

Modèles Analytiques d'Evolution Structurale: Calcul des Paramètres de la Maille Orthorhombique de Pb_3O_4 en Fonction de la Température

PAR J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL

Laboratoire de Chimie Physique du Solide, ERA au CNRS n° 456, Ecole Centrale, 92290 Chatenay Malabry, France

(Reçu le 26 juin 1981, accepté le 16 septembre 1981)

Abstract

From elementary equations it is possible to express the a , b , c cell parameters of the Pb_3O_4 orthorhombic phase as analytical functions of temperature. Analytical laws of the variation of thermal expansion coefficients are postulated. Models may be refined from experimental data. Analytical functions $a(T)$ or $b(T)$ explain the experimental laws of variation. The negative value of the α_c coefficient of the orthorhombic phase is also justified.

I. Introduction

Le changement de symétrie quadratique \rightarrow orthorhombique de l'oxyde Pb_3O_4 à 170 K a fait l'objet de diverses études structurales par diffraction de rayons X (Garnier, Calvarin & Weigel, 1972, 1975, 1976) ou de neutrons (Gavarrri, Calvarin & Weigel, 1975). Récemment nous avons proposé une interprétation du mécanisme structural conduisant à cette transition (Gavarrri, Weigel & Hewat, 1978) à partir de résultats précis obtenus au moyen d'une technique élaborée de diffraction de neutrons sur poudre (Hewat & Bailey, 1976).

Nous montrons ici que ce mécanisme peut être traduit par des équations simples permettant de prévoir avec une bonne approximation l'aspect des graphes expérimentaux représentant les paramètres a , b et c de la maille orthorhombique en fonction de la température T , avec $T < T_c = 170$ K.

Le point de départ de notre modèle sera la donnée *a priori* de la loi de variation en fonction de la température T (ou des valeurs numériques) d'un coefficient de dilatation thermique convenablement choisi.

II. Rappels structuraux et hypothèses

La transition à 170 K de Pb_3O_4

La structure de la phase quadratique est représentée en projection dans le plan (ab) sur la Fig. 1. Elle peut

être considérée comme un agencement de colonnes infinies de motifs $[Pb^{4+}Pb^{2+}(1)Pb^{2+}(2)O(1)_2O(2)_2]$ liées entre elles par des 'ressorts' $Pb^{2+}-O_2$ que nous avons schématisés sur la Fig. 1: ces motifs sont entourés d'une ligne continue sur cette projection dans le plan (ab) .

L'expérience montre que la dilatation des liaisons à l'intérieur de ces motifs est très faible, comparée à la dilatation des liaisons $Pb^{2+}-O_2$ entre motifs: cette distinction entre liaisons rigides et liaisons souples suggérée par des résultats structuraux antérieurs (Gavarrri *et al.*, 1978) vient d'être récemment confirmée à partir d'une analyse de mesures spectroscopiques (Vigouroux, 1980). La liaison $Pb^{2+}-O_2$ est bien la liaison la plus souple de la structure.

Deux directions de l'espace $a + b$ et $a - b$ sont ainsi caractérisées par une succession continue de liaisons chimiques; lorsque la température diminue, ces liaisons

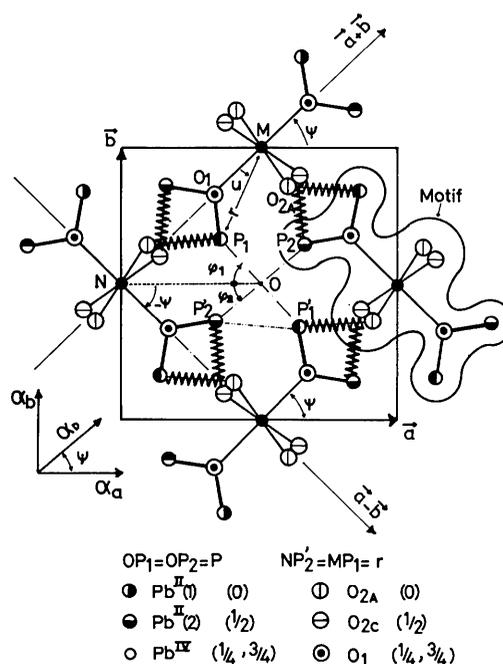


Fig. 1. Structure de Pb_3O_4 : projection sur le plan (ab) et définitions.

se contractent: les 'mailles du filet' se ressèrent. Les motifs se rapprochent deux à deux: la surface (ab) diminuant, certains atomes $Pb^{2+}(1)Pb^{2+}(1')$ d'une part et $Pb^{2+}(2)Pb^{2+}(2')$ d'autre part se rapprochent.

Or, dans la phase orthorhombique étudiée précédemment entre 140 et 5 K, aucune variation de la distance $Pb^{2+}-Pb^{2+}$ n'a pu être constatée, compte tenu de la précision expérimentale.

Nous avons donc émis l'hypothèse selon laquelle le blocage des distances $Pb^{2+}-Pb^{2+}$ impose un déplacement d'ensemble (rotation et translation) des colonnes avec légère déformation des motifs eux-mêmes: ce mécanisme transforme nécessairement l'axe 4₂ en axe 2 d'où la transformation probable $PA_2/m\ bc \rightarrow Pbam$.

Si nous repérons chaque motif par l'angle ψ dans le plan (ab), dans la phase quadratique $\psi = 45^\circ$ et dans la phase orthorhombique $\psi \neq 45^\circ$ avec $\text{tg } \psi = b/a$ ($a > b$).

Les données géométriques (distances interatomiques) sont précisées dans l'Appendice. Les données de notre problème sont donc celles résultant de la connaissance de la structure de la phase quadratique et aussi de son évolution en fonction de la température, c'est-à-dire des coefficients de dilatation volumique et linéaires.

Nous négligeons dans la discussion certaines déformations des motifs pour ne retenir que l'essentiel du mouvement d'ensemble expliquant la transition.

III. Equations générales

Les valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaires [$\alpha_x = (1/X)(dX/dT)$, X étant une longueur ou une distance interatomique] sont caractéristiques de la forme du potentiel anharmonique dans la direction concernée et résultent donc des interactions dans la structure ainsi que des états vibratoires. Nous supposons donc connus ces coefficients; leur variation en fonction de la température fera l'objet d'une hypothèse permettant de déduire un modèle théorique pour les paramètres de la maille a , b et c , tous fonction de la température.

Dans la phase orthorhombique ($T < T_c$) la surface $S = ab$ peut aussi s'exprimer en fonction de l'angle ψ et de la demi-diagonale $D = \frac{1}{2}(a^2 + b^2)^{1/2}$:

$$S = ab = 2D^2 \sin 2\psi.$$

Dès lors, les coefficients de dilatation thermique de la surface et de la diagonale s'écrivent sous la forme

$$\alpha_D^O = \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{1}{2} \frac{1}{a^2 + b^2} \frac{d(a^2 + b^2)}{dT} = \alpha_a \cos^2 \psi + \alpha_b \sin^2 \psi \quad (1)$$

$$\alpha_{ab}^O = \frac{1}{ab} \frac{d(ab)}{dT} = 2\alpha_D^O + \frac{2}{\text{tg } 2\psi} \frac{d\psi}{dT} \quad (2)$$

où l'indice O supérieur désigne des grandeurs liées à la phase orthorhombique.

Si l'on se donne comme hypothèse de départ les fonctions α_{ab}^O et α_D^O , les paramètres de la maille a et b peuvent être calculés *a priori*:

$$a \text{ (ou } b) = a_0 \exp \left[-\int_T^{T_c} \alpha_D^O(T) dT \right] \times \left(1 \pm \left\{ 1 - \exp \left[-2 \int_T^{T_c} (\alpha_{ab}^O - 2\alpha_D^O) dT \right] \right\}^{1/2} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

a_0 étant la valeur du paramètre de la phase quadratique à $T = T_c$.

A ce stade nous n'avons introduit aucune relation traduisant le mécanisme de la transition $Q \rightarrow 0$. En postulant le blocage des distances $Pb^{2+}-Pb^{2+}$, il est possible de montrer (voir l'Appendice) que α_{ab}^O et α_D^O sont reliés par:

$$\alpha_{ab}^O = 4,0\alpha_D^O. \quad (4)$$

Cette équation (4) adjointe aux équations (1) et (2) implique après intégration:

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{D}{D_0} \right)^4$$

avec $S_0 = a_0^2$ et $D_0 = a_0/\sqrt{2}$ soit:

$$a^2 + b^2 = 2a_0\sqrt{ab}. \quad (5)$$

Nous obtenons alors l'expression générale donnant a ou b en fonction de α_D^O seulement, c'est à dire d'une grandeur dérivée du potentiel élastique associé aux interactions dans la phase orthorhombique.

$$a \text{ (ou } b) = a_0 \exp \left[-\int_T^{T_c} \alpha_D^O(T) dT \right] \times \left(1 \pm \left\{ 1 - \exp \left[-4 \int_T^{T_c} \alpha_D^O(T) dT \right] \right\}^{1/2} \right)^{1/2}.$$

L'écart à la symétrie quadratique peut être traduit par le paramètre:

$$\eta(T) = \frac{a-b}{a_0} \simeq 2 \left[\int_T^{T_c} \alpha_D^O(T) dT \right]^{1/2}$$

où $\alpha_D^O(T) \ll 1$.

IV. Modèles de lois de variation

Un coefficient de dilatation thermique n'est constant qu'au-delà d'une certaine température Θ_D et en l'absence de transition cristallographique: en outre au zéro kelvin α_V doit s'annuler, comme la capacité calorifique C_V .

La forme de la fonction $\alpha_D^0(T)$ doit faire l'objet d'une hypothèse initiale. Nous écrivons donc $\alpha_D^0(T)$ sous la forme d'un polynôme de degré N

$$\alpha_D^0(T) = \sum_{n=0}^{n=N} \alpha_n T^n$$

où les coefficients α_n sont constants et déterminables par affinement. Remarquons qu'à cette condition on peut exprimer $\eta = (a - b)/a_0$ sous la forme

$$\eta(T) = 2(T_c - T)^{1/2} \left[\sum_{k=0}^{k=N} \left(\frac{T}{T_c} \right)^k \sum_{m=k}^{m=N} \frac{\alpha_m}{m+1} T_c^m \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Autrement dit, lorsque $T \simeq T_c$ $\eta(T)$ varie comme $(T_c - T)^{1/2}$.

Par contre, lorsque $T \simeq 0$, on a

$$\eta(T)_{T \rightarrow 0} = 2 \left[\sum_{k=0}^{k=N} \left(\frac{T}{T_c} \right)^k \sum_{m=k}^{m=N} \frac{\alpha_m}{m+1} T_c^{m+1} \right]^{1/2}.$$

Or, lors de l'étude expérimentale des lois de variation des paramètres a et b de la phase orthorhombique de Pb_3O_4 , Garnier *et al.* (1976) ont été amenés à affiner les coefficients de deux types de lois, notées ici A et B .

Au voisinage de $T = T_c$, des fonctions de type A sont affinées à partir des valeurs expérimentales situées entre 170 et 110 K:

$$a_A = 8,8020 + (0,133 - 0,78 \times 10^{-3} T)^{1/2}$$

$$b_A = 8,8127 - (0,152 - 0,90 \times 10^{-3} T)^{1/2}.$$

Entre 5 et 110 K, des fonctions de type B ont été introduites:

$$a_B = 9,1293 - 2,52 \times 10^{-4} T - 0,686 \times 10^{-5} T^2$$

$$b_B = 8,4496 + 0,441 \times 10^{-4} T + 0,762 \times 10^{-5} T^2.$$

Nous en déduisons après certaines simplifications numériques les fonctions d'écart à la symétrie quadratique:

$$\begin{aligned} \eta_A &= \left(\frac{a-b}{a_0} \right)_A \\ &= 2(10,8 \times 10^{-6})^{1/2} (T_c - T)^{1/2} \quad (T_c = 170 \text{ K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_B &= \left(\frac{a-b}{a_0} \right)_B \\ &= 0,07715 [1 - 4,3563 \times 10^{-4} T \\ &\quad - 2,0421 \times 10^{-5} T^2] \\ &= 0,07715 \left[1 - 0,07405 \left(\frac{T}{T_c} \right) \right. \\ &\quad \left. - 0,59016 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

La fonction η_A est ainsi caractérisée par une variation en $(T_c - T)^{1/2}$, expérimentale, qui correspond bien lorsque T est voisin de T_c au modèle théorique et cela indépendamment de toute autre hypothèse sur les coefficients α_m , sur le degré du polynôme $\alpha_D^0(T)$, mais avec la seule condition:

$$10,8 \times 10^{-6} = \sum_{k=0}^{k=N} \sum_{m=k}^{m=N} \frac{\alpha_m}{m+1} T_c^m.$$

La fonction η_B est un polynôme du second degré en T pour les valeurs de $T \ll T_c$ (ou $T \simeq 0$). Peut-on trouver un polynôme $\alpha_D(T)$ justifiant ce choix de fonction empirique η_B ? Après avoir remarqué que la fonction $\eta(T)$ issue de notre modèle de fonction $\alpha_D^0(T)$ peut être développée en fonction de T/T_c lorsque $T \ll T_c$, on peut trouver un polynôme $\alpha_D^0(T)$ permettant d'interpréter de manière unique tout le graphe expérimental.

Tout en imposant la condition physique $\alpha_D^0(0) = 0$ (dilatation thermique nulle au 0 K), on limite le développement de α_D^0 au deuxième degré afin de pouvoir ajuster de manière simple les fonctions calculées aux fonctions expérimentales:

$$\eta_{T \rightarrow 0}(T) \equiv \eta_B(T)$$

et

$$\eta_{T \rightarrow T_c}(T) \equiv \eta_A(T).$$

Ainsi au voisinage de $T = T_c$ on a:

$$\begin{aligned} \eta_{T \rightarrow T_c}(T) &= 2(\alpha_1 T_c + \alpha_2 T_c^2)^{1/2} (T_c - T)^{1/2} \\ &\equiv 2(10,8 \times 10^{-6})^{1/2} (T_c - T)^{1/2}. \end{aligned}$$

Au voisinage de $T = 0$ il vient:

$$\begin{aligned} \eta_{T \rightarrow 0}(T) &= 2 \left(\alpha_1 \frac{T_c^2}{2} + \alpha_2 \frac{T_c^3}{3} \right)^{1/2} \\ &\quad \times \left[1 - \frac{\varepsilon_1}{2} T^2 - \frac{\varepsilon_2}{2} T^3 \dots \right] \end{aligned}$$

où

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha_1}{2 \left[\alpha_1 \frac{T_c^2}{2} + \alpha_2 \frac{T_c^3}{3} \right]}$$

et

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha_2}{3 \left[\alpha_1 \frac{T_c^2}{2} + \alpha_2 \frac{T_c^3}{3} \right]}.$$

Le terme $\varepsilon_1 T^2 + \varepsilon_2 T^3$ a été supposé petit devant 1. L'identification avec le polynôme expérimental $\eta_B(T) = 0,07715 [1 - 4,356 \times 10^{-4} T - 2,042 \times 10^{-5} T^2]$ (qui présente un terme linéaire en T), n'est possible en première approximation qu'en identifiant les termes

indépendants de T . Dès lors les coefficients α_1 et α_2 peuvent être calculés à partir des équations:

$$\alpha_1 T_c + \alpha_2 T_c^2 = 10,8 \times 10^{-6}$$

$$2 \left[\alpha_1 \frac{T_c^2}{2} + \alpha_2 \frac{T_c^3}{3} \right]^{1/2} = 0,07715.$$

Il vient:

$$\alpha_1 = 0,182 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$$

et

$$\alpha_2 = 6,95 \times 10^{-10} \text{ K}^{-3}.$$

La fonction $\eta(T)$ unique de la relation (6) s'écrit alors:

$$\eta(T) = 2(T_c - T)^{1/2} [8,7748 \times 10^{-6} + 0,0516 \times 10^{-6} T - 2,316 \times 10^{-10} T^2]^{1/2}. \quad (7)$$

Cette fonction peut se développer en série lorsque $T \rightarrow 0$:

$$\eta_{T \rightarrow 0}(T) = 0,07715 [1 - 3,0 \times 10^{-5} T^2 + 0,00778 \times 10^{-5} T^3 \dots] \quad (8)$$

et ce développement ne comporte alors aucun terme en T .

En fait cette fonction est en excellent accord avec le polynôme empirique η_B . La contribution du terme en T^2 est prédominante dans chacun des polynômes, empirique et calculé, et l'affinement réalisé à partir de η_B conduit à évaluer la courbure moyenne du graphe expérimental:

$$\frac{d^2 \eta_B(T)}{dT^2} = -0,30 \times 10^{-5} (\text{K}^{-2}).$$

Le courbure théorique vaut en fait pour $T \rightarrow 0$ [cf. relation (8)]:

$$\frac{d^2 \eta(T)}{dT^2} = -0,4629 \times 10^{-5} + 0,0036 T \times 10^{-5} (\text{K}^{-2}).$$

Sa valeur moyenne entre 0 et 100 K vaut: $-0,28 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$. Il y a donc bien coïncidence des courbures des polynômes $\eta(T)$ et $\eta_B(T)$ entre 0 et 100 K. En outre $d\eta_B(T)/dT$ ($T = 50$) = $-1,54 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $d\eta(T)/dT$ ($T = 50$) = $-1,86 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Les pentes sont donc aussi voisines.

Le polynôme η_B peut être considéré comme une bonne approximation du polynôme (8): $\eta_{T \rightarrow 0}(T)$.

La fonction $\alpha_D^0(T)$ ainsi trouvée, nulle pour $T = 0$, possède un maximum à $T = 130 \text{ K}$ avec $\alpha_{\text{max}} = 11,9 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$. A 170 K sa valeur est de $10,85 \times 10^{-6}$ et sa valeur moyenne entre 0 et 170 K vaut $\bar{\alpha} = 8,77 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$.

Il est possible de choisir un autre modèle avec des polynômes de degré supérieur à deux et en imposant les conditions $\alpha_D(0) = 0$, $d\alpha_D(0)/dT = 0$, c'est à dire en contraignant la fonction $\alpha_D(T)$ à suivre une loi de variation du type de celle de la capacité calorifique $C_V(T)$.

Mais une illustration remarquable de la validité de notre modèle peut être trouvée dans une démarche inverse et simplificatrice. Nous remplaçons la fonction $\alpha_D(T)$ par sa valeur moyenne, ce qui revient à écrire $\alpha_D = \bar{\alpha}_D^0 = \bar{\alpha}$.

Sans autre hypothèse il vient:

$$\eta(T) = 2[\bar{\alpha}(T_c - T)]^{1/2}.$$

La Fig. 2 montre l'accord assez satisfaisant obtenu pour des valeurs $\bar{\alpha} = 8 \times 10^{-6}$ et $\bar{\alpha} = 9 \times 10^{-6}$ encadrant la valeur moyenne calculée précédemment $\bar{\alpha}_D = 8,77 \times 10^{-6}$.

V. Conclusion

La variation des paramètres a et b de la phase orthorhombique de Pb_3O_4 , en fonction de la température $T \leq T_c$, a ainsi pu être interprétée quantitativement à partir de deux ensembles d'hypothèses initiales:

(1) La forme analytique d'un coefficient de dilatation thermique caractéristique, dans une direction donnée de l'espace, de liaisons chimiques bien définies [$\text{Pb}^{4+}-\text{O}(1)$, $\text{Pb}^{2+}-\text{O}(2)$...].

(2) Le mécanisme structural provoquant la transition à 170 K . Une seule forme analytique permet alors de décrire les lois de variation de a et b entre 170 et 5 K . Les deux formes de fonctions empiriques choisies

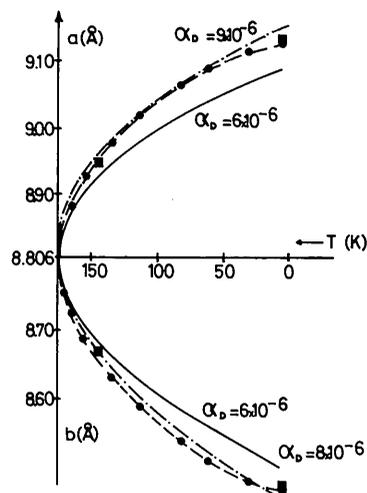


Fig. 2. Variation des paramètres a et b dans la phase orthorhombique ($T < 170 \text{ K}$). ● Mesures par diffraction de rayons X. ■ Mesures par diffraction de neutrons. --- Courbe expérimentale. ——— Courbe $a(T)$, $b(T)$ pour $\alpha_D^0 = 6 \times 10^{-6}$. - - - - Courbe $a(T)$ pour $\alpha_D^0 = 9 \times 10^{-6}$, $b(T)$ pour $\alpha_D^0 = 8 \times 10^{-6}$.

antérieurement (Garnier *et al.*, 1976) pour représenter les graphes expérimentaux $a(T)$ et $b(T)$ peuvent être identifiées à deux développements limités du modèle analytique obtenu dans cette étude, l'un lorsque T tend vers 0 K, l'autre lorsque T tend vers T_c . La détermination numérique d'une fonction $\alpha_D^O(T)$ du second degré en T permet de définir un coefficient de dilatation linéaire correspondant directement à la dilatation des liaisons chimiques caractéristiques de cette structure, et fonction de la température.

La variation du paramètre c pour $T < T_c$ peut de même être prévue par une première approche simplificatrice.

Nous supposons pour cela que les coefficients de dilatation volumique α_V^O et α_B^O ne subissent pas de variation importante de part et d'autre de la transition (exceptée dans la zone de transition): $\alpha_V^O = \alpha_B^O = C^{ste}$.

Cette hypothèse se justifie, dans la mesure où les réorganisations structurales à basse température restent limitées et où il est admis que les liaisons chimiques se dilatent de la même manière dans les deux phases (mise à part la zone voisine du 0 K). En outre la mesure de la chaleur spécifique $C_p(T)$ (Garnier, Berar & Calvarin, 1979) n'a révélé aucune variation brutale de cette grandeur à basse température.

Nous supposons en outre que la dilatation dans les directions $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ et $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ de la structure est la même dans la phase orthorhombique et dans la phase quadratique:

$$\alpha_D^O = \alpha_B^O = C^{ste}.$$

La Fig. 1 montre comment les liaisons 'souples' $Pb^{2+}-O_2$ se disposent le long de ces directions caractéristiques.

Nous admettrons enfin l'approximation suivante: dans la phase quadratique où $\alpha_a^O = \alpha_b^O = \alpha_D^O$, le

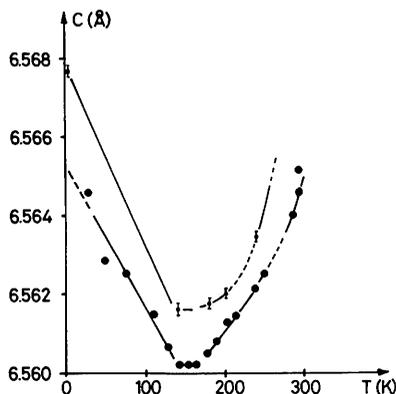


Fig. 3. Variation du paramètre c de part et d'autre de la transition ($T = 170$ K). ● Mesures par diffraction de rayons X. † Mesures par diffraction de neutrons.

coefficient α_c^O est pris égal à α_a^O ainsi que le suggère l'expérience ($\alpha_c^O \simeq 7 \times 10^{-6}$, $\alpha_a^O \simeq 6 \times 10^{-6}$). Autrement dit la phase quadratique se dilate de manière isotrope.

Nous obtenons alors les relations simples suivantes:

$$\alpha_{ab}^O = 4\alpha_D^O \quad (4)$$

$$\alpha_V^O = \alpha_{ab}^O + \alpha_c^O = 4\alpha_D^O + \alpha_c^O = \alpha_B^O = 3\alpha_D^O$$

et puisque $\alpha_D^O = \alpha_B^O$ il vient: $\alpha_c^O = -\alpha_B^O = -\alpha_D^O$.

Cette valeur négative de α_c^O obtenue à l'aide d'approximations simples est en fait induite par le mécanisme transitionnel contenu dans la relation (4). Elle est en bon accord avec l'expérience, ainsi que le montre la Fig. 3, où l'on observe de part et d'autre de la transition (à l'exception d'une zone où le modèle ne s'applique pas) des pentes $dc(T)/dT$ à peu près égales mais de signes opposés.

Remarquons cependant que l'écart $\eta = 2[\alpha_D^O(T_c - T)]^{1/2}$, avec $\alpha_D^O = \alpha_a^O = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, est alors en accord plus lointain avec l'expérience et cela d'autant plus que T est inférieur à T_c (voir Fig. 2).

En effet l'expérience [Garnier *et al.*, 1976] révèle un léger écart entre α_V^O et α_B^O avec $\alpha_V^O > \alpha_B^O$, pour les valeurs de T situées entre 30 et 150 K.

L'ensemble de ce mécanisme d'évolution structurale suppose d'une part la faible rigidité de la structure dans le plan (\mathbf{ab}) et d'autre part la possibilité de déformations le long de l'axe \mathbf{c} notamment au niveau des octaédres ($Pb^{2+}O_6$). Ce caractère 'déformable' de la structure de Pb_3O_4 semble donc jouer un rôle important dans la transition à 170 K: la récente analyse spectroscopique faite par Vigouroux (1980) tendrait à le confirmer.

D'autre part, les coefficients de dilatation thermique linéaires α_a , α_b et α_c sont reliés aux modules de déformation s_{ij} (i et $j = 1, 2, 3$) par l'intermédiaire des chaleurs spécifiques et des constantes de Grüneisen anisotropes. La faible rigidité moyenne du plan (\mathbf{ab}) implique une prédominance des modes acoustiques dans ce plan: c'est ce qu'indiquerait l'anisotropie des facteurs d'agitation thermique B_{ij} observés lors des études structurales antérieures, avec $B_{11} > B_{33}$. Dès lors, à basse température, les composantes négatives s_{13} et s_{23} du tenseur de déformation auraient une contribution importante dans l'expression de α_c qui devient donc négatif, sans que le coefficient $\alpha_V = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$ ne subisse de variation nécessairement importante: la transition à 170 K ne correspondrait alors qu'à une déformation progressive de la structure au-dessous de cette température T_c , ce que suggérait déjà l'absence de pic de chaleur spécifique.

Nous remercions vivement Monsieur le Directeur E. F. Bertaut pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que pour les discussions et les échanges de correspondance fructueux que nous avons eus avec lui à ce sujet.

APPENDICE

Démonstration de la relation

$$\alpha_{ab}^0 = 4\alpha_D^0 \quad \text{ou} \quad \alpha_{ab}^0 = 2\alpha_{ab}^0 \quad \text{si} \quad \alpha_D^0 = \alpha_B^0$$

Nous donnons ici le calcul général valable pour toute structure isomorphe de Pb_3O_4 . La Fig. 1 donne les définitions essentielles. Paramètres de la structure: $\psi = (\mathbf{a}, \mathbf{a} + \mathbf{b})$ avec $\text{tg } \psi = b/a$, $\varphi_1 = (\mathbf{OP1}, \mathbf{ON})$; $\varphi_2 = (\mathbf{ON}, \mathbf{OP'2})$. Soit l'angle constant $u = (\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{P1M})$ et la longueur constante $r = \text{MP1} = \text{NP'2}$ caractéristique des motifs dits 'rigides'. Appelons $2 \times p = \text{P1P1}' = \text{P2P'2}$, la distance de 'blocage' (cf. § II.1).

Calcul de a et b en fonction des paramètres

$$a = 2[r \cos(\psi - u) + p \cos \varphi_2]$$

$$b = 2 \left[r \cos \left(\frac{\pi}{2} - \psi - u \right) + p \cos \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_1 \right) \right]$$

$$= 2[r \sin(\psi + u) + p \sin \varphi_1]$$

On a en outre les relations suivantes entre p, r, ψ, u et φ_1, φ_2

$$p \sin \varphi_2 = r \sin(\psi - u)$$

d'où

$$\varphi_2 = \arcsin \left[\frac{r}{p} \sin(\psi - u) \right]$$

$$p \cos \varphi_1 = r \cos(\psi + u)$$

d'où

$$\varphi_1 = \arccos \left[\frac{r}{p} \cos(\psi + u) \right].$$

Il s'agit dès lors de trouver une expression donnant $d\psi/dT$ en fonction de ψ seulement. On sait que:

$$\frac{1}{a^2 + b^2} \frac{d(a^2 + b^2)}{dT} = 2\alpha_D^0$$

$$\frac{1}{a^2 + b^2} \left(a \frac{da}{dT} + b \frac{db}{dT} \right) = \alpha_D^0. \quad (1')$$

Calculons da/dT et db/dT et portons les diverses expressions de da/dT et db/dT dans (1'). Il vient:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dT} = (a^2 + b^2) & \left\{ -2ar \sin(\psi - u) \right. \\ & \times \left[1 + \frac{r \cos(\psi - u)}{p \cos \varphi_2} \right] + 2br \cos(\psi + u) \\ & \left. \times \left[1 + \frac{r \sin(\psi + u)}{p \sin \varphi_1} \right] \right\}^{-1} \alpha_D^0, \end{aligned}$$

où a et b sont des fonctions de ψ avec r, p et u constants.

On peut simplifier cette expression en considérant que ψ reste voisin de 45° .

Pour l'oxyde Pb_3O_4 on a comme données:

$$\frac{a_0}{r} = 2,76; \quad \varphi_1 = 49^\circ; \quad u = 22,5^\circ; \quad \varphi_2 = 41^\circ;$$

$$\text{et } r/p = 1,62.$$

On a donc:

$$\frac{d\psi}{dT} \simeq \frac{2,76}{3 \times 1,3} \frac{\alpha_D^0}{\cos \psi [1 - \text{tg } \psi]}.$$

Portons dans l'équation (2) permettant le calcul de α_{ab}^0 :

$$\begin{aligned} \alpha_{ab}^0 &= 2\alpha_D^0 + \frac{2}{\text{tg } 2\psi} \frac{d\psi}{dT} \\ &= 2\alpha_D^0 + \frac{1 - \text{tg}^2 \psi}{\text{tg } \psi} \frac{2,76}{3,9} \frac{1}{\cos \psi (1 - \text{tg } \psi)} \alpha_D^0 \\ \alpha_{ab}^0 &= 2\alpha_D^0 + 2,00\alpha_D^0 = 4\alpha_D^0. \end{aligned}$$

Références

- GARNIER, P., BERAR, J. F. & CALVARIN, G. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1275-1279.
- GARNIER, P., CALVARIN, G. & WEIGEL, D. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **275**, 211-214.
- GARNIER, P., CALVARIN, G. & WEIGEL, D. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **280**, 17-20.
- GARNIER, P., CALVARIN, G. & WEIGEL, D. (1976). *J. Solid State Chem.* **16**, 55-62.
- GAVARRI, J. R., CALVARIN, G. & WEIGEL, D. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 91-98.
- GAVARRI, J. R., WEIGEL, D. & HEWAT, A. W. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 327-339.
- HEWAT, A. W. & BAILEY, I. (1976). *Nucl. Instrum. Methods*, **137**, 463-471.
- VIGOUROUX, J. P. (1980). Thèse Docteur-Ingénieur, Ecole Centrale des Arts et Manufactures.