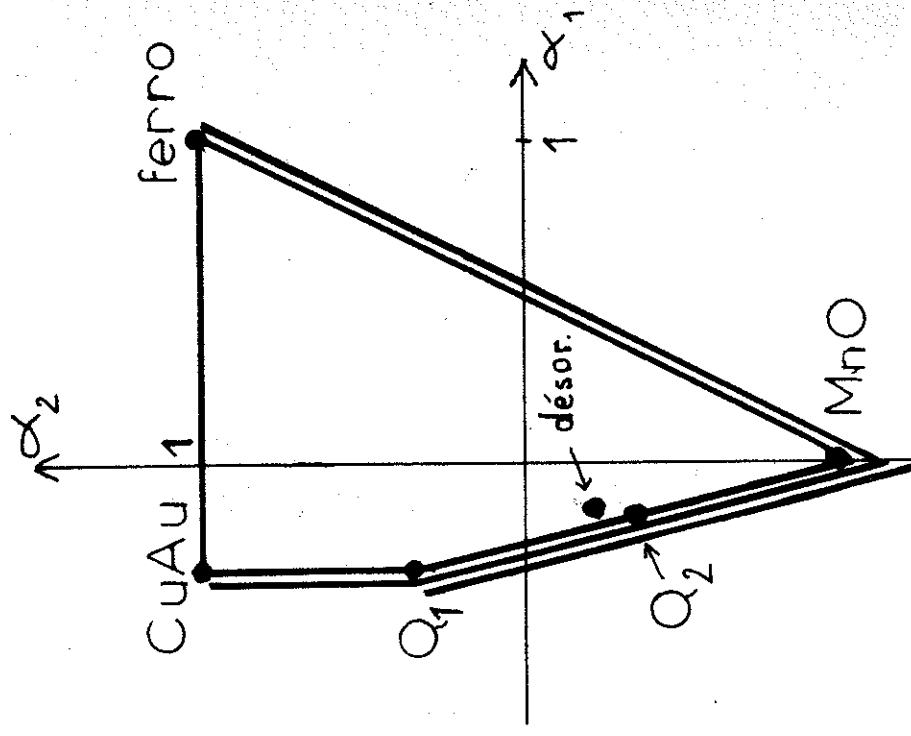


FIGURE 53 b : Aire autorisée dans le plan  $\alpha_1, \alpha_2$  ; sur les frontières tracées en double, les configurations possibles sont nombreuses ; sur, ou à proximité de celles tracées en triple, elles sont très nombreuses ; on a placé les points représentatifs des trois structures de  $Fe Li O_2$ .

$$2) \underline{V_2 = -V_1 < 0}$$

Il y a dégénérescence.  $\zeta(\vec{k})$  est maximum sur les droites d'équations

$$\pm h = \pm k = \pm \pi \pmod{4\pi}$$

Ce sont les diagonales des cubes d'arête  $4\pi$ .

Nous n'avons pas recherché l'ensemble des structures correspondant à ce cas : on peut toutefois vérifier facilement que l'énergie ne change pas si on change le signe de S sur tous les sites d'un plan parallèle à (111).

$$3) \underline{V_2 = 0, V_1 < 0}$$

Il y a dégénérescence.  $\zeta(\vec{k})$  est maximum sur les droites d'équations

$$\begin{cases} h = 2\pi \text{ ou } 0 \pmod{4\pi} \\ k = 0\pi \text{ ou } 2\pi \pmod{4\pi} \end{cases}$$

DANIELIAN <sup>(41)</sup> a montré que l'état fondamental est réalisé pour les structures dans lesquelles les plans parallèles à (001) constituent chacun un réseau carré ordonné ; il n'y a pas de corrélation imposée entre ces plans, donc pas d'ordre le long de l'axe (001) CuAuI et CuAuII sont deux exemples de ces structures.

$$4) \underline{V_1 = 2 V_2 < 0}$$

Il y a dégénérescence.  $\epsilon(\vec{k})$  est maximum sur la surface d'équation

$$\cos \frac{h}{2} + \cos \frac{k}{2} + \cos \frac{l}{2} = 0$$

Cette dégénérescence semble plus forte que les autres puisqu'il s'agit non plus d'une ligne mais d'une surface. On remarquera que les valeurs de  $V_1$  et  $V_2$  sont plus proches, dans ce cas-ci que dans les autres, des énergies électrostatiques ( $V_1 = V_2 \sqrt{2} < 0$ ). Nous verrons que les trois structures de  $\text{FeLiO}_2$  réalisent, à peu de chose, près l'état fondamental pour ces valeurs des interactions.

Nous avons essayé, sans succès, de déterminer rigoureusement, en plaçant les atomes dans l'espace, toutes les structures qui réalisent cet état fondamental. Nous avons pu trouver une classe de telles structures, sans pouvoir déterminer s'il y en avait d'autres. Pour décrire ces structures, nous particularisons un axe du cube, soit  $(c)$ , et nous considérons d'abord les points de cote entière (à l'exclusion des points situés sur les faces latérales du cube). Dans ce sous-réseau, nous plaçons les atomes de façon à ce que les plans parallèles à  $(110)$  contiennent une répartition ordonnée, comme l'indique la figure 54 ; mais nous n'imposons aucune corrélation entre ces plans. Le deuxième sous-réseau, formé par les points de cote demi-entière, est semblable au premier, et les atomes y sont répartis de la même façon ; les plans ordonnés peuvent être choisis de direction  $(110)$  ou  $(\bar{1}\bar{1}0)$ , c'est-à-dire parallèles ou perpendiculaires à la direction précédente. Ces deux



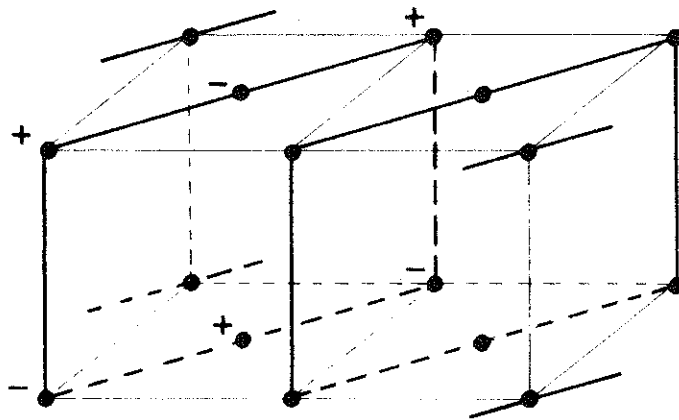


FIGURE 54 : Ordre dans des plans (110) ;  
 les points de cote demi-  
 entière ne sont pas représentés.

éventualités définissent deux familles de structures. Nous avons démontré que toutes ces structures, parmi lesquelles se rangent les deux structures ordonnées de  $\text{FeLiO}_2$ , ont la même énergie dans l'hypothèse où  $V_1 = 2 V_2$ . Il nous semble, mais ce n'est qu'une supposition, que ce sont les seules à minimiser cette énergie.

Le nombre  $W$  de ces structures est, pour un cristal de  $N$  cations de l'ordre de

$$2^{\frac{3}{2}\sqrt{N}}$$

L'entropie par cation dans l'état fondamental,  $\frac{1}{N} \text{Log } W$ , est donc nulle. Mais nous avons trouvé de très nombreuses configurations qui n'entraînaient qu'une faible augmentation d'énergie ; il est donc vraisemblable que des états d'énergie différant peu du minimum, ont une entropie notablement supérieure à zéro.

La situation se distingue de celle trouvée dans les spinelles, où, pour des interactions limitées à  $V_1$ , l'état fondamental est rigoureusement dégénéré ; d'autre part, alors que cette dégénérescence s'accompagne de la conservation d'une configuration locale (les tétraèdres de premiers voisins), nous n'avons pas trouvé ici de conservation analogue.

#### E.- REPRESENTATION DES RESULTATS DANS UN ESPACE DE CONFIGURATION

=====

Puisque les paramètres mesurés sont les paramètres d'ordre à courte distance  $\alpha_1$ , il est commode de représenter l'état du système par un point dans l'espace à  $n$  dimensions d'axes  $\alpha_1 \dots, \alpha_1 \dots, \alpha_n$ . A un point dans cet espace peuvent correspondre plusieurs

configurations du système ; de plus certains points ne correspondent à aucune réalité physique et l'espace de configuration doit être limité à un "volume autorisé".

La discussion suivante est faite dans le cas d'un espace à deux dimensions ( $\alpha_1, \alpha_2$ ), mais les conclusions en restent générales.

Pour une loi d'interaction donnée ( $V_1, V_2$ ) la formule (2) (Ch. I) s'écrit :

$$E - E_0 = - \frac{N}{8} (12 V_1 \alpha_1 + 6 V_2 \alpha_2) = f (\alpha_1, \alpha_2)$$

A l'état fondamental correspond la droite d'équation

$$f (\alpha_1, \alpha_2) = \text{minimum}$$

Cette droite, que nous appellerons équipotentielle fondamentale, limite le demi-plan où peut être placé le point représentatif ( $\alpha_1, \alpha_2$ ). Lorsque  $V_1$  et  $V_2$  varient, cette droite engendre une enveloppe, courbe fermée et convexe, qui contient l'aire autorisée (Fig. 55). Chaque équipotentielle fondamentale touche l'aire autorisée en un point au moins ; si cette aire est convexe, elle occupe donc tout l'intérieur de l'enveloppe. Or cette propriété de convexité est évidente : étant donnés deux états, on peut en réaliser un troisième, dont les paramètres d'ordre soient une moyenne des premiers, en formant un cristal séparé en deux domaines, occupés par les deux premiers états.

donc : L'enveloppe des équipotentielles fondamentales  
est la frontière de l'aire autorisée

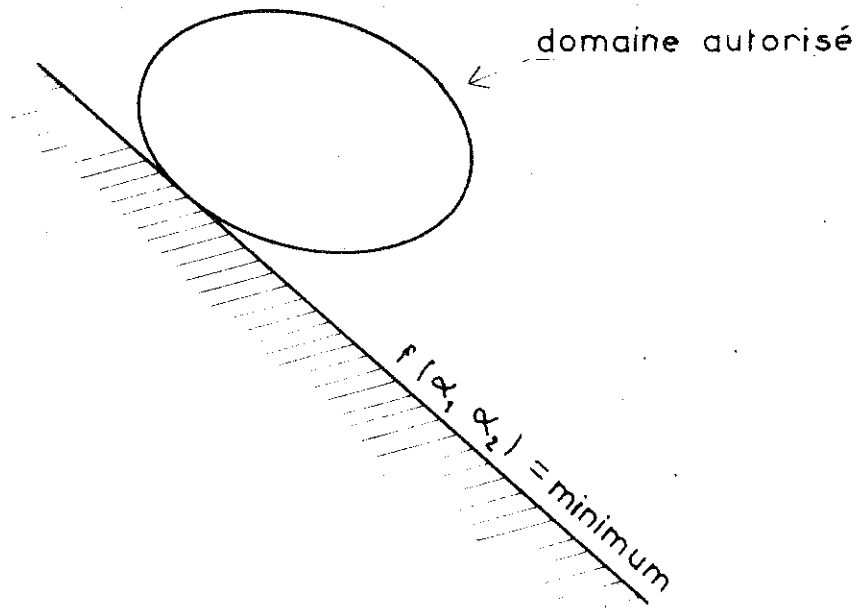


FIGURE 55

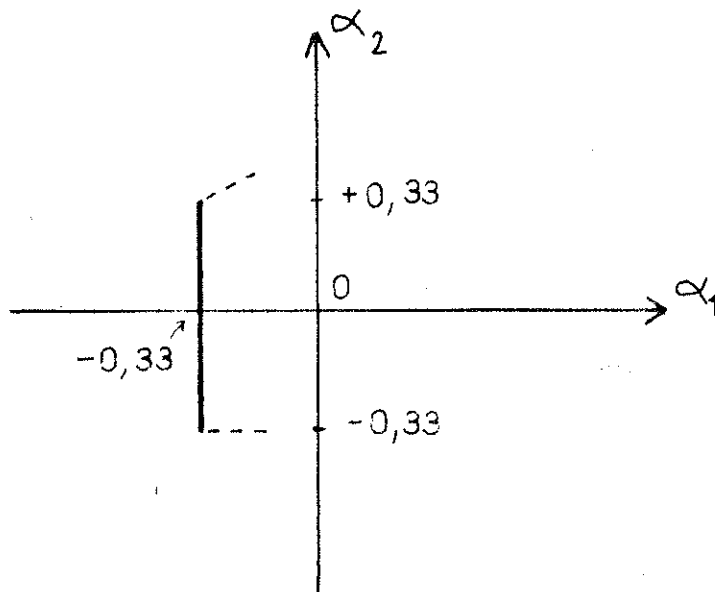


FIGURE 56

Dire que l'état fondamental est dégénéré revient à dire que le ou les points de contact de l'équipotentielle fondamentale avec l'aire autorisée correspondent à plusieurs configurations.

Dans le cas du réseau B des spinelles, par exemple, la droite  $\alpha_1 = -\frac{1}{3}$  a une infinité de points de contact avec l'aire autorisée (fig. 56) ; cette droite constitue donc une frontière de l'aire autorisée. Précisons toutefois qu'il ne suffit pas qu'un tel segment de droite constitue une frontière pour que l'état fondamental soit dégénéré au point d'avoir une entropie non nulle.

Pour le réseau cubique à faces centrées, les résultats obtenus aux paragraphes C et D précédents permettent de tracer l'enveloppe des équipotentielles fondamentales (fig. 53 b). C'est un quadrilatère dont les côtés correspondent aux cas limites 1), 2), 3), 4), décrits au paragraphe D. Sur la figure 53 b, nous avons tracé en trait double les côtés pour lesquels la dégénérescence est moyenne (cas 2) et 3) ), en trait triple celui pour lequel la dégénérescence est forte (cas 4) ) ; cette représentation traduit l'ordre de grandeur de la densité d'états sur les frontières du domaine.

Les points représentatifs des trois structures de  $\text{FeLiO}_2$ , portés sur ce diagramme, sont sur, ou très près de, la frontière de plus forte densité d'états.

Cette frontière, qui correspond à l'état fondamental pour

$$V_1 = 2 V_2$$

a pour équation

$$4 \alpha_1 + \alpha_2 = -1$$

équation qui est à peu près vérifiée par les trois structures, comme le montre le tableau XIII.

## F.- CONCLUSIONS

=====

Nous avons établi que, pour des interactions  $V_1$  et  $V_2$  telles que

$$V_1 = 2 V_2$$

l'état fondamental est dégénéré ; et il est vraisemblablement possible de trouver un état désordonné pour des valeurs de l'énergie peu supérieures à celle de cet état fondamental. Dans un tel modèle, ou dans tout modèle peu différent, les conditions nécessaires à l'établissement du désordre, exposées dans l'Introduction et rappelées au début du paragraphe A ci-dessus, sont donc pratiquement vérifiées.

Expérimentalement, les résultats obtenus pour  $\text{FeLiO}_2$  sont ceux prévus par ce modèle. Nous avons signalé dans l'Introduction que le paramètre d'ordre à courte distance lié au terme d'énergie principale, devait être constant ; ici, ce paramètre est la combinaison linéaire

$$4 \alpha_1 + \alpha_2$$

qui varie peu d'une phase à l'autre.

Ce modèle,  $V_1 = 2 V_2$ , doit être considéré seulement comme un modèle équivalent à l'interaction réelle ; il est douteux en effet que cette dernière ait sur les troisièmes voisins une valeur beaucoup plus faible que sur les deuxièmes ; d'autre part, les calculs d'énergie électrostatique ont montré l'importance tenue, ici encore, par les distorsions, qui interdisent une représentation exacte par des interactions de paires. Notons que d'après ces calculs, les distorsions sont insuffisantes pour rendre compte des énergies observées et que la polarisation de l'ion oxygène doit être invoquée.

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

Nous sommes partis de l'idée, souvent exprimée, que dans les composés ioniques, les transitions ordre-désordre devaient s'effectuer avec conservation d'un certain ordre à courte distance.

A) Dans le cas des sites octaédriques des spinelles, ANDERSON avait remarqué que le paramètre conservatif devait être la corrélacion entre premiers voisins  $\alpha_1$ . Nous avons construit sur cette base une théorie thermodynamique.

1) Nous avons supposé pour cela des interactions entre deuxièmes voisins et montré qu'elles expliquent les surstructures antérieurement observées. Une exception a du être faite pour les surstructures du type  $\text{NbLiZnO}_4$  ; dans ce cas l'ordre s'explique si les interactions de paires s'étendent jusqu'aux quatrièmes voisins ; on peut aussi supposer qu'aux interactions de paires sont superposées des interactions multiples, créées par les distorsions du réseau.

2) Dans le cas de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ , nous avons décrit la transition par des méthodes simples (Bragg-Williams, Bethe) et par des

développements en série. Le développement haute température diffère de celui proposé par NAGLE, pour l'entropie de la glace, par la présence d'une interaction supplémentaire ; il en résulte que l'on doit tenir compte, non plus seulement de la topologie des graphes tracés sur le réseau, mais aussi de leur forme géométrique ; de plus, la série obtenue a une double infinité de termes ; la complexité du calcul est telle qu'il n'a pu être menée jusqu'à un grand degré de précision ; cependant, il permet au moins de délimiter le domaine de validité de l'approximation de Bethe. Le développement basse température fournit des résultats plus précis ; nous l'avons construit suivant les méthodes de MAYER-RUSHBROOKE-SCOINS, en les modifiant légèrement ; ces méthodes s'appliquent en effet à des systèmes où se trouve un seul type d'excitation, alors que nous en avons ici plusieurs types.

La transition semble du premier ordre. La différence entre les résultats théoriques et expérimentaux montre que les interactions peut-être multiples, s'étendent plus loin que nous ne l'avons supposé.

3) Nous avons montré que la transition de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est semblable à celle du modèle de SLATER de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , c'est-à-dire que l'entropie doit rester constante jusqu'à la transition.

Les résultats expérimentaux, trouvés par différents auteurs semblent s'accorder avec le comportement ainsi prévu. D'autre part, la variation d'entropie à la transition, que nous calculons, ne diffère que de 20 % de la variation mesurée par R.W. MILLAR.



Les résultats obtenus apportent un soutien à l'hypothèse d'électrons localisés, hypothèse que nous avons adoptée ; à celle-ci est en effet opposée, par certains auteurs, une hypothèse d'électrons libres au dessus de la transition.

B) Dans le cas de  $\text{FeLiO}_2$ , composé de type NaCl, ayant une transition ordre-désordre sur le réseau cubique à faces centrées des cations, nous avons montré que la paramètre conservatif pouvait être

$$4 \alpha_1 + \alpha_2$$

fonction linéaire des corrélations entre premiers et entre seconds voisins. L'expérience montre que ce paramètre se conserve à 15 % près dans la transition.

Ce phénomène est possible dans l'hypothèse où la loi d'interaction vérifie

$$V_1 = 2 V_2$$

oooooooo

Tout au long de cette étude, nous avons rencontré des faits suggérant l'importance à donner aux distorsions du réseau ; rappelons ces faits :

- Les interactions capables d'expliquer la formation des surstructures des spinelles n'ont pas toujours le signe prévu par la loi coulombienne, appliquée aux atomes en position idéale ; certains auteurs ont noté que les déplacements des anions apporteraient sans doute la correction nécessaire.

- Le type d'ordre  $\text{NbLiZnO}_4$  est sans doute stabilisé par les distorsions.

- Le modèle adopté conduit, pour  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ , à des conclusions assez éloignées des résultats expérimentaux ; une des modifications que l'on pourrait apporter à ce modèle est l'introduction d'interactions multiples, possibles en présence de distorsions.

- La loi d'interaction qui permet la conservation de l'ordre à courte distance dans  $\text{FeLiO}_2$  est différente de la loi coulombienne, appliquée aux atomes en position idéale ; ici encore les déplacements doivent être pris en compte.

Cet aspect du problème demanderait à être approfondi ; les mesures de positions atomiques effectuées dans plusieurs composés, et des calculs d'énergie, serait peut-être susceptibles d'aboutir à des conclusions semi-quantitatives. Les phénomènes d'ordre-désordre, qui permettent de comparer les énergies d'une même substance dans diverses configurations, peuvent apporter une contribution au calcul des énergies de cohésion.

## R E F E R E N C E S

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

- (<sup>1</sup>) de BOER, J.H. van SANTEN, E.J.W. VERWEY,  
J. Chem. Phys., 1950, 18, 1032.
- (<sup>2</sup>) Référence (<sup>5</sup>), page 22
- (<sup>3</sup>) P.W. ANDERSON, Phys. Rev., 1956, 102, 1008.
- (<sup>4</sup>) H.S. GREEN et C.A. HURST, Order-Disorder Phenomena  
John Wiley et Sons, London, 1964.
- (<sup>5</sup>) E.W. GORTER, Thèse, Leyden, 1954 ; publié dans Philips Res. Rep.,  
1954, 9, 295, 321 et 403.
- (<sup>6</sup>) J.C. JOUBERT, Thèse, Grenoble, 1965
- (<sup>7</sup>) G.W. OOSTERHOUT, C.J.M. ROOJMANS, Nature, 1958, 181, 44
- (<sup>8</sup>) E.F. BERTAUT et G. PATRAT, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 1965,  
LXXXVIII, 586.
- (<sup>9</sup>) E.J. VERWEY, P.W. HAAYMAN, F.C. ROMEJN, J. Chem. Phys., 1947,  
15, 181.
- (<sup>10</sup>) W.C. HAMILTON, Phys. Rev., 1958, 110, 1050.
- (<sup>11</sup>) E.J. SAMUELSEN, E.J. BLEEKER, L. DOBRZYNSKI, T. RISTE,  
J. Appl. Phys., 1968, 39, 1114.
- (<sup>12</sup>) C.A. DOMENICALI, Phys. Rev., 1950, 78, 458.
- (<sup>13</sup>) B.A. CALHOUN, Phys. Rev., 1954, 94, 1577.
- (<sup>14</sup>) R.W. MILLAR, J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 215.
- (<sup>15</sup>) M. BRUNEL, F. de BERGEVIN, Solid State Communic., 1966, 4, 1965.
- (<sup>16</sup>) M. BRUNEL, F. de BERGEVIN, C. R. Acad. Sci., 1964, 258, 5628.
- (<sup>17</sup>) F. de BERGEVIN, M. BRUNEL, C. R. Acad. Sci., B, 1966, 262, 1294.
- (<sup>18</sup> a) T. MATSUURA, K. YAMADA, A. YOSHIMORI, Prog. Theor. Phys.,  
1966, 36, 679.
- (<sup>18</sup> b) K. YAMADA, A. YOSHIMORI, Prog. Theor. Phys., 1967, 37, 473.

- (19) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1960, p. 466.
- (20) J. M. COWLEY, Phys. Rev., 1960, 120, 1648.
- (21) C. BERGE, Théorie des Graphes et ses Applications, Dunod, Paris, 1967.
- (22) J. M. LUTTINGER, L. TISZA, Phys. Rev., 1946, 70, 954.  
J. M. LUTTINGER, Phys. Rev., 1951, 81, 1015.
- (23) C. DELORME, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 1958, LXXXI, 79.
- (24) G. BLASSE, Thèse, Leiden, 1964.
- (25) Référence (26), page 283.
- (26) C. DOMB, Advances in Phys. 1960, 2, 149 et 245.
- (27) J. F. NAGLE, J. Math. Phys., 1966, 7, 1484 et 1492.
- (28) Référence (26), page 222.
- (29) T. MUTO, Y. TAKAGI, Solid State Physics, édité par F. SEITZ et D. TURNBULL, 1955, 1, 198.
- (30) G. S. RUSHBROOKE, I. SCOINS, Proc. Roy. Soc. A, 1955, 230, 74.
- (31) Citée par R.H. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics, The University Press, Cambridge, 1960, 305.
- (32) C. HAAS, J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 1225.
- (33) C. P. BEAN, D. S. RODBELL, Phys. Rev., 1962, 126, 104. Pour une définition plus précise de l'énergie magnétoélastique, voir L. NEEL, Ann. Phys., 1937, 8, 237.
- (34) J.C. SLATER, J. Chem. Phys., 1941, 9, 16.
- (35) Y. TAKAGI, J. Phys. Soc. Jap., 1948, 3, 271.  
R. BLINC, S. SVETINA, Phys. Rev., 1966, 147, 423 et 430.
- (36) F. de BERGEVIN et M. BRUNEL, C. R. Acad. Sci., 1968, 266, 88.
- (37) E. J. VERWEY, P. W. HAAYMAN, Physica, 1941, 8, 979.
- (38) M. BLACKMAN, G. HAIGH, N.D. LISGARTEN, Proc. Phys. Soc., 1963, 81, 244.

- (39) N. F. MOIT, *Advances in Phys.*, 1967, XVI, 287.
- (40) D. ADLER, *International Conference on the Metal. Non metal Transition*, San Francisco, 1968, cité par G. A. SAMARA, *Phys. Rev. Letters*, 1968, 21, 795.
- (41) F. BARBLAN, E. BRANDERBERGER, P. NIGGLI, *Helv. Chim. Acta*, 1944, 27, 88.
- (42) F. de BERGEVIN, M. BRUNEL, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 1968, 91, à paraître.
- (43) A. DANIELIAN, *Phys. Rev. Letters*, 1961, 6, 670.  
A. DANIELIAN, *Phys. Rev.*, 1964, 133, A 1 344.
- (44) J. VILLAIN, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, 11, 303.
- (45) E.F. BERTAUT, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, 252, 76.  
E.F. BERTAUT, *Magnetism*, édité par G. T. RADO et H. SUHL, Academic Press, New-York, 1963, 3, 160.  
D.H. LYONS, T.A. KAPLAN, *Phys. Rev.*, 1960, 120, 1580.
- (46) M. FAYARD, *ANN. Chim.*, 1961, 6, 1279.
- (47) M. BRUNEL, F. de BERGEVIN, *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, 29, 163.

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie  
de Grenoble