

ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DU CHROMITE DE TERBIUM

E. F. BERTAUT, J. MARESCHAL et G. F. DE VRIES

CEN-G, Rue des Martyrs, 38, Grenoble

(Reçu le 20 mars 1967)

Résumé— TbCrO_3 de structure pérovskite déformée (groupe d'espace $Pbnm$) est étudié par diffraction neutronique. Les paramètres de positions atomiques sont: ($x = -0,011$; $y = 0,064$) pour Tb en $4c/$, ($x = 0,096$; $y = 0,470$) pour O_1 en $4c/$, ($x = -0,303$; $y = 0,301$, $z = 0,049$) pour O_{11} en $8d/$. Cr est en $4b/$.

A 77°K et 4,2°K les spins du chrome sont ordonnés suivant le mode Gz ; à 4,2°K les spins du terbium sont ordonnés suivant les modes Fx et Cy .

A 3,05°K les ions Tb^{3+} s'ordonnent suivant une nouvelle structure correspondant à un vecteur de propagation $\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$; D'après la théorie des groupes, la configuration observée appartient à l'une des deux représentations bidimensionnelles du groupe $Pbnm$ associées à $\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$. L'élargissement des raies magnétiques HKL avec $H \neq 0$ s'explique par l'existence de fautes d'empilement des plans antiferromagnétiques perpendiculaires à Ox , les liaisons magnétiques entre plans étant beaucoup plus faibles que celles dans le plan. Ces fautes peuvent être guéries par application d'un champ magnétique supérieur à 6250 Oe.

L'énergie dipolaire bien que notable ($W = -13,90 \times 10^7$ ergs/molgr.) n'explique pas à elle seule la structure observée.

Abstract—The distorted perovskite like structure TbCrO_3 (space group $Pbnm$) is studied by neutron diffraction. Atomic position parameters are ($x = -0.011$; $y = 0.064$) for Tb in $4c/$, ($x = 0.096$; $y = 0.470$) for O_1 in $4c/$, ($x = -0.303$; $y = 0.301$; $z = 0.049$) for O_{11} in $8d/$. Cr is in $4b/$.

At 77°K and 4.2°K the Cr spins order in a Gz mode; at 4.2°K the Tb spins order in a combination of Fx and Cy -modes.

At 3.05°K Tb^{3+} ions order in a new magnetic structure with a propagation vector $\mathbf{k} = (0\frac{1}{2}0)$; according to group theory the observed configuration belongs to one of the two bidimensional representations of the group $Pbnm$ associated with $\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$. The broadening of magnetic reflexions HKL with $H \neq 0$ is explained by stacking faults in antiferromagnetic planes perpendicular to Ox , the magnetic bonds between planes being much weaker than in one plane. These stacking faults are annealed by the application of a magnetic field higher than 6250 Oe.

Although considerable, the dipolar energy alone ($W = -13.90 \times 10^7$ ergs/molgr.) does not explain the observed configuration.

1. INTRODUCTION

COMME la plupart des composés ABO_3 formés par les oxydes des terres rares et des métaux de transition, TbCrO_3 appartient à la famille des pérovskites déformées et cristallise dans le groupe orthorhombique centrosymétrique $Pbnm^{(1,2)}$ avec quatre molécules par maille. La Fig. 1 illustre la relation entre la maille idéale a_0 pérovskite et la maille réelle pseudo-quadratique $a = b = a_0\sqrt{2}$; $c = 2a_0$.

Les paramètres de la maille de TbCrO_3 récemment précisés⁽³⁾ sont: $a = 5,291 \text{ \AA}$; $b = 5,513 \text{ \AA}$; $c = 7,557 \text{ \AA}$.

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Des échantillons polycristallins ont été préparés par évaporation à sec sous infrarouge et calcination à 1300°C pendant 24 heures d'une solution nitrique de nitrate de chrome et d'oxyde

de terbium en quantités calculées. Un porte-échantillon cylindrique en vanadium ($\phi = 15$ mm, $e = 0,2$ mm) a été utilisé pour les mesures de diffraction neutronique. On s'est servi d'un cryostat à queue de vanadium pour les enregistrements des diagrammes à 293°K, 77°K, 4,2°K et 1,5°K. Les mesures sous champ magnétique ont été faites à 4,2°K et 1,5°K dans un cryostat à queue de laiton placé dans l'entrefer d'un électro-aimant lequel produit un champ horizontal variable de 0 à 16500 Oe.

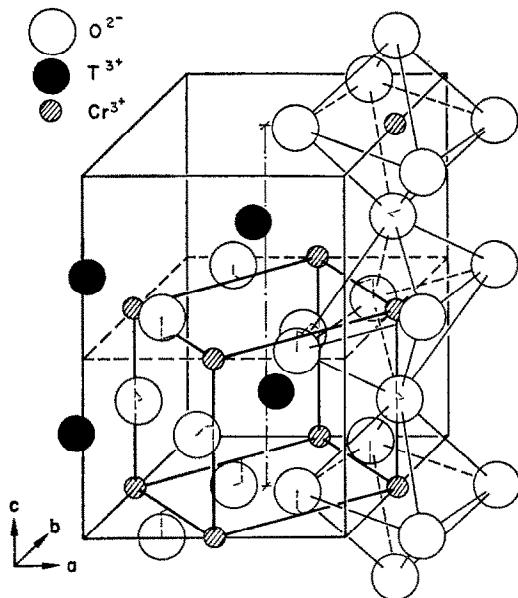


FIG. 1. Relation entre la maille idéale pérovske et la maille réelle pseudo-quadratique.

3. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

A l'aide des intensités des réflexions nucléaires observées à la température ambiante et en utilisant un programme d'affinement écrit par BASSI⁽⁴⁾ pour le calculateur électronique CAE 510, nous avons abouti après 4 itérations aux paramètres suivants de positions atomiques (Tableau 1).

4. ORDRES MAGNETIQUES OBSERVÉS

Une étude récente des propriétés magnétiques des chromites des terres rares a montré l'existence de deux températures de Néel. La première, $T_{N1} = 158$ °K, correspond à un ordre magnétique des spins de Cr^{3+} . La seconde, T_{N2} voisine de 4°K⁽⁵⁾ et que nous allons préciser ici correspond à un ordre des spins de Tb^{3+} . Pour étudier les différents ordres magnétiques, des diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés à 77°K, 4,2°K et 1,5°K. Si à 77°K et 4,2°K, les raies magnétiques apparues ont été indexées dans la maille cristallographique, par contre à 1,5°K, un doublement de la maille dans la direction de l'axe b a été nécessaire.

A. Ordres magnétiques à 77°K et 4,2°K

La maille magnétique identique à la maille cristallographique contient quatre atomes de chrome et quatre atomes de terre rare équivalents; on peut alors prévoir⁽⁶⁾ quatre modes de spin pour les atomes de chrome et quatre pour les atomes de Tb caractérisés par les vecteurs F , relatifs à l'arrangement ferromagnétique (++++), et

Tableau 1

Sites	Position des atomes	Valeur des paramètres
Cr^{3+} en (4b)	$\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0$	
Tb^{3+} et $\text{O}_{\text{II}}^{2-}$ en (4c)	$(x, y, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4})$	$x = -0,011$ $y = 0,064$ $x = 0,096$ $y = 0,470$
$\text{O}_{\text{II}}^{2-}$ en (8d)	$\pm (x, y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z})$	$x = -0,303$ $y = 0,301$ $z = 0,049$

G, C, A, relatifs aux 3 arrangements antiferromagnétiques $(+-+)$, $(++-)$ et $(+--)$.⁽⁷⁾ La séquence des signes correspond à l'ordre indiqué dans le Tableau I des triplets de coordonnées. Les composantes de ces vecteurs forment les bases des représentations irréductibles du groupe $Pbnm$ ⁽⁶⁾ (Tableau 2). Dans l'hypothèse d'un Hamiltonien d'ordre 2 dans les spins, 2 modes ne peuvent être couplés que s'ils appartiennent à la même représentation. Les deux sous-réseaux de Cr et Tb ne peuvent donc être couplés qu'à l'intérieur des représentations Γ_1 à Γ_4 . Néanmoins lorsque l'Hamiltonien contient des termes d'ordre 4 et supérieur, il peut coupler des vecteurs appartenant à des représentations différentes; on démontre alors que les parties de spins $S^{(\alpha)}$ et $S^{(\beta)}$ appartenant à deux représentations différentes $\Gamma^{(\alpha)}$ et $\Gamma^{(\beta)}$ sont perpendiculaires (conservation du moment).

Tableau 2. Représentations des vecteurs de base du groupe $Pbnm$ pour $k = 0$

	Sites 4 <i>b</i>			Sites 4 <i>c</i>		
$\Gamma_1 (+++)$	<i>Ax</i>	<i>Gy</i>	<i>Cz</i>	—	—	<i>Cz</i>
$\Gamma_2 (+-+)$	<i>Fx</i>	<i>Cy</i>	<i>Gz</i>	<i>Fx</i>	<i>Cy</i>	—
$\Gamma_3 (-++)$	<i>Cx</i>	<i>Fy</i>	<i>Az</i>	<i>Cx</i>	<i>Fy</i>	—
$\Gamma_4 (-+-)$	<i>Gx</i>	<i>Ay</i>	<i>Fz</i>	—	—	<i>Fz</i>
$\Gamma_5 (++-)$	—	—	—	<i>Gx</i>	<i>Ay</i>	—
$\Gamma_6 (+--)$	—	—	—	—	—	<i>Az</i>
$\Gamma_7 (-+-)$	—	—	—	—	—	<i>Gz</i>
$\Gamma_8 (---)$	—	—	—	<i>Ax</i>	<i>Gy</i>	—

Ordre magnétique du chrome. A 77°K, les réflexions magnétiques observées ($h+k = 2n+1$, $l = 2n+1$) correspondent à un arrangement du type *G* des spins de Cr^{3+} comme dans LaCrO_3 ⁽⁸⁾ et dans tous les chromites de terres rares. Chaque atome de Cr est entouré de six voisins proches ayant des moments magnétiques opposés. Les réflexions (011) et (101) caractéristiques de cet ordre conservent leur rapport d'intensités à 77°K et à 4,2°K. Cela indique que la direction de l'antiferromagnétisme n'a pas changé entre ces températures. La valeur du spin d'un ion Cr^{3+} est 2,55 μ_B à 77°K et 2,85 μ_B à 4,2°K. L'écart entre cette dernière valeur et le moment théorique de 3 μ_B peut être attribué à des effets de covalence.⁽⁹⁾

L'égalité des raies (011) et (101) et l'impossibilité de séparer le paquet de raies (121), (013), (211), (103), ne permettent pas de décider entre deux directions possibles d'antiferromagnétisme: [001] ou [110].

Ordre magnétique du terbium. A 4,2°K, on observe l'apparition, due à un ordre du Tb, des raies faibles (012), (102), (110) et (002) et une légère augmentation des raies (020), (112), (120) et (210); elles sont caractéristiques des arrangements *F* et *C*. La faiblesse des intensités observées ne permet pas de déterminer avec certitude les directions de ces modes; mais puisque $I_{(012)} < I_{(102)}$ et $I_{(120)} < I_{(210)}$, le mode *C* est vraisemblablement dirigé selon *Oy*. (On ne peut néanmoins exclure la présence d'un mode *Cx*.) D'après le Tableau 2, *Cy* ne peut coexister qu'avec *Fx* et le couplage entre les sous-réseaux de Tb et de Cr ne peut s'effectuer qu'à l'intérieur de la représentation Γ_2 ; ceci permet, par une voie très indirecte, de prévoir la direction d'antiferromagnétisme du Cr selon [001]. On peut également déduire de ce tableau que le faible ferromagnétisme du chrome mis en évidence par des mesures d'aimantation⁽⁵⁾ ($\sim 0,01 \mu_B$) est dirigé selon *Ox*. Le modèle proposé ici serait donc analogue à celui observé dans TbFeO_3 ⁽¹⁰⁾ au-dessus de 3,1°K et dans HoFeO_3 ⁽¹¹⁾ et HoCrO_3 ⁽¹²⁾.

B. Ordre à 1,5°K

Sur le diagramme enregistré à 4,2°K apparaît également une raie très large s'étalant de $\theta = 5^\circ$ à $\theta = 7^\circ$ caractéristique d'un ordre à courte distance et de la proximité d'une transition magnétique. Effectivement un diagramme enregistré à 1,5°K fait apparaître un grand nombre de raies magnétiques que l'on peut classer en deux catégories.

La première comprend des raies faibles indexables dans la maille cristallographique et caractéristiques du mode *C*. L'égalité des raies (100) et (010) impose comme seules directions possibles de cet arrangement [001] ou [110]. La présence des raies faibles peut s'interpréter par la persistance d'un faible couplage Cr-Tb. Le doublet (011) (101) caractéristique du mode *G* de Cr n'est pas modifié. Le couplage est possible pour [110] avec les modes *Cy* (Tb) *Gz* (Cr) et pour [001] avec les modes *Cz* (Tb) *Gy* (Cr) de sorte que nous ne

pouvons pas décider entre les deux directions du mode C à l'aide des seules données d'intensités.

La deuxième catégorie comprend de fortes raies dont l'indexation exige un doublement de la maille selon b . Ces raies ayant K impair dans la nouvelle maille correspondent donc à un vecteur de propagation $\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$ dans l'ancienne maille.

En numérotant de 1 à 8 les positions des atomes de Tb dans la nouvelle maille :

$$\begin{aligned} x, y, \frac{1}{4}(1); \quad \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}(2); \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4}(3); \\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4}(4); \quad x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}(5); \\ \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}(6); \quad \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4} - y, \frac{3}{4}(7); \\ \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} + y, \frac{1}{4}(8) \end{aligned} \quad (1)$$

(où $x = -0,011$, $y = 0,032$), les très fortes intensités des raies $K = 2n+1$, $L = 2n+1$ imposent les relations :

$$\begin{aligned} S_1 = -S_2 = -S_5 = S_6 \\ \text{et} \quad S_3 = -S_4 = -S_7 = S_8 \end{aligned} \quad (2)$$

entre les projections des moments des atomes de Tb sur les axes Ox et Oy . Par contre aucune relation ne permet de lier les moments des atomes en 1, 2, 5, 6 à ceux des atomes en 3, 4, 7, 8; ceci est dû à la forme complexe du facteur de structure magnétique

$$F_m = F_m(1, 2, 5, 6) + iF_m(3, 4, 7, 8) \quad (2')$$

Les deux possibilités $(+-+ -; -+ - +)$ et $(+ - - +; -+ + -)$ existent pour la succession selon (1) des signes des composantes x et y . On les notera GG et AA par analogie avec les notations précédentes. Selon qu'ils sont identiques ou différents sur Ox et Oy , on aura des modèles collinaires (abrév c) ou non collinaires (abrév nc_A ou nc_B). Les différentes possibilités sont résumées dans le Tableau 3.

Le calcul des intensités magnétiques montre que les trois types de modèles c , nc_A et nc_B se différencient très légèrement par la forme des termes d'interférence selon Ox et Oy ; le meilleur accord avec les observations est obtenu pour un modèle nc_A (Tableau 4).

La Fig. 2 représente un des modèles supposé dans lequel les moments antiferromagnétiques du Tb appartenant au vecteur de propagation $\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$ sont $7,76 \mu_B$ selon Ox et $3,17 \mu_B$ selon Oy

Tableau 3. Modes collinaires (c) et non collinaires (nc) possibles

	oy	GG	$A\bar{A}$	$\bar{G}G$	$\bar{A}A$
ox					
GG	c		nc_A	c	nc_B
$A\bar{A}$	nc_A		c	nc_B	c
$\bar{G}G$	c		nc_B	c	nc_A
$\bar{A}A$	nc_B		c	nc_A	c

le moment total étant de $8,5 \mu_B$ à $1,5^\circ\text{K}$, assez proche de la valeur théorique ($9 \mu_B$) de l'ion libre saturé.

Détermination de la température de Néel du Tb
Les résultats précédents semblent indiquer que, comme dans TbFeO_3 , il existe deux arrangements

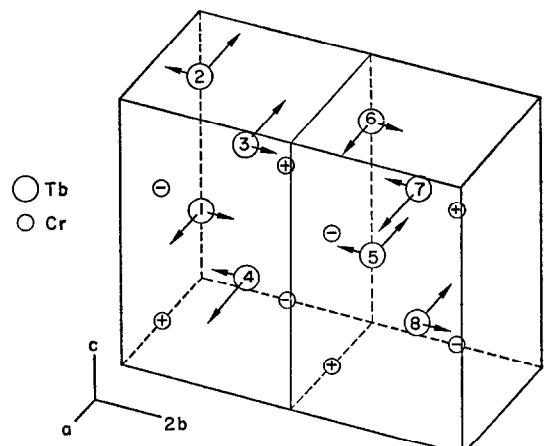


FIG. 2. Structure magnétique de CrTbO_3 au-dessous de $3,05^\circ\text{K}$.

successifs pour Tb et par conséquent deux températures de Néel T_{N2} et T_{N3} ($T_{N2} > 4,2^\circ\text{K}$; $1,5^\circ\text{K} < T_{N3} < 4,2^\circ\text{K}$). Les trop faibles intensités dues aux modes C et F du Tb au-dessus de $4,2^\circ\text{K}$ ne permettent pas de déterminer T_{N2} par diffraction neutronique. Par contre nous avons suivi en fonction de la température l'apparition de la raie (011). La variation de son intensité (Fig. 4) permet la détermination de T_{N3} .

$$T_{N3} = 3,05(\pm 0,05)^\circ\text{K}.$$

Tableau 4. Intensités calculées et observées de divers modèles

<i>hkl</i>	<i>T</i> = 1,5°K			
	<i>F</i> ² sin ² α <i>nc_A</i>	<i>F</i> ² sin ² α <i>c</i>	<i>F</i> ² sin ² α <i>nc_B</i>	<i>I</i> obs
010	19	19	19	10 (± 10)
011	518	518	518	517 (± 5)
020	30	30	30	30† (± 8)
100				
110	11	7	3	10* (± 3)
021	539	539	539	539 (± 10)
101				
111	257	260	263	254* (± 8)
120	13	13	13	13† (± 6)
002				
030	155	155	155	142 (± 24)
012	22	22	22	36 (± 14)
121	0	0	0	0
031	338	338	338	318 (± 10)
022	46	46	46	35† (± 15)
102				
130	213	192	172	261* (± 33)
112				
131	248	258	268	261* (± 17)
040				
122	20	20	20	21† (± 15)
200				
032	177	177	177	172 (± 20)
041	0	0	0	0
210	11	6	1	15 (± 20)

* Ces intensités ont été mesurées après guérison des fautes d'empilement par application d'un champ magnétique de 15 kOe.

† Ces intensités correspondent à un ordre *CyFx* du Tb s'expliquant par la persistance d'un faible couplage Tb-Cr.

5. METHODE MACROSCOPIQUE

La méthode macroscopique⁽⁶⁾ consiste à déterminer les combinaisons linéaires de spins se transformant selon une représentation irréductible du groupe d'espace cristallographique et susceptibles de représenter la configuration observée des spins. Cette méthode peut être généralisée au cas où la maille magnétique diffère de la maille cristallographique, c'est à dire lorsque le vecteur de propagation *k* des spins est non nul et à l'intérieur ou à la surface de la première zone de Brillouin. La méthode générale est développée dans⁽¹³⁾. Nous l'appliquons ici au cas du vecteur *k* = [0 1/2 0]. Nous obtiendrons à la fois les représentations irréductibles ainsi que les vecteurs de base du groupe d'espace associé à *k*. Nous numérotons de

1 à 4 les spins des sites 4*c* dans l'ordre suivant marqué aussi sur la Fig. 3:

$$x, y, \frac{1}{4}(1); \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{4}(2); \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4}(3); \\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}(4) \quad (3)$$

Comme générateurs du groupe *Pbnm* nous choisissons (comme dans⁽⁶⁾) l'axe hélicoïdal $\bar{2}\mathbf{z}$ en $x \neq 0$, l'axe hélicoïdal $\bar{2}\mathbf{y}$ en $\frac{1}{2}y\frac{1}{4}$, et le centre de symétrie $\bar{1}$ en 000.

Le sens physique du vecteur *k* = [0 1/2 0] est qu'au bout d'une translation *b* le sens des spins est inversé. C'est ainsi que le point marqué 1' sur la Fig. 3 (translaté de *b*) a le spin inverse du point 1 et que le point 1'' (translaté de *a*) a le même spin que le point 1. Il suffit de connaître les spins

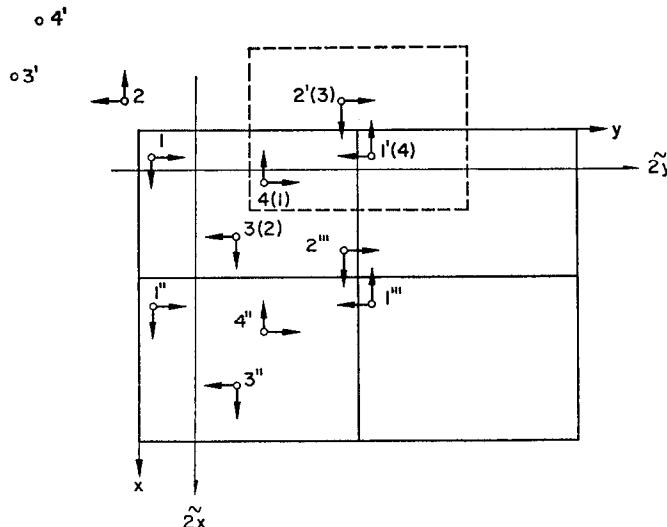


FIG. 3. Equivalence des configurations $GxAy$ et $AxGy$. Par un changement d'origine on passe de la maille contenant les configurations $GxAy$ à la maille tracée en pointillé dans laquelle les points (1), (2), (3), (4) correspondent à l'arrangement $AxGy$ équivalent.

sur les points 1 à 4 pour engendrer toute la structure. Les opérations $\tilde{2}x$, $\tilde{2}y$ et $\bar{1}$ appliquées au vecteur \mathbf{k} , changent le vecteur \mathbf{k} en lui-même

(à une équivalence près);

$$\begin{aligned} 2y[0\frac{1}{2}0] &= [0\frac{1}{2}0]; \\ 2x[0\frac{1}{2}0] &= [0\frac{1}{2}0] = [0\frac{1}{2}0] + [0\bar{1}0]; \\ \bar{1}[0\frac{1}{2}0] &= [0\frac{1}{2}0] \doteq [0\frac{1}{2}0] \end{aligned} \quad (4)$$

Donc le groupe G_k du vecteur \mathbf{k} est identique au groupe ponctuel G_0 associé au groupe $Pbnm$.

Propriétés de transformations

Nous illustrons la méthode par l'opération $\bar{1}$ qui transforme le point 1 en 2, 2 en 1, 3 en 4' et 4 en 3' (cf. Fig. 3). On a, les spins étant considérés comme vecteurs axiaux,

$$\begin{aligned} \bar{1}s_1 &= s_2; & \bar{1}s_2 &= s_1; & \bar{1}s_3 &= s_{4'} = -s_4; \\ \bar{1}s_4 &= s_{3'} = -s_3 \end{aligned} \quad (5)$$

La matrice de transformation selon $\bar{1}$ est donc la matrice d'ordre $12 = 4 \times 3$

$$(\bar{1}) = y \begin{pmatrix} x & y & z \\ \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ z & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

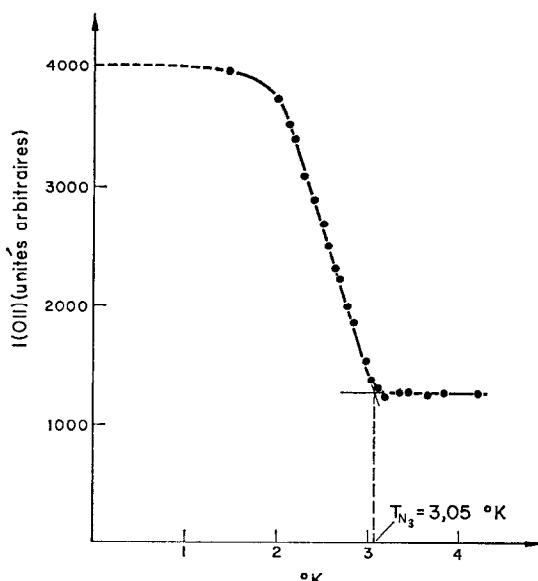


FIG. 4. Variation de l'intensité de la raie (011) avec la température.

où

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 2 & \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ 3 & \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ 4 & \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

De même on a:

$$\begin{aligned} 2\tilde{\mathbf{y}}s_{1y} &= s_{4y}; & 2\tilde{\mathbf{y}}s_{2y} &= +s_{3y}; \\ 2\tilde{\mathbf{y}}s_{3y} &= -s_{2y}; & 2\tilde{\mathbf{y}}s_{4y} &= -s_{1y} \end{aligned} \quad (7)$$

et des équations analogues, mais avec changement de signe, pour les composantes x et z . On peut former les matrices de transformation $(\tilde{\mathbf{y}})$ et aussi $(\tilde{\mathbf{x}})$ et d'une manière générale, celles des 8 opérations du groupe (à savoir e = identité, $\tilde{\mathbf{x}}$, $\tilde{\mathbf{y}}$, $\tilde{\mathbf{z}} = \tilde{\mathbf{x}}\tilde{\mathbf{y}}$, plus les 4 opérations $\tilde{1}$, $\tilde{\mathbf{x}}\cdot\tilde{1}$, $\tilde{\mathbf{y}}\cdot\tilde{1}$, et $\tilde{\mathbf{z}}\cdot\tilde{1}$). On peut ensuite réduire ces matrices par les procédés usuels de la théorie des groupes. Ici nous choisissons une méthode plus simple, en examinant d'emblée l'action des éléments de symétrie sur les combinaisons linéaires de spins.

On a par exemple:

$$\begin{aligned} 2\tilde{\mathbf{y}}(s_1 - s_2 + s_3 - s_4)_x &= -(s_1 - s_2 - s_3 + s_4)_x \\ \text{soit} \quad 2\tilde{\mathbf{y}}Gx &= -Ax \end{aligned} \quad (8)$$

On peut ainsi écrire

$$\begin{aligned} 2\tilde{\mathbf{x}}Gx &= Gx; & 2\tilde{\mathbf{y}}Gx &= -Ax; & \tilde{1}Gx &= -Ax; \\ 2\tilde{\mathbf{x}}Ax &= -Ax; & 2\tilde{\mathbf{y}}Ax &= Gx; & \tilde{1}Ax &= -Gx. \end{aligned} \quad (9)$$

Les vecteurs Gx et Ax forment donc la base d'une transformation dans un espace à deux dimensions dont les matrices de transformation sont:

$$\begin{aligned} (2\tilde{\mathbf{x}}) &= \begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}; & (2\tilde{\mathbf{y}}) &= \begin{pmatrix} \cdot & -1 \\ 1 & \cdot \end{pmatrix}; \\ (\tilde{1}) &= \begin{pmatrix} \cdot & -1 \\ -1 & \cdot \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10)$$

Le problème est de savoir si cet espace de deux dimensions est irréductible. On passe des matrices de transformations (10) aux matrices de représentations par une transposition*(14)

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix} & \mathbf{A}_2 &= \begin{pmatrix} \cdot & 1 \\ -1 & \cdot \end{pmatrix} \\ \mathbf{A}_3 &= \begin{pmatrix} \cdot & -1 \\ -1 & \cdot \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (11)$$

Les transposées forment une représentation. Ici \mathbf{A}_1 , \mathbf{A}_2 , \mathbf{A}_3 , représentent respectivement $\tilde{\mathbf{x}}$, $\tilde{\mathbf{y}}$ et $\tilde{1}$. La "représentation" que nous appelons Γ_{1k} est résumée dans le Tableau 5.

On a en sommant sur les caractères χ_j ,

$$\sum_{j=1}^{n=8} |\chi_j|^2 = 8 = n = \text{nombre d'éléments} \quad (12)$$

ce qui implique l'irréductibilité de la représentation Γ_{1k} . De même en raisonnant sur les combinaisons Fz (+ + + +) et Cz (+ + --), on

* Nous renvoyons au livre de HEINE⁽¹⁴⁾ où la raison du choix des matrices transposées est bien exposée.

Tableau 5. Représentations du groupe $Pbnm$ associées au vecteur $\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$

Opérateurs Matrices	e	$\tilde{\mathbf{x}}$ A_1	$\tilde{\mathbf{y}}$ A_2	$\tilde{\mathbf{z}}$ A_1A_2	$\tilde{1}$ A_3	$\tilde{\mathbf{x}} \cdot \tilde{1}$ A_1A_3	$\tilde{\mathbf{y}} \cdot \tilde{1}$ A_2A_3	$\tilde{\mathbf{z}} \cdot \tilde{1}$ $A_1A_2A_3$
Γ_{1k}	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -1 \\ -1 & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot \\ 1 & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot & -1 \\ -1 & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{vmatrix}$
Γ_{2k}	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -1 \\ -1 & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot \\ 1 & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{vmatrix}$

trouve:

$$\begin{aligned} 2\tilde{x}Cz &= Cz; & 2\tilde{y}Cz &= -Fz; & \tilde{1}Cz &= Fz; \\ 2\tilde{x}Fz &= -Fz; & 2\tilde{y}Fz &= Cz; & \tilde{1}Fz &= Cz. \end{aligned} \quad (13)$$

On construit comme plus haut les matrices de transformation et une représentation Γ_{2k} également résumée dans le Tableau 5. Elle est irréductible, car on a encore (12). Constitue-t-elle une représentation nouvelle, c'est à dire non équivalente à Γ_{1k} ? La réponse est oui, car on a (12')

$$\sum_{j=1}^8 \chi_j(\Gamma_{1k}) \chi_j(\Gamma_{2k}) = 0 \quad (12')$$

Les deux représentations Γ_{1k} et Γ_{2k} sont les seules possibles car la règle de la théorie des groupes (14), où d est la dimensionnalité de la représentation, est bien vérifiée

$$n = \sum_j d_j^2 = 2^2 + 2^2 = 8 \quad (14)$$

On trouve finalement que les composantes selon x et y des partenaires φ_1 et φ_2 d'une même colonne du Tableau 6 appartiennent à Γ_{1k} , tandis que les composantes z appartiennent à Γ_{2k} .

Invariants

Demandons-nous d'abord quelle est la signification physique du fait que Gx et Ax appartiennent à une représentation irréductible de dimensions 2. C'est qu'on peut décrire la même structure magnétique indifféremment par Gx ou par Ax , les deux descriptions étant parfaitement équivalentes, comme le montre la Fig. 3. Le Tableau 6 nous enseigne de plus qu'avec Gx , Ax d'une part, Ay , Gy , d'autre part appartenant à Γ_{1k} , on peut construire des invariants tels que $GxAy + AxGy$. On vérifie aisément que dans Γ_{1k}

on peut construire $4!/[(4-2)!2!] = 6$ invariants et dans Γ_{2k} un invariant.

La théorie des groupes est donc en accord avec l'expérience qui trouve l'association $Gx\tilde{G}xAy\tilde{A}y$ ou $Gy\tilde{G}yAx\tilde{A}x$ et leurs inverses. Elle est cependant en désaccord avec des modes colinéaires $Gx\tilde{G}xGy\tilde{G}y$ ou $Ax\tilde{A}xAy\tilde{A}y$ ainsi qu'avec des modes non colinéaires $Ax\tilde{A}xGy\tilde{G}y$ et $Gx\tilde{G}x\tilde{A}yAy$ (cf. modes c et nc_B du Tableau 3).

Remarque

Le Tableau 6 montre que théoriquement il est possible d'avoir simultanément dans Γ_{1k} $GxAyFxCy$ ou dans une notation plus complète $Gx\tilde{G}xAy\tilde{A}yFx\tilde{F}xCy\tilde{C}y$. On pourrait alors spéculer que le faible couplage Tb-Cr supprime les composantes Fx et Cy ne laissant subsister que $Gx\tilde{G}xAy\tilde{A}yFx\tilde{F}xCy\tilde{C}y$. En fait les études des fautes d'empilement sous champ montrent que la configuration $FxCy$ n'est pas couplée avec $GxAy$ ($\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$) (voir plus loin).

6. FAUTES D'EMPILEMENT MAGNETIQUES

A $1,5^\circ\text{K}$, les raies $K = 2n+1$ sont considérablement élargies lorsque $H \neq 0$. De plus, les intensités calculées de ces raies en utilisant le moment magnétique déduit des intensités observées des raies fines sont de 30 à 40 pour cent supérieures aux observations. Ces résultats expérimentaux conduisent à admettre, dans la direction Ox , l'existence de fautes d'empilement de plans antiferromagnétiques AB, AB... etc, A contenant les atomes numérotés 1, 2, 5, 6 et B ceux numérotés 3, 4, 7, 8.

Aussi bien le calcul (cf. Tableau 4) que la théorie des groupes montrent que les arrangements non colinéaires $Ax\tilde{A}xGy\tilde{G}y$ et $Gx\tilde{G}xAy\tilde{A}y$ ainsi que leurs inverses $Ax\tilde{A}xGy\tilde{G}y$ et $Gx\tilde{G}x\tilde{A}yAy$ sont équivalents. En désignant un plan A par A++ si

Tableau 6. Vecteurs de base associés à $\mathbf{k} = [0\frac{1}{2}0]$

Représentation Γ_{1k}				Représentation Γ_{2k}		
φ_1	Fx	Gx	Cy	Ay	Az	Cz
φ_2	$-Cx$	Ax	$-Fy$	Gy	$-Gz$	Fz

les composantes S_{ix} et S_{iy} ($i = 1, 2, 5, 6$) se correspondent selon la suite des signes $(+ - +)$, un plan B par B-+ si la suite des signes est $(- + + -)$ pour S_{ix} et $(+ - - +)$ pour S_{iy} ($i = 3, 4, 7, 8$) on a les équivalences suivantes:

$$\begin{aligned} Ax\bar{A}xGy\bar{G}y &= A++B-+ \\ Ax\bar{A}x\bar{G}yGy &= A--B+- \\ Gx\bar{G}x\bar{A}y\bar{A}y &= A++B+- \\ \bar{G}xGx\bar{A}yAy &= A--B-+ \end{aligned} \quad (15)$$

Une séquence telle que

$$A++B-+ \dots A++B-+$$

peut-être considérée ainsi comme la succession de domaines antiferromagnétiques, séparés par des "fautes d'empilement" qui correspondent ici au changement du signe des moments d'un plan A ou B. Introduisons la probabilité α de changement de signe d'un plan de même catégorie. Si P_m est la probabilité pour que deux plans distants de m mailles soient identiques, on a la relation de récurrence

$$P_m = P_{m-1}(1-\alpha) + (1-P_{m-1})\alpha \quad (16)$$

P_m tendant vers $\frac{1}{2}$ quand $m \rightarrow \infty$, on a:

$$P_m = \frac{1}{2} + cq^{|m|} = \frac{1}{2}[1 + (1-2\alpha)^{|m|}] \quad (17)$$

en remarquant que $P_0 = 1$ et $P_1 = 1-\alpha$. P_m est une fonction paire de m ($P_m = P_{-m}$).

Utilisant des notations analogues à celles de WILSON⁽¹⁵⁾ l'intensité I (h_1, h_2, h_3) est (à un facteur de proportionnalité près)

$$\begin{aligned} I(h_1, h_2, h_3) &= \sum_m \sum_n Q_n \cdot Q_{n+m}^* \exp(2\pi i h \cdot r_m) \\ &= \sum_m (N_1 - |m_1|)(N_2 - |m_2|)(N_3 - |m_3|) \\ &\quad \times \langle Q_n \cdot Q_{n+m}^* \rangle \exp(2\pi i h \cdot r_m) \end{aligned} \quad (18)$$

Ici l'indice n repère la $n^{\text{ème}}$ maille, l'indice $m = (m_1, m_2, m_3)$ la $m^{\text{ème}}$ maille à partir de la $n^{\text{ème}}$ maille prise pour origine. Les N_i sont les nombres de mailles selon les 3 directions de périodicité. Les sommes sur m_i vont de $-N_i$ à $+N_i$. Le vecteur Q_n est lié au facteur de structure

magnétique conventionnel F_m par

$$Q_m = e(F_m \cdot e) - F_m \quad (19)$$

On montre dans l'appendice A que la valeur moyenne

$$\langle Q_m \cdot Q_{n+m}^* \rangle = |Q_m|^2 (2P_{m_1} - 1) \quad (20)$$

L'intensité $I(h_1, h_2, h_3)$ (18) peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de 3 sommes

$$I(h_1, h_2, h_3) = |Q|^2 \sum_1 \cdot \sum_2 \cdot \sum_3 \quad (21)$$

Ici Σ_2 et Σ_3 sont des fonctions d'interférences

$$A--B-+ \dots A--B-+$$

"régulières" (22) c'est à dire très étroites pour N_2 et N_3 grands tandis que Σ_1 est la fonction d'interférence perturbée et élargie par les défauts (23)

$$\begin{aligned} \sum_j &= \sum_j (N_j - |m_j|) \exp(2\pi i h_j m_j) \\ &\simeq \left(\frac{\sin \pi N_j h_j}{\sin \pi h_j} \right)^2; \quad j = 2, 3 \end{aligned} \quad (22)$$

$$\sum_1 = \sum_{-N_1}^{+N_1} (N_1 - |m_1|) (1 - 2\alpha)^{|m_1|} \exp(2\pi i h_1 m_1) \quad (23)$$

Remarque. Les expressions (18) à (20) montrent que $\langle Q_m \cdot Q_{n+m}^* \rangle$ peut être déterminé expérimentalement sans aucune hypothèse à partir de la transformée de Fourier de la raie observée. Nous exploiterons cette remarque dans un autre travail. Ici nous avons exprimé la fonction de corrélation $\langle Q_m \cdot Q_{n+m}^* \rangle$ au moyen du paramètre α (probabilité de défaut d'empilement) lequel peut être relié facilement à la largeur moyenne de la raie (h_1, h_2, h_3).

Σ_1 (23) peut être calculé à l'aide de progressions géométriques (cf. appendice B) et possède avec un bon degré d'approximation la forme Lorentzienne (25) où l'on a posé

$$h_1 = h_{10} + \epsilon. \quad (h_{10} \text{ entier}) \quad (24)$$

$$\sum_1 = C^{te} / [1 + \pi^2 \epsilon^2 (1 - 2\alpha) / \alpha^2] \quad (25)$$

La largeur à mi-hauteur de cette intensité Σ_1 est:

$$2\epsilon_{1/2} = \frac{2\alpha}{\pi\sqrt{(1-2\alpha)}} \quad (26)$$

En dérivant la loi de Bragg selon h_1 , on obtient

$$\Delta\Theta = h_1 d^2 \operatorname{tg}\Theta \Delta h_1 / a_1^2 \quad (27)$$

Ici $\Delta\Theta$ est l'élargissement angulaire observé, Θ l'angle de Bragg, d la distance réticulaire. Remarquons que selon (27) seules les raies $h_1 \neq 0$ donnent lieu à un élargissement $\Delta\Theta$. Si nous faisons $\Delta h_1 = 2\epsilon_{1/2}$, la mesure de $\Delta\Theta_{1/2}$ nous fournit un moyen grâce à (26) et (27) de déduire la probabilité d'un défaut d'empilement. On observe que $\Delta\Theta$ donc α dépendent du traitement thermique imposé à l'échantillon entre la température de Néel T_{N3} et celle à laquelle on effectue la mesure. Les élargissements observés sur les raies (111) et (131) varient entre 8' et 15' et correspondent à des valeurs de α comprises entre 0,055 et 0,101 soit à un défaut sur 18 plans jusqu'à un défaut sur 10 plans ou encore, selon la remarque faite au début de ce paragraphe, à des domaines antiferromagnétiques dont la dimension varierait entre 96 et 50 Å. Le phénomène de fautes d'empilement a déjà été signalé pour K_2NiF_4 .⁽¹⁶⁾ Il peut s'expliquer par l'existence

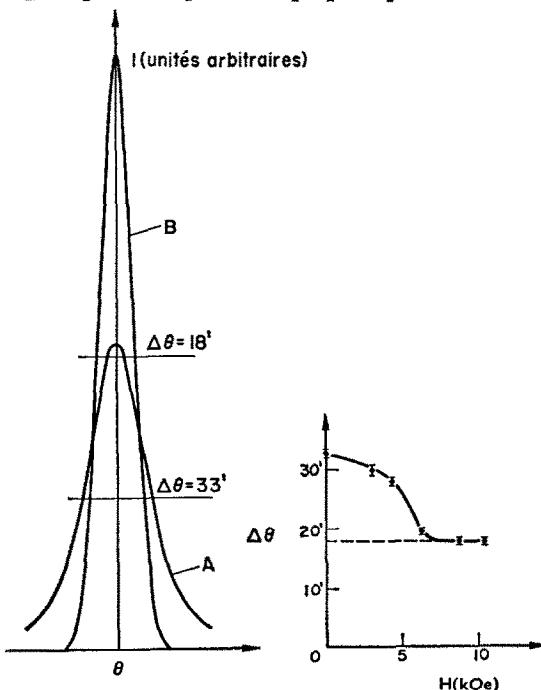


FIG. 5. A gauche, raie (111) avant (A) et après (B) guérison des fautes d'empilement.
A droite, variation de la largeur à mi-hauteur de la raie (111) avec le champ H appliqué.

d'interactions entre feuillets beaucoup plus faibles que celles agissant dans chaque feuillet. Nous précisons ce point dans le calcul de l'énergie dipolaire.

Action d'un champ magnétique. Une étude de la variation de la largeur de la raie (111) en fonction d'un champ magnétique croissant appliqué dans la direction du vecteur de diffusion du plan (111) a mis en évidence la guérison des fautes d'empilement pour un champ de 6250 Oe (Fig. 5). Ce phénomène s'explique par le comportement métamagnétique de Tb.⁽⁵⁾ Soulignons ici qu'après guérison des défauts on observe un affaiblissement du mode $C(\text{Tb})$ ce qui semble indiquer que C n'est pas couplé avec $Ax\bar{A}xGy\bar{G}y$ (ou les configurations équivalentes) mais avec un mode F . Des mesures sous champ qui seront publiées ultérieurement ont confirmé ce point.

7. ENERGIE DIPOLAIRE

La valeur de T_{N3} ainsi que la faiblesse des interactions Tb-Cr suggèrent que l'énergie dipolaire W_d représente une part importante dans l'établissement de l'ordre antiferromagnétique de Tb au-dessous de 3,05°K. L'énergie dipolaire par maille est évaluée selon la méthode de la référence⁽¹⁷⁾ et dérivée de l'énergie électrostatique des réseaux ioniques.⁽¹⁸⁾ Elle a pour expression

$$W_d = \frac{2\pi}{3} V^{-1} \sum_{\mathbf{h}} [3|\mathbf{h} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{h})|^2 - |\mathbf{h}|^2 |\mathbf{D}(\mathbf{h})|^2] \times \frac{\varphi^2(\mathbf{h})}{|\mathbf{h}|^2} - \frac{2\pi}{3} VP^2 \quad (28)$$

Ici V = volume de la maille; \mathbf{h} = vecteur de l'espace réciproque; $P = V^{-1} \sum \mathbf{m}_j$ (= 0 pour un antiferromagnétique); \mathbf{m}_j = moment localisé en \mathbf{r}_j

La forme de la fonction $\varphi(\mathbf{h})$ est explicitée dans l'appendice C. La méthode de calcul fait intervenir essentiellement le facteur de structure dipolaire $\mathbf{D}(\mathbf{h})$ (29) très analogue au facteur de structure magnétique

$$\mathbf{D}(\mathbf{h}) = \sum \mathbf{m}_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (29)$$

Or comme ce dernier (cf. (2')) $\mathbf{D}(\mathbf{h})$ aura ici la forme complexe

$$\mathbf{D}(\mathbf{h}) = \mathbf{D}(A) + i\mathbf{D}(B) \quad (30)$$

Cela entraîne comme conséquence que

$$W_d = W_d(A) + W_d(B) \quad (31)$$

En d'autres termes, l'énergie dipolaire étant une fonction additive de $W_d(A)$ et de $W_d(B)$ il n'y a pas de couplage dipolaire entre feuillets voisins A et B. Donc les seules interactions actives sont entre feuillets seconds voisins. Elles sont certainement faibles par rapport aux interactions dans un même feuillet. En prenant la composante Ox égale à $7,76 \mu_B$ et celle selon⁽⁷⁾ Oy égale à $3,17 \mu_B$ on trouve $W_d = -13,90 \times 10^7$ erg/molgr.

Nous avons calculé la variation de l'énergie dipolaire en fonction de la direction du moment de Tb dans le plan Oxy . Or on trouve un minimum dans la direction Ox de $-15,42 \times 10^7$ erg/molgr. Il y a donc d'autres facteurs tel que le champ cristallin qui contribuent ici, quoique faiblement, au bilan énergétique total.

8. CONCLUSION

Parmi d'autres composés contenant Tb, CrTbO₃ joue un rôle assez exceptionnel. Dans TbFeO₃⁽¹⁰⁾ ainsi que dans TbAlO₃,⁽¹⁹⁾ Tb a un ordre anti-ferromagnétique qui conserve la maille cristallographique. Il y a cependant un caractère commun à savoir une interaction négative entre les atomes 1 et 2 ou 3 et 4 et un caractère fortement dipolaire des interactions Tb-Tb.

REFERENCES

1. BERTAUT E. F. et FORRAT F., *J. Phys. Radium, Paris* 17, 129 (1956).
2. GELLER S. et WOOD G., *Act. crystallogr.* 9, 563 (1956).
3. QUEZEL-AMBRUNAZ S. et MARESCHAL J., *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.* 86, 204 (1963).
4. BASSI G., Thèse de 3ème Cycle de Mathématiques Appliquées, Grenoble (Mars 1966).
5. REBOUILLET J. P., Thèse de 3ème Cycle de Magnétisme, Grenoble (1965).
6. BERTAUT E. F., *Treatise on Magnetism*, Vol. 3, edited by RADO and SUHL, Academic Press, New York (1963).
7. WOLLAN E. O. et KOEHLER W. C., *Phys. Rev.* 100, 545 (1955).
8. KOEHLER W. C. et WOLLAN E. O., *J. Phys. Chem. Solids* 2, 100 (1957).
9. NATHANS E., WILL G. et COX D. E., Proceedings of the Magnetism Conference, Nottingham, 327 (1965).
10. BERTAUT E. F., CHAPPERT J., MARESCHAL J., REBOUILLET J. et SIVARDIERE J., *Solid State Commun.*, 5, 293 (1967).
11. KOEHLER W. C., WOLLAN E. O. et WILKINSON M. K., *Phys. Rev.* 118, 58 (1960).
12. BERTAUT E. F., MARESCHAL J., PAUTHENET R. et ROULT G., Proceedings of the Magnetism Conference, 275, Nottingham (1965).
13. KOSTER G. F., *Solid St. Phys.* 5, 173 (1959).
14. HEINE V., *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1960).
15. WILSON A. J., *Proc. R. Soc.* 180, 277 (1942 A).
16. PLUMIER R., *J. Phys. Radium, Paris* 24, 741 (1963).
17. BERTAUT E. F., *C. r. hebdo. séanc. Acad. Sci. Paris* 246, 3335 (1958).
18. BERTAUT E. F., *J. Phys. Radium, Paris* 13, 499 (1952) *Phys. Rev.* 91, 414 (1953).
19. BIELEN H., MARESCHAL J. et SIVARDIERE J., Conférence de Diffraction Neutronique, Jülich (1967).

APPENDICE A

Evaluation de $\langle Q_n \cdot Q_{n+m}^* \rangle$

Soit F_n le facteur de structure de la n ème maille

$$F_n = \epsilon_n F(A) + i\eta_n F(B) \quad (A.1)$$

Ici $F(A)$ est celui du plan A , $iF(B)$ celui du plan B , ϵ_n et η_n sont des signes + ou - correspondant aux quatre structures possibles (15). On a alors:

$$\begin{aligned} \langle Q_n \cdot Q_{n+m}^* \rangle &= \langle F_n \cdot F_{n+m}^* \rangle \\ &\quad - (F_n \cdot e)(F_{n+m}^* \cdot e) \\ &= [|F(A)|^2 - (F(A) \cdot e)^2] \overline{\epsilon_n \epsilon_{n+m}} \\ &\quad + [|F(B)|^2 - (F(B) \cdot e)^2] \overline{\eta_n \eta_{n+m}} \\ &\quad + i[(F(A) \cdot F(B) - (F(A) \cdot e) \\ &\quad \times (F(B) \cdot e)] (\overline{\eta_n \epsilon_{n+m}} - \overline{\epsilon_n \eta_{n+m}}) \quad (A.2) \end{aligned}$$

Or on a:

$$\begin{aligned} \overline{\epsilon_n \epsilon_{n+m}} &= \epsilon_n [P_m \epsilon_n + (1 - P_m)(-\epsilon_n)] \\ &= 2P_m - 1 = \overline{\eta_n \eta_{n+m}} \quad (A.3) \end{aligned}$$

indépendamment de n ; comme on a certainement:

$$\overline{\eta_n \epsilon_{n+m}} = \overline{\eta_n \epsilon_{n-m}}$$

$$\text{et } \overline{\epsilon_n \eta_{n+m}} = \overline{\epsilon_{n-m} \eta_n} = \overline{\epsilon_{n-m} \eta_n} \quad (A.4)$$

$\langle Q_n \cdot Q_{n+m}^* \rangle$ se réduit à la formule (20) du texte.

APPENDICE B

Evaluation de Σ_1 (23)

Avec les abréviations (B.2) et (B.3)

$$\sum_1 = N_1 + \left(N_1 - q \frac{\delta}{\delta q} \right) (\sum + \sum^*) \quad (B.1)$$

$$q = (1 - 2\alpha) \exp(2\pi i h_1) \quad (B.2)$$

$$\sum = \sum_{n=1}^{N_1} q^n = (q^{N_1} - 1)/(q - 1) \quad (B.3)$$

En posant $h_1 = h_{10} + \epsilon$ (h_{10} entier) avec l'approximation $\cos 2\pi\epsilon \simeq 1 - 2\pi^2\epsilon^2$ et en ne retenant que les coefficients proportionnels à N_1 , on obtient pour Σ_1 l'approximation Lorentzienne (25) du texte.

$$\sum_1 \simeq (N/\alpha)/[1 + \pi^2\epsilon^2(1 - 2\alpha)/\alpha^2] \quad (B.4)$$

APPENDICE C

Forme de la fonction $\varphi(h)$ ([formule (28)])

$\varphi(h)$ est la transforme de Fourier d'une fonction arbitraire $\sigma(r)$ mais assujettie à être sphérosymétrique, normalisée, identiquement nulle à l'extérieur d'une sphère de diamètre $2R_o$ et ayant un gradient nul sur la sphère. Ici $2R_o$ est la plus petite distance entre atomes porteurs de moments. Nous avons pris $R_o = 1,54 \text{ \AA}$.

Nous avons choisi la fonction (C.1)

$$\sigma(r) = \frac{15}{2\pi R_o^5} (r - R_o)^2 \quad (C.1)$$

La transformée de Fourier est (C.2) avec l'abréviation (C.3)

$$\varphi(h) = 60(\alpha \cos \alpha + 2\alpha - 3 \sin \alpha)/\alpha^5 \quad (C.2)$$

$$\alpha = 2\pi|h|R_o \quad (C.3)$$

L'avantage de la méthode réside dans sa programmation facile et la convergence rapide de $|\varphi(h)|^2$. Le calcul a été effectué à l'aide de la calculatrice C.A.E. 510 du C.N.R.S.