

angles ranging between 76° ($\text{Ow}(3)_A\text{--Ow}(1)_A\text{--N}(1)_K$] and 147° [$\text{Cl}(1)_A\text{--Ow}(1)_A\text{--O}(4)_A$], while the arrangements around $\text{Ow}(2)$ and $\text{Ow}(3)$ are close to trigonal with the sum of the three angles for $\text{Ow}(2)$ and $\text{Ow}(3)$ being 345 and 355° respectively.

This hydrogen bond network makes use of all the hydrogen atoms available for this type of bonding. There is no intramolecular or intermolecular hydrogen bonding between peptide molecules. However, by means of a single intermediary, either a water molecule, a Cl ion or a Ca ion, one peptide is bonded to ten other peptide molecules.

The authors wish to thank Dr F.R. Ahmed for the use of his IBM 360 programs, while they are also indebted to the Computing Center of the University of Oklahoma for putting computer time at their disposal.

References

- AHMED, F. R. (1966). *Structure Factor Least Squares NRC-10*. Ottawa: National Research Council.
- CLARK, J. R. (1963). *Rev. Pure Appl. Chem.* **13**, 50.
- EDSALL, J. T., FLORY, P. J., KENDREW, J. C., LIQUORI, A. M., NEMETHY, G., RAMACHANDRAN, G. N. & SCHE-RAGA, H. A. (1966). *Biopolymers*, **4**, 121.
- FREEMAN, H. C. (1966). In *The Biochemistry of Copper*, p. 77. Ed. J. PEISACH, P. AISEN and W. E. BLUMBERG. New York: Academic Press.
- FREEMAN, H. C. (1967). *Advan. Protein Chem.* **22**, 257.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- LEUNG, Y. C. & MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 17.
- MACLENNAN, G. & BEEVERS, C. A. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 579.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Advan. Protein Chem.* **22**, 235.
- MAZARELLA, L., KOVACS, A. L., DESANTIS, P. & LIQUORI, A. M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 65.
- PARTHASARATHY, R. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 422.
- PATTERSON, A. L. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1255.
- PFEIFFER, P. (1927). *Organische Molekülverbindungen*. Stuttgart: Enke.
- RAMAKRISHNAN, C. & RAMACHANDRAN, G. N. (1965). *Biophys. J.* **5**, 909.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- TRUEBLOOD, K. N., HORN, P. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 965.
- WILLOUGHBY, T. V. (1968). Ph.D. Thesis, University of Oklahoma.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 2326

Etude Cristallographique du Manganite Spinelle Cubique NiMn_2O_4 par Diffraction de Neutrons

PAR B. BOUCHER,* R. BUHL† ET M. PERRIN†

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP n° 2,91 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 4 février 1969)

It is shown that the inversion parameter, ν , in the cubic spinel ($\text{Mn}_\nu\text{Ni}_{1-\nu}$) $[\text{Mn}_{2-\nu}\text{Ni}_\nu]\text{O}_4$ changes from 0.74 when the sample is quenched from a high temperature to 0.93 when slowly cooled. The cell parameter is a linear function of ν and is a minimum when ν is a maximum; the oxygen positional parameter is independent of thermal treatment. The short range order between nickel and manganese atoms in the B sites was examined and the correlation coefficients were determined. The variation of internal energy as a function of the degree of inversion was also calculated and discussed.

Introduction

Le manganite de nickel, NiMn_2O_4 , est un spinelle cubique (Sinha, Sanjana & Biswas, 1957) (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, O_h^7). Villers & Buhl (1965) ont décrit en détail la méthode de fabrication de ce corps et ont montré que

certaines propriétés cristallines ou magnétiques variaient avec la température de trempe. Nous étudions ces échantillons par des mesures de diffraction de neutrons et déterminons la valeur des paramètres caractérisant la structure cristalline.

Echantillons étudiés; contrôle de pureté

Les échantillons ont été préparés suivant la méthode décrite dans Villers & Buhl (1965). Le corps, formé à

* Partie de la Thèse de doctorat d'Etat, Paris, 2 Décembre 1968.

† L.M.P.S. CNRS, Bellevue.

940 °C, est ensuite trempé à l'eau à partir d'une température comprise entre 940 °C et 25 °C. Nous obtenons ainsi une série d'échantillons, chaque échantillon correspondant à une température de trempé. Pour vérifier la pureté des échantillons, nous avons examiné les produits par:

(1) Rayons X

Les diagrammes de poudre Debye-Scherrer avec la raie $K\alpha$ du fer ont montré que nos échantillons présentaient une phase unique cubique spinelle correspondant bien au composé NiMn_2O_4 décrit par Sinha *et al.* (1957) (a 8,40 Å).*

(2) Micrographie

Ne voyant au microscope qu'un agrégat de grains extrêmement fins, nous avons fait subir à quelques échantillons un traitement thermique spécial destiné à faire croître ces grains et les rendre accessibles à la photomicrographie. Des échantillons déjà traités dans les conditions précédentes ont été chauffés à nouveau à 1200 °C quelques heures sous atmosphère d'oxygène pur, refroidis à 940 °C et ensuite traités de la même manière que dans le cas d'une préparation normale. Le chauffage au-dessus de 940 °C a pour effet de réduire Mn_2NiO_4 , mais le manganite se reforme au cours du refroidissement à 940 °C; ce traitement permet la croissance des grains. Nous avons vérifié qu'il n'altérerait pas les propriétés magnétiques. Malgré de nombreux pores nous ne distinguons sur les clichés qu'une phase unique.

(3) Analyse chimique

Chaque échantillon a fait l'objet de plusieurs analyses chimiques† (au moins 4 par échantillon). Ces analyses montrent que le rapport

$$\frac{\text{nombre d'atomes de manganèse}}{\text{nombre d'atomes de nickel}} = 2 \pm 0,03$$

quel que soit l'échantillon considéré. De plus le Tableau I donne la moyenne des valeurs trouvées, x , lors du dosage de l'oxygène actif pour chaque échantillon de NiMn_2O_x , ainsi que les écarts maximums.

x est toujours égal à 4 (sa valeur théorique) à 1% près, donc avec une assez bonne précision. La dispersion des résultats est plus grande pour les échantillons trempés à basses températures, particulièrement pour l'échantillon refroidi lentement. De plus nous pouvons noter pour ces derniers une légère tendance à l'oxydation (les valeurs moyennes étant supérieures à 4).

* Mesures faites par MM Jehanno et Kleinberger - DPh-SRM Saclay et Mme Lacour LMPS - CNRS - Bellevue.

† Analyses faites par M Duclos, Laboratoire de Magnétisme et Physique du Solide - CNRS - Bellevue.

Ceci peut correspondre à la formation d'un peu d'ilménite (NiMnO_3) comme les mesures de susceptibilité magnétique l'ont montré dans le cas de l'échantillon refroidi lentement. Il n'est cependant pas possible de doser chimiquement cette ilménite étant donné le faible écart entre la valeur moyenne mesurée et la valeur théorique.

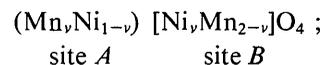
Evolution de la structure cristalline de NiMn_2O_4 en fonction du traitement thermique

Villers & Buhl (1965) ont donné l'évolution du paramètre a de la maille en fonction de la température de trempé. Nous devons préciser la valeur des autres paramètres caractérisant la structure pour chacun des échantillons de la série.

Ces paramètres sont:

(a) le paramètre u de position de l'oxygène;

(b) le degré d'inversion, v , qui représente la proportion d'atomes de manganèse occupant le site A , la formule cristallographique s'écrivant:



(c) éventuellement la répartition des ions manganèse et des ions nickel dans les sites A et B (ordonnée ou statistique).

Les mesures faites par diffraction de neutrons (contrairement au cas des rayons X) permettent d'obtenir de façon précise ces paramètres. En effet nous nous trouvons dans un cas favorable:

(a) l'oxygène a une amplitude de diffusion notable ($b_{\text{O}} = 0,58 \cdot 10^{-12}$ cm), et du même ordre de grandeur en valeur absolue que celles des deux autres éléments composants; ceci permet de déterminer le paramètre u avec une bonne précision;

(b) l'amplitude de diffusion du nickel est grande et positive ($b_{\text{Ni}} = 1,03 \cdot 10^{-12}$ cm); par contre celle du manganèse est négative ($b_{\text{Mn}} = -0,36 \cdot 10^{-12}$ cm). Il s'ensuit que les raies de diffraction de neutrons seront très sensibles au degré d'inversion v , et à un ordre éventuel dans les sites A ou B des atomes de nickel et de manganèse.

(1) Expérience et méthode de calcul

Nous avons obtenu les spectres de diffraction de neutrons ($\lambda = 1,137$ Å) (Fig. 1). pour chacun des corps de la série, à la température ambiante c'est-à-dire nettement au-dessus de la température de Curie. Ces spectres mettent en évidence les règles d'extinction correspondant au groupe O_h^7 . Toutes les intensités ont été mesurées en valeur 'absolue' en prenant une poudre de nickel comme étalon. Nous avons affiné le paramètre

Tableau I

Trempé à	940 °C	850 °C	750 °C	650 °C	600 °C	550 °C	450 °C	350 °C	20 °C
x	3,97	3,98	4,03	3,99	4,00	3,98	4,05	4,03	4,02
Ecarts maximums	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,05$	$\pm 0,03$	$\pm 0,09$

u de l'oxygène et les amplitudes de diffusion b_A et b_B correspondant aux atomes peuplant les sites A et B :

$$b_A = (1 - \nu_A)b_{Ni} + \nu_A b_{Mn},$$

$$b_B = \frac{1}{2}[\nu_B b_{Ni} + (2 - \nu_B)b_{Mn}].$$

Nous avons envisagé deux cas:

(a) nous supposons la stoechiométrie respectée ($NiMn_2O_4$): dans ce cas nous imposons $\nu_A = \nu_B = \nu$;

(b) nous supposons que la stoechiométrie n'est pas respectée et qu'il n'y a pas de lacunes ($Ni_{1+x}Mn_{2-x}O_4$). Les deux amplitudes de diffusion doivent être considérées comme des paramètres indépendants ($\nu_A \neq \nu_B$). Les paramètres b_A et b_B sont affinés par le calcul et permettent de déterminer dans chaque site la proportion de chaque élément. Ceci revient à faire une analyse de la composition du corps étudié.

Un facteur de température, isotrope, identique pour tous les atomes, a été introduit dans l'analyse des résultats.

(2) Résultats

Dans tous les cas, les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul pour un même échantillon sont

concordants. Le facteur de véracité, $R = \frac{\sum |A_i|}{\sum I_{calc}}$ est

toujours de l'ordre de 5% sauf pour l'échantillon trempé à 940°C pour lequel le facteur R est légèrement plus fort (7,4%).

Le Tableau 2 donne les valeurs de l'inversion obtenues par les deux modes de calcul.

Quand nous supposons que la stoechiométrie n'est pas respectée nous avons toujours, quel que soit le traitement thermique, $0,01 < \nu_A - \nu_B < 0,037$. La formule chimique devrait donc être écrite $Ni_{1-\varepsilon}Mn_{2+\varepsilon}O_4$ ($0,01 \leq \varepsilon \leq 0,04$), c'est-à-dire qu'il y aurait un excès de manganèse et un défaut de nickel. Si nous admettons ce résultat, l'échantillon, qui a été fait à partir d'oxydes mélangés en bonne proportion, devrait contenir en faible proportion un autre oxyde dont le principal constituant serait le nickel (NiO , $NiMnO_3$...). Ceci expliquerait que dans certains cas le dosage chimique ait mis en évidence un excès d'oxygène. Ceci serait également en accord avec les résultats déjà mentionnés des mesures de susceptibilité. Cependant il n'est pas possible d'affirmer que ce résultat de calcul corresponde à la réalité, le facteur R n'étant pas un critère suffisamment fin. De toute façon, ε étant dans tous les cas très petit, nous pourrions le négliger par la suite.

Le Tableau 3 présente les résultats des calculs dans le cas où la stoechiométrie est admise. La valeur des

différents paramètres est indiquée en bas de chaque colonne.

(3) Conclusions

Nous constatons que:

(a) L'inversion augmente quand la température de trempe diminue (Fig. 2). Elle varie fortement pour des températures comprises entre 700°C et 350°C. Il n'est pas possible d'obtenir un corps totalement inverse, même en refroidissant très lentement l'échantillon.

(b) Le paramètre de l'oxygène reste pratiquement constant quelle que soit la température de trempe du corps. Ce paramètre est donc indépendant de l'inversion. La valeur de ce paramètre ($u=0,388$) est nettement supérieure à celles publiées par Sinha *et al.* (1957) ($u=0,381$) et par Balzer & White (1958) ($u=0,383$) qui ont tous deux employé la diffraction X.

La valeur trouvée correspond à deux sites A et B de même 'volume' (Romeijn, 1953), c'est-à-dire que les ions qui les peuplent doivent avoir des rayons ioniques du même ordre, ce qui est vrai (rayons de Goldschmidt de $Ni^{2+}=0,78 \text{ \AA}$; de $Mn^{3+}=0,70 \text{ \AA}$).

(c) Les mesures prouvent qu'il n'y a aucun ordre à grande distance entre les atomes de nickel et de manganèse à l'intérieur de chacun des sites A et B . Non seulement aucune raie de surstructure n'apparaît quel que soit le traitement thermique du corps envisagé, même pour des échantillons refroidis lentement, mais encore une répartition des éléments nickel et manganèse en sous-réseaux cubiques à faces centrées dans les sites A ou B entraînerait des variations d'intensité suffisam-

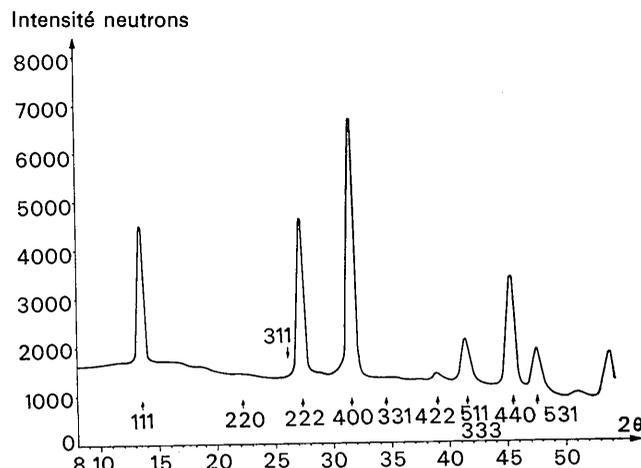


Fig. 1. Spectre de diffraction de neutrons, à température ambiante (corps à l'état paramagnétique) $\lambda=1,137 \text{ \AA}$, $\nu=0,93$.

Tableau 2. Valeurs de l'inversion obtenues par les deux modes de calcul

	Temp. de trempe	940°C	750°C	600°C	570°C	450°C	350°C	20°C
1er cas	ν	0,74	0,76	0,80	0,80	0,87	0,925	0,93
2ème cas	ν_A	0,75	0,778	0,80	0,806	0,877	0,94	0,943
	ν_B	0,73	0,741	0,79	0,79	0,857	0,914	0,912
	$\varepsilon = \nu_A - \nu_B$	0,02	0,037	0,01	0,016	0,020	0,026	0,031

Tableau 3. Résultats des calculs d'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés

Les valeurs portées en face de hkl représentent les intensités $\frac{jF^2}{\sin^2 \theta \sin 2\theta} \exp\left(-2W \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$. Elles sont données en barns par maille.

Température de trempage	940°C		750°C		600°C		570°C		450°C		350°C		20°C	
	I_{cal}	I_{obs}												
111	3,268	3,074	4,128	3,986	5,308	5,304	5,472	5,406	8,230	8,024	10,284	10,350	10,832	10,568
220	174	~100	5	~1	1	—	—	—	136	152	450	536	438	450
311 } 222 }	16,534	18,233	15,514	16,732	14,970	15,796	15,570	15,608	13,216	14,158	11,978	13,664	11,950	13,145
400	16,064	16,740	16,282	16,444	17,260	17,360	17,654	17,526	20,162	20,362	23,072	23,672	22,840	23,222
331	484	1,000	436	596	392	274	290	284	66	126	22	~10	7	~20
422	20	~5	25	~10	118	~10	—	—	384	340	630	556	696	596
511-333	3,666	3,838	3,924	3,864	4,462	4,222	4,254	4,090	4,352	4,258	3,604	4,172	4,036	4,220
440	13,952	13,882	13,124	12,728	13,154	12,946	13,370	12,708	13,118	12,906	13,812	13,690	13,274	12,914
531	1,442	1,042	1,678	1,416	2,514	2,166	2,290	2,498	3,818	3,544	4,692	4,708	4,952	4,692
442	154	~10	190	~10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
620	86	~10	140	~5	254	~10	—	—	510	540	646	508	742	464
533-622	9,888	9,218	8,600	8,470	8,440	7,428	8,096	7,670	7,088	6,590	6,702	6,472	6,414	6,130
444	5,560	5,210	5,292	4,954	5,708	5,484	—	—	6,760	6,558	8,036	7,592	7,804	7,421
551-711	3,214	2,800	3,390	3,572	4,190	3,976	—	—	5,008	5,284	5,246	5,744	5,616	5,854
642	—	—	70	~5	—	—	—	—	—	—	—	—	48	~10
553-731	—	—	2,466	2,974	—	—	—	—	—	—	—	—	2,964	3,246
R	7,4%	—	5,4%	—	4,5%	—	4,7%	—	4%	—	5,3%	—	4,7%	—
v	0,74	—	0,76	—	0,80	—	0,80	—	0,87	—	0,92	—	0,93	—
u	0,3870 ± 0,0005	—	0,3877 ± 0,0005	—	0,3880 ± 0,0005	—	0,3882 ± 0,0005	—	0,3885 ± 0,0005	—	0,3877 ± 0,0005	—	0,3882 ± 0,0005	—
W	0,77	—	0,96	—	0,84	—	0,99	—	0,84	—	0,84	—	0,84	—

ment importantes pour être mesurées, ce que l'expérience ne confirme pas.

(d) La Fig. 3 et le Tableau 4 montrent que le paramètre a (publié dans Villers & Buhl, 1965) varie linéairement en fonction de l'inversion ν . Plus le corps est inverse plus le paramètre a est petit.

Ordre à courte distance

Tous les spectres enregistrés, quelle que soit la température (300°K ou 4°K) présentent une modulation du bruit de fond (Fig. 4). L'importance de cette modulation croît avec le degré d'inversion, et est indépendante de la température, que nous nous trouvions au-dessus ou au-dessous de la température d'ordre magnétique. Il ne peut donc s'agir que d'un phénomène de diffusion nucléaire dû à un ordre à courte distance entre atomes de nickel et atomes de manganèse.

L'intensité du phénomène étant maximum quand le degré d'inversion, ν , est maximum, c'est-à-dire quand il n'y a pratiquement plus qu'une seule sorte d'atome (manganèse) dans le site A , nous pouvons raisonnablement admettre que les atomes peuplant les sites B sont essentiellement responsables de l'ordre à courte distance. Ceci semble d'autant plus normal que la distance entre deux cations A (3,64 Å) est nettement supérieure à la distance entre deux cations B (2,97 Å). Nous supposons donc par la suite que le site A est peuplé d'atomes fictifs tous identiques et ayant une amplitude moyenne de diffusion b_A définie précédemment.

Nous allons déterminer l'importance des corrélations entre atomes en fonction de la distance.

(1) Définition des coefficients de corrélation et expression de la surface efficace différentielle correspondant à l'ordre à courte distance

Nous reprenons le calcul rapporté par Guinier (1956). Le site B est peuplé de deux types d'atomes (atomes 1 et 2) de concentration C_1 et C_2 ($C_1 + C_2 = 1$) et d'amplitude de diffusion b_1 et b_2 . Nous supposons que les coefficients de corrélation sont isotropes.

Nous définissons les coefficients de corrélation α_i entre atomes distants de r_i par la relation:

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_{12}^i}{C_2} = 1 - \frac{n_{21}^i}{C_1},$$

où n_{12}^i représente le pourcentage de voisins 2 placés à la distance r_i d'un atome 1 et n_{21}^i le pourcentage de voisins 1 placés à la distance r_i d'un atome 2.

Si le désordre est statistique, $\alpha_i = 0$.

Si tous les voisins i de 1 sont du type 1, $\alpha_i = 1$.

Si tous les voisins i de 1 sont du type 2, $\alpha_i = 1 - \frac{1}{C_2}$ (< 0).

La section efficace différentielle correspondant à l'ordre à courte distance s'écrit dans le cas d'une poudre

$$\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)_s = C_1 C_2 (b_1 - b_2)^2 \left(1 + \sum_i p_i \alpha_i \frac{\sin 2\pi s \cdot r_i}{2\pi s \cdot r_i}\right),$$

où $s = |\mathbf{s}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ et p_i le nombre de voisins à la distance r_i . Le premier terme de cette somme correspond à un fond continu constant quel que soit l'angle de diffusion; le deuxième à une modulation du fond continu. A partir de la mesure de cette modulation nous déterminons les valeurs de α_i d'où nous tirons la valeur des quantités n_{12}^i . Rappelons que le nombre d'atomes 2 entourant un atome 1 à une distance r_i est $n_{12}^i p_i$.

(2) Section efficace de diffusion correspondant au bruit de fond mesuré

Le bruit de fond du spectre de diffraction n'est pas uniquement dû à la diffusion que provoque l'ordre à courte distance; s'y ajoutent:

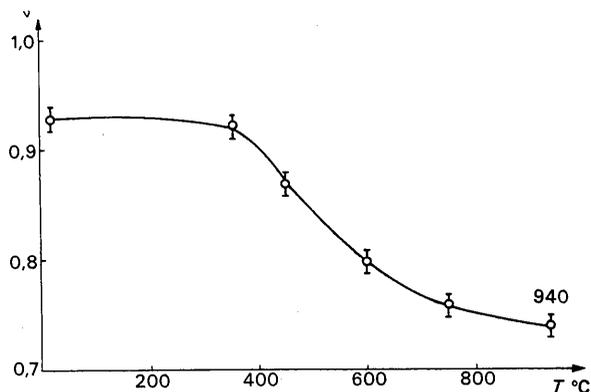


Fig. 2. Variation de l'inversion ν en fonction de la température de trempe.

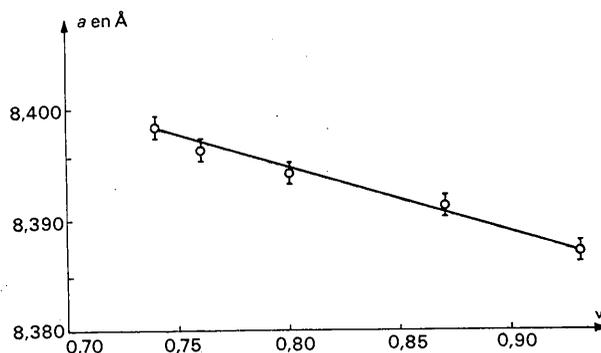


Fig. 3. Variation du paramètre a de la maille en fonction de l'inversion.

Tableau 4. Variation du paramètre a de la maille en fonction de ν

Température de trempe (°C)	940°C	750°	570°	450°	350°	25°
ν	0,74	0,76	0,80	0,87	0,92	0,93
a (Å°)	8,399	8,397	8,394	8,393	8,390	8,388

- (1) la diffusion par agitation thermique;
- (2) la diffusion paramagnétique ;
- (3) la diffusion incohérente (indépendante de l'angle de diffusion);
- (4) une contribution d'ambiance du réacteur (indépendante de l'angle de diffusion);
- (5) la diffusion par l'air du faisceau incident.

Nous réduisons fortement les contributions (1) et (2) en opérant à 4,2°K, température où l'agitation thermique est considérablement réduite et la structure magnétique presque complètement ordonnée. En nous limitant à des angles de diffusion compris entre 6 et 40°, nous pouvons considérer que l'intensité de la diffusion due aux processus (1) (2) et (5) varie linéairement avec l'angle de diffusion.

La section efficace différentielle de diffusion peut donc être décrite par une expression de la forme

$$\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)_s = a_1 + a_2\theta + C_1 C_2 (b_1 - b_2)^2 \sum_i p_i \alpha_i \frac{\sin 2\pi s \cdot r_i}{2\pi s \cdot r_i},$$

où a_1, a_2 seront, pour un échantillon donné, à température donnée, des constantes.

(3) *Méthode de calcul des coefficients de corrélation α_i*

De la mesure des intensités diffusées, nous tirons facilement la valeur de la section efficace différentielle

$$\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)_s,$$

puis les valeurs des constantes a_1, a_2 et des coefficients de corrélation α_i . Pour déterminer les paramètres a_1, a_2, α_i nous employons la méthode de 'recherche de la probabilité maximum du système inconnue-ob-

servation'. Cette méthode établie et mise sur machine (Fortran IV) par Tournarie & Bibian est décrite par eux (Tournarie, 1964, 1965; Bibian, 1965, 1966; Tournarie & Bibian, 1966).

(4) *Résultats expérimentaux*

Nous avons interprété l'ordre à courte distance pour trois échantillons dont les degrés d'inversion sont: $\nu=0,74; 0,80; 0,93$, et considéré dans chaque cas trois possibilités : l'ordre à courte distance s'étend aux 3, 4 ou 5 premiers voisins B du site B . Le calcul montre que, pour un échantillon donné, quel que soit le nombre de voisins envisagés, les coefficients de corrélation des 1er, 2ème et 3ème voisins prennent la même valeur à mieux que 1% pour les deux premiers et que 3% pour le troisième. D'autre part l'écart statistique qui entache les 4ème et 5ème inconnues (dont les valeurs calculées sont très peu différentes de zéro) leur enlève toute signification. Nous limiterons donc les résultats aux trois premiers voisins. Le Tableau 5 résume les résultats obtenus. Il donne la valeur des α_i ainsi que l'erreur sur les valeurs.

Nous constatons qu'un ion a *tendance à s'entourer de premiers voisins de nature différente, et de deuxièmes voisins de même nature que lui*. L'ordre est nettement marqué dans le cas des premiers voisins (2,97 Å) quel que soit le degré d'inversion. Par contre dans le cas des deuxièmes voisins (5,14 Å), l'ordre, bien qu'existant pour toutes les valeurs de degré d'inversion examinées, ne devient notable que lorsque $\nu > 0,80$, c'est-à-dire dans le cas des corps trempés au-dessous de 600°C. Enfin les 3èmes voisins (5,94 Å) ne tendent à s'ordonner que

Tableau 5. Coefficients de corrélation α_i , déduits des mesures expérimentaux

α	r	r_1	$\nu=0,74$	$\nu=0,80$	$\nu=0,93$
α_1	2,97 Å		-0,126 ± 0,036	-0,159 ± 0,034	-0,23 ± 0,03
α_2	5,14		+0,091 ± 0,032	+0,090 ± 0,031	+0,267 ± 0,025
α_3	5,94		+0,033 ± 0,040	+0,032 ± 0,038	-0,055 ± 0,032

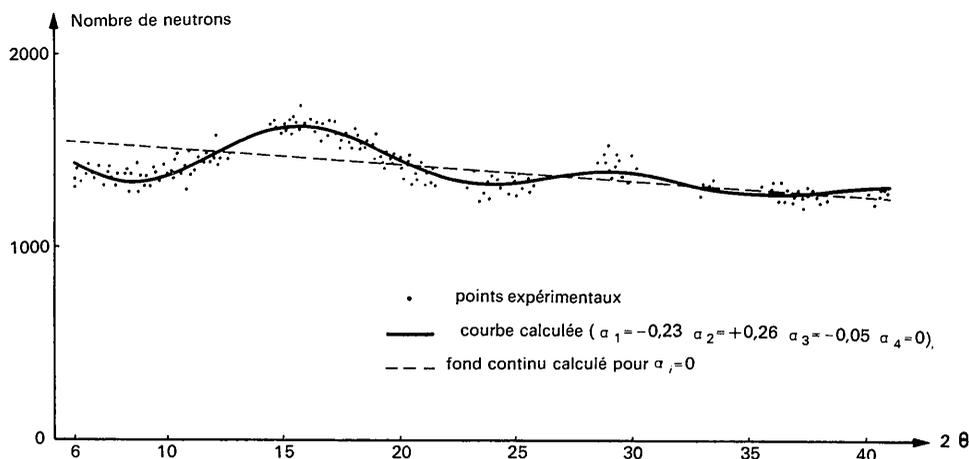


Fig. 4. Modulation du bruit de fond du à l'ordre nucléaire à courte distance. $\nu=0,93; T=4,2^\circ\text{K}$. Les points représentent les mesures, le trait continu le bruit de fond calculé, la droite hachurée la valeur moyenne du bruit de fond.

si le corps est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante (ou au moins jusqu'à $T \sim 350^\circ\text{C}$). Le Tableau 6 montre l'importance de ce phénomène.

La Fig. 5 représente la variation de $(1 - \alpha_i)$ en fonction de l'inversion pour les trois premiers voisins de nature 2 entourant l'atome central de nature 1. $(1 - \alpha_i)$ est le rapport entre le nombre d'atomes 2 qui entoure un atome 1 à la distance r_i et le nombre d'atomes 2 qui entourerait l'atome 1 si la répartition était statistique.

Enfin la Fig. 4 montre la correspondance entre le spectre de diffusion mesuré et la courbe calculée avec les valeurs de α_i déterminées par le calcul dans le cas $\nu = 0,93$. Nous constatons que les valeurs rendent bien compte des mesures. L'accord est aussi satisfaisant pour les autres valeurs du degré d'inversion.

Répartition des cations à l'intérieur des sites A et B

(1) Calcul de la variation de l'énergie interne en fonction de l'inversion à partir des résultats expérimentaux

Nous supposons que la trempe conserve l'état du corps à la température T . Dans ces conditions nous avons dans le cas d'un échantillon trempé à la température T :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \nu}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial \nu}\right)_T = 0,$$

où F représente l'énergie libre du corps, U son énergie interne, S son entropie. Nous calculons la valeur de l'entropie par la méthode statistique employée par Néel (1950). Nous obtenons à partir de l'équation précédente:

$$\frac{\partial U}{\partial \nu} = kT \log \frac{(1-\nu)(2-\nu)}{\nu^2}.$$

Connaissant la température de trempe et le degré d'inversion correspondant, nous pouvons connaître la variation de $\frac{\partial U}{\partial \nu}$ en fonction de ν (Tableau 7 et Fig. 6).

La fonction $\frac{\partial U}{\partial \nu}(\nu)$ est représentée par une droite d'équation

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \nu} &= (-6670\nu + 4145)10^{-16} \text{ erg.molécule}^{-1} \\ &\equiv (-9,6\nu + 5,96) \text{ kcal.molécule}^{-1}. \end{aligned}$$

Nous retrouvons un résultat analogue à celui publié par Kriessman & Harrison (1956).

La variation de l'énergie interne, quand ν varie de 0 à 1 est de l'ordre de 10^{-13} erg.molécule $^{-1}$ ($1/10$ eV.molécule $^{-1}$).

(2) Discussion

De nombreux auteurs ont analysé les phénomènes intervenant dans la répartition des cations: attractions coulombiennes, force de répulsion, champ cristallin (Donald & McClure, 1957), polarisation des anions (Blasse, 1964), vibration du réseau. L'énergie mise en jeu par chacun de ces phénomènes n'est pas toujours calculable faute de données expérimentales. Il n'est donc pas possible de déterminer a priori la répartition des cations. Cependant il est intéressant de remarquer que cette répartition est due à un équilibre entre différents phénomènes dont certains mettent en jeu des variations d'énergies avec ν considérablement plus fortes que la variation de l'énergie interne déterminée précédemment.

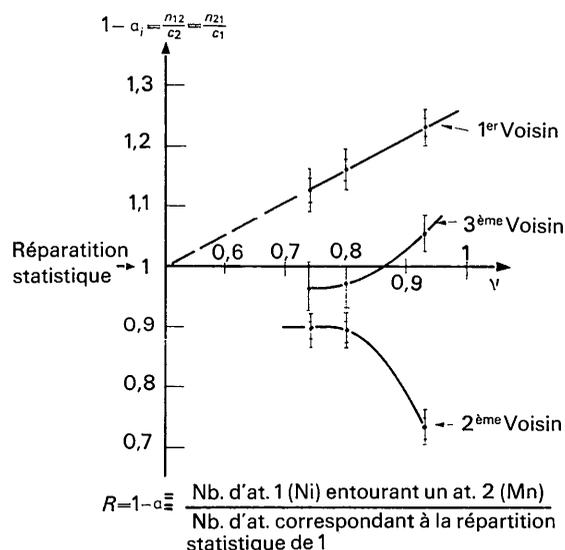


Fig. 5. Variation des coefficients de corrélation en fonction de l'inversion.

Tableau 6. Entourage des ions peuplant le site B

ν	Voisins	Répartition statistique		Entourage de Mn		Entourage de Ni	
		Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn
0,93	1er	2,8	3,2	3,4	2,6	2,1	3,9
	2ème	5,6	6,4	4,1	7,9	7,3	4,7
	3ème	5,6	6,4	5,9	6,1	5,2	6,8
0,80	1er	2,4	3,6	2,8	3,2	1,8	4,2
	2ème	4,8	7,2	4,4	7,6	5,4	6,6
	3ème	4,8	7,2	4,6	7,4	5,0	7,0
0,74	1er	2,2	3,8	2,5	3,5	1,7	4,3
	2ème	4,4	7,6	4,0	8,0	5,1	6,9
	3ème	4,4	7,6	4,3	7,7	4,7	7,3

Tableau 7. $\frac{\partial U}{\partial v}$ en fonction de v

v	Temp. de trempe $T(^{\circ}\text{K})$	$\frac{(1-v)(2-v)}{v^2}$	$\frac{1}{kT} \frac{\partial U}{\partial v}$	$\frac{1}{k} \frac{\partial U}{\partial v}$	$\frac{\partial U}{\partial v}$ erg.molécule ⁻¹	$\frac{\partial U}{\partial v}$ kcal.mole ⁻¹
0,74	1213	0,600	-0,50	-606	-838,10 ⁻¹⁶	-1,205
0,76	1023	0,517	-0,65	-670	-925	-1,33
0,80	873	0,375	-0,98	-855	-1180	-1,70
0,87	723	0,184	-1,69	-1242	-1720	-2,47
0,92	623	0,102	-2,28	-1420	-1960	-2,82

Calculons par exemple l'énergie de Madelung en employant l'expression approchée (Miller, 1959; Gorke, 1954)

$$E_c = -\frac{e^2}{a} [1522u - 430,8 + (172,2 - 488,2u)q_A + 2,61q_A^2],$$

où q_A est la charge moyenne des ions de site A , soit dans notre cas: $q_A = v q_{Mn} + (1-v)q_{Ni} = v + 2$.

Avec $u = 0,388$ et $a = 8,40 \text{ \AA}$, nous obtenons:

$$E_c = (-7,16 v^2 + 33,98 v + 374)10^{-12} \text{ erg.molécule}^{-1}.$$

La variation de cette énergie, quand v varie de 0 à 1 est de l'ordre de $10^{-11} \text{ erg.molécule}^{-1}$ (plusieurs électrons volts), c'est-à-dire 10 à 100 fois plus grande que la variation de l'énergie interne. Nous avons vérifié que l'ordre à courte distance défini précédemment ainsi que la contraction de la maille, observée quand v croît, ne modifiait pas de façon notable cette énergie (10 à 20% environ).

L'énergie de Madelung est donc compensée par un terme du même ordre de grandeur (énergie de répulsion qui varie également avec v).

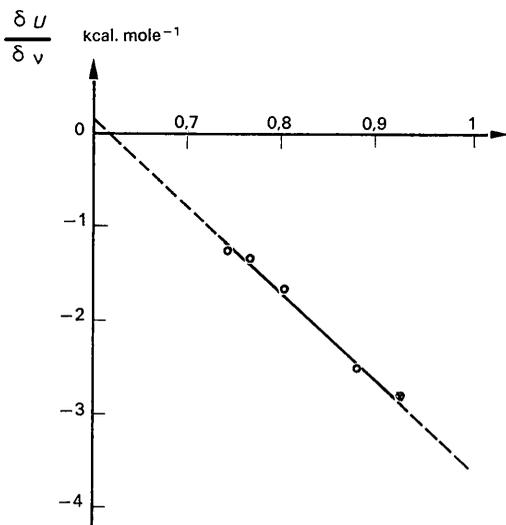


Fig. 6. Variation de la dérivée de l'énergie interne par rapport à v en fonction de v .

Conclusion

Suivant que le manganite de nickel est trempé à 940°C ou refroidi lentement, l'inversion passe de 0,74 à 0,93. Dès lors il est normal que d'autres propriétés du corps (paramètre cristallin, température de Curie, aimantation à basse température) varient. De plus la présence de deux cations de natures différentes dans les sites B permet de penser que les interactions magnétiques entre les moments de spin des ions de site A et ceux de site B sont différentes suivant qu'une position de site B est peuplée de manganèse ou de nickel. Nous étudierons dans un prochain article le comportement magnétique de ces corps.

Nous remercions vivement MM Herpin, et Meriet qui ont suivi de près ce travail et nous ont aidés lors de nombreuses discussions. Nous avons cité MM Jehanno, Kleinberger, Duclou et Mme Lacour. Nous les remercions de leur collaboration. Enfin nous remercions MM Tourand et Sougi de l'aide qu'ils nous ont apportée au cours des expériences de diffraction de neutrons.

References

- BALZER, P. K. & WHITE, J. G. (1958). *J. Appl. Phys.* **29**, 445.
 BIBIAN, F. (1965). Actes du colloque sur les calculs cristallographiques, Grenoble.
 BIBIAN, F. (1966). Thèse - Nancy.
 BLASSE, G. (1964). *Philips Res. Repts.* No. 3.
 DONALD, S. & MCCLURE, (1957). *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 311.
 GORTER, E. W. (1954). *Philips Res. Repts.* **9**, 295.
 GUINIER, A. (1956). *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. 2ème Ed. p. 406-574. Paris: Dunod.
 KRIESSMAN, C. J. & HARRISSON, S. E. (1956). *Phys. Rev.* **103**, 857.
 MILLER, A. (1959). *Appl. Phys. supplément*, **30** (4), 245.
 NÉEL, L. (1950). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **230**, 190.
 ROMEIJN, F. C. (1953). *Philips Res. Repts.* **8**, 308.
 SINHA, A. P. B., SANJANA, N. R. & BISWAS, A. B. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 439.
 TOURNARIE, M. (1964). Actes du 4ème congrès international de cybernétique, Namur. p. 113-139.
 TOURNARIE, M. (1965). Actes du colloque sur les calculs cristallographiques, Grenoble.
 TOURNARIE, M. & BIBIAN, F. (1966). Rapport CEN-Saclay - SPSRM - 36.
 VILLERS, G. & BUHL, R. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260** (8), 3406.