

Monoxyde $\text{PbO}\alpha(\text{II})$: Élasticité et vibrations anisotropes; modélisation; constantes élastiques

J. R. GAVARRI* ET P. BOHER

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, U.A. au CNRS n° 453, École Centrale, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET A. W. HEWAT

Institut Laüe-Langevin, Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cédex, France

Received July 24, 1984; in revised form October 29, 1984

Using low temperature neutron diffraction data, the structural evolution of the layered compound $\text{PbO}\alpha$ is interpreted. The anisotropic Debye temperatures are evaluated from B_{ij} (Å^2) temperature factors: $\theta_a = 350$ K $\theta_c = 239$ K. Using the Debye model, mean force constants are calculated taking into account the Grüneisen relations. A simple model permits calculation of the anisotropic compressibility factors ($\chi_a \sim 0.47 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, $\chi_c \sim 1.26 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$), and the Grüneisen constants ($\gamma_a = 1.22$, $\gamma_c = 1.05$). Thermodynamic and structural approximations are needed; therefore, the proposed model can be extended at all uniaxial structures. The elastic constants s_{ij} (Pa^{-1}) can be obtained by fitting calculated functions $\alpha_a(T)$ and $\alpha_c(T)$ to the experimental thermal expansion functions α_a (obs.) α_c (obs.) in the full range 2–300 K: $s_{11} + s_{12} = 0.78 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, $s_{13} = -0.32 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, and $s_{33} = 1.9 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Grâce au développement récent des techniques de diffraction de neutrons et de rayons X sur poudre, nous avons pu relier systématiquement évolution structurale et propriétés anisotropes dans le cas soit de composés présentant une transition de phase à basse température, soit de composés polycristallins, soit de matériaux polyphasés en cours de synthèse. La seule connaissance de la structure à une température donnée ne suffit pas à la définition des propriétés du type chaleurs spécifiques anisotropes, constantes élastiques, ou constantes de Grüneisen. L'analyse des dérivés des grandeurs structurales en fonction

de la température est en fait indispensable, mais elle exige une accumulation rapide de données structurales et des méthodes performantes d'exploitation automatique.

Nous appliquons ici nos méthodes d'analyse au monoxyde de plomb $\text{PbO}\alpha$ qui présente un changement de symétrie à basse température ($T_c \sim 180$ K). A température ambiante cette variété α (rouge) est quadratique; la variété β (jaune), stable au-dessus de 490°C est orthorhombique (1, 2). Ces deux monoxydes sont bien connus pour leurs propriétés photoélectriques (3–7) et interviennent dans l'élaboration des électrodes de batteries électrochimiques au plomb.

Une étude réalisée par diffraction de rayons X et de neutrons entre 2 et 300 K (8, 9)

* Auquel toute la correspondance doit être dirigée.

a révélé pour le monoxyde $\text{PbO}\alpha$ l'existence:

(1) d'un changement de symétrie quadratique \rightarrow orthorhombique correspondant à une faible distorsion de la maille au-dessous de 180 K;

(2) d'une forte dilatation thermique le long de l'axe quaternaire (\tilde{c}): à 200 K $\alpha_c = (1/c)(dc/dT)$ vaut $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors que $\alpha_a = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; au-dessous de 100 K il y a décroissance rapide de α_c .

Rappelons que le monoxyde $\text{PbO}\alpha$ présente comme $\text{PbO}\beta$ une structure en couches avec des liaisons entre couches encore mal élucidées. Récemment, une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman et Infra-Rouge (10) a permis de définir un jeu de constantes de force dont la particularité réside dans la définition a priori d'une liaison Pb-Pb, de nature dipolaire, existant par le biais d'électrons non liés (paires E) excentrés par rapport aux centres des atomes de plomb (11). Une telle liaison serait dans ce cas affectée d'une constante de force expérimentale de 40 N/m (0,4 mdyne/Å), qui expliquerait la cohésion entre couches.

Les analyses récentes de diffraction de neutrons réalisées à l'ILL ont permis de définir les variations des positions des atomes dans la maille, et surtout celles des amplitudes vibratoires¹ entre 2 et 300 K. Nous interprétons ici à partir d'hypothèses et de modèles simples (voir (12-14)) certaines des données d'évolution structurale (8, 9) acquises précédemment.

II. Données structurales

Les résultats complets des analyses structurales (rayons X et neutrons) sont publiés en (9). Les expériences de diffraction de neutrons réalisées sur un échantillon polycristallin de $\text{PbO}\alpha$ ont fait appel au diffractomètre à haute résolution angulaire D1A de l'ILL (15). Quatre structures à qua-

tre températures (300, 77, 30, et 2 K) ont été affinées à partir de données acquises dans le domaine angulaire $6-158^\circ 2\theta$ ($\lambda = 1,9091 \text{ \AA}$). La procédure Rietveld, modifiée par Hewat (16, 17), a été utilisée afin de suivre l'évolution du profil de diffraction entre 2 et 300 K. Le groupe spatial centrosymétrique à basse température serait le groupe $Cmma$; la maille orthorhombique à 2, 30 et 77 K est double ($Z = 4$) de celle de la phase quadratique ($Z = 2$) dont le groupe spatial est $P4/nmm$.

Le fond continu, monotone à 2 et 30 K, présente des ondulations ayant un caractère dynamique qui s'amplifie lorsque la température augmente de 77 à 300 K. Les paramètres affinés, utiles pour notre discussion, sont donnés dans le Tableau I.

La Figure 1 représente la structure à 300 K avec les ellipsoïdes d'agitation thermique. La maille (abc) correspond à la représentation orthorhombique. La maille quadratique est indiquée sur la figure.

La Figure 2 donne les lois de dilatation lissées $\alpha_a(T)$ et $\alpha_c(T)$ expérimentales.

On remarque ainsi:

(1) L'existence d'une distorsion croissante lorsque T diminue avec une discontinuité des fonctions $\alpha_a(T)$, $\alpha_b(T)$. En fait, la

TABLEAU I
RÉSULTATS D'AFFINEMENTS (ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

	$T = 2 \text{ K}$	$T = 30 \text{ K}$	$T = 77 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$
a	5,6125 (4)	5,6112 (8)	5,6118 (28)	5,6253 (1)
b	5,6089 (4)	5,6091 (8)	5,6114 (28)	5,6253 (1)
c	4,9924 (1)	4,9935 (1)	4,9988 (1)	5,0259 (1)
V	157,16 (1)	157,16 (1)	157,41 (1)	159,04 (1)
Pb				
B_{11} (\AA^2)	0,72 (5)	0,61 (6)	0,82 (4)	1,48 (4)
B_{33} (\AA^2)	0,24 (6)	0,28 (9)	0,45 (5)	1,42 (5)
O				
B_{11} (\AA^2)	1,05 (7)	0,88 (11)	1,07 (6)	1,45 (5)
B_{33} (\AA^2)	0,89 (11)	0,78 (14)	1,10 (9)	2,70 (10)
$\langle B_{11} \rangle$ (\AA^2)	0,883	0,745	0,946	1,465
$\langle B_{33} \rangle$ (\AA^2)	0,57	0,533	0,775	2,060
$\langle B \rangle$ (\AA^2)	0,778	0,674	0,889	1,663

¹ $B_{ij} = 8\pi^2 \langle \Delta X_{ij}^2 \rangle$.

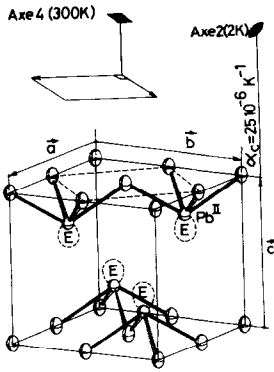


FIG. 1. Maille orthorhombique de PbO α ($T < T_c$). Structure en couches, positions des paires d'électrons non liés E . La maille quadratique ($T > T_c$) est représentée sur le schéma.

déformation de la maille est relativement faible; elle sera négligée par la suite afin de simplifier les calculs,

(2) Les facteurs d'agitation thermique B_{ii} (Å^2) des atomes de plomb sont isotropes à 300 K; ceux des atomes d'oxygène sont par contre anisotropes (Figure 1); les amplitudes vibratoires sont inhabituellement grandes pour chaque atome, particulière-

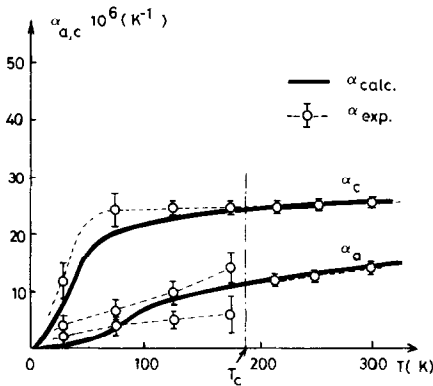


FIG. 2. Dilatation thermique anisotrope de PbO α entre 2 et 300 K. En traits pointillés les fonctions α_a et α_c expérimentales lissées, avec quelques points particuliers affectés de leurs erreurs absolues. En traits pleins, les fonctions calculées α_a et α_c , avec: $s_A = 0,7 \times 10^{-11}$, $s_{AC} = -0,32$, $s_C = 1,90$ (Pa^{-1}); $\gamma_a = 1,22$, $\gamma_c = 1,046$; $\theta_a = 350$ K, $\theta_c = 239$ K. $(\chi_a)_{\text{calc}} = 0,469 \times 10^{-11}$ Pa^{-1} , $(\chi_c)_{\text{calc}} = 1,257 \times 10^{-11}$ Pa^{-1} .

ment le long de l'axe c qui se dilate anormalement ($\alpha_c = 25 \times 10^{-6}$ à 300 K),

(3) A $T = 2$ K, les facteurs d'agitation thermique résiduels sont anisotropes pour le plomb, quasi-isotropes pour l'oxygène: leur interprétation directe est cependant incertaine car la distorsion du plan (ab) induit probablement des effets de déplacements statiques (B_{ii}^{st}) qui s'additionnent aux composantes vibrationnelles.

Le Tableau II rassemble l'essentiel des valeurs numériques utilisées par la suite. Les deux fonctions $B(T, \Theta_D)$ et $B(V)$ sont précisées et utilisées plus loin [voir les références (12-14, 18-20)].

Le Tableau III donne les deux principales distances interatomiques de cette structure ainsi que les principaux coefficients de dilatation thermique associés.

TABLEAU II
VARIATIONS $\Delta B = f(\Delta V)$ OU $f'(\Delta T)$

		Domaine de température T_1/T_2 (K)			
		2-77	30-77	30-300	77-300
\bar{a} : $\langle \Delta B_{11} \rangle$	(Å^2)	0,06	0,20	0,717	0,517
\bar{c} : $\langle \Delta B_{33} \rangle$	(Å^2)	0,53	0,24	1,525	1,284
V : $\langle \Delta B \rangle$	(Å^3)	0,216	0,220	0,986	0,773
ΔV	(Å^3)	0,25	0,25	1,88	1,63
ΔT	(K)	75	47	270	223
θ_a	(K) ^a			350	376
θ_c	(K)			239	239
θ_D	(K)			297 (± 20)	300 (± 20)
$(\frac{r^2}{\gamma Z^2})_{\text{exp}}$	$(T_1/T_2)^b$			83,4	75,4
\bar{F} (isotrope)	en (N/m)				39

^a Calcul des températures de Debye d'après la relation (3) utilisant l'approximation de Debye valable aux basses températures: l'accord constaté dans les deux domaines de température 30-300 et 77-300 témoigne de la validité du modèle pour $T < 300$ K.

^b Calcul direct à partir de la relation (4) $B = f(\Delta V)$; on obtient une expression indépendante du modèle de Debye:

$$\bar{F} = 66,6 \times 10^{-4} \times \left(\frac{\gamma Z^2}{r^2} \right)_{\text{exp}} \times \left(\frac{C_V/N}{\alpha_V} \right)_T \times 10^{-20} \text{ (Réf. (9))}.$$

Entre 2 et 77 K, la valeur de $r^2/\gamma Z^2$ est de 137,4; elle traduit la non linéarité de la loi $B = f(V)$, déjà constatée et interprétée lors d'une étude antérieure [Réf. (12)]. La valeur retenue pour \bar{F} est celle correspondant au domaine 77-300 K, où $B = f(\Delta V)$ est quasi linéaire.

TABLEAU III
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES ET
DILATATIONS

T	2 K	30 K	77 K	300 K
Pb ²⁺ -O	2,30643	2,30686	2,30754	2,31233
$\alpha(\text{Pb-O}) \times 10^6$		6,4		9,31
Pb(1)-Pb(2) (intercouches)	3,85083	3,84961	3,85355	3,87519
$\alpha(\text{Pb-Pb}) \times 10^6$		9,4		25,1
$\alpha_a^a \times 10^6$ (Fig. 2)		4,0		10,0
$\alpha_c^c \times 10^6$ (Fig. 2)		10,0		24,5

^a $\alpha(\text{Pb-O})$ est relié à $\alpha_a(T)$ (angle $(\overrightarrow{\text{Pb-O}}, \mathbf{a}_1) \sim 30^\circ$); $\alpha(\text{Pb-Pb})$ est relié à $\alpha_c(T)$ (angle $(\text{Pb-Pb}, \mathbf{c}_0) \sim 37^\circ$).

III. Interprétation: évolution structurale, élasticité anisotrope, modèles macroscopiques

III. 1. Modèles: Calcul a priori des constantes élastiques

Bien qu'issus de concepts classiques (Grüneisen 1926), les modèles développés ici répondent à une nécessité nouvelle: il s'agit de prévoir au moins en terme d'ordres de grandeurs, certaines caractéristiques élastiques ou anharmoniques de matériaux polycristallins en faisant appel aux seules techniques de diffraction sur poudre à basse température. Cette approche a été particulièrement développée grâce à l'extension des techniques de diffraction de neutrons et aux méthodes d'analyses de profil de diffraction. Nous l'avons déjà expérimentée en étudiant divers oxydes à basse température (12-14): le calcul des dérivées de paramètres structuraux s'y est avéré suffisamment précis pour définir des grandeurs du type:

—températures de Debye anisotropes Θ_a, Θ_c ;

—capacités calorifiques anisotropes $C(\Theta_a/T)$ en J/mole/K;

—coefficients de Grüneisen $\bar{\gamma} = -d \log \Theta/d \log V = \alpha_V \cdot V/C_V \cdot \chi$ où χ est la compressibilité en Pa^{-1} , V le volume molaire.

Précédemment nous avons proposé di-

verses expressions permettant le calcul a priori, à partir de données thermiques, des compressibilités isotropes χ_0 ($p \sim 0$, $T \sim 0$). Nous montrons ici qu'il est possible de calculer des compressibilités anisotropes, des constantes de Grüneisen anisotropes et donc de reconstituer avec précision les fonctions dilatation $\alpha_a^{\text{obs}}(T)$, $\alpha_c^{\text{obs}}(T)$, expérimentales, à partir des fonctions:

$$\alpha_a(T) = \alpha_{11}(T) = \frac{3}{V} |C_a \gamma_a s_A + C_c \gamma_c s_{AC}| \quad (1)$$

$$\alpha_c(T) = \alpha_{33}(T) = \frac{3}{V} |2C_a \gamma_a s_{AC} + C_c \gamma_c s_C|. \quad (2)$$

Notations: (1) $3C_i = C(\Theta_i/T)$ ($i = a, c$) fonction chaleur spécifique que l'on peut modéliser en utilisant les approximations de Debye ou d'Einstein suivant le domaine de températures concerné (voir Annexe I).

(2) γ_a, γ_c constantes de Grüneisen anisotropes pour une structure uniaxe (voir Annexes II et IV). L'Annexe III expose le principe du calcul a priori des compressibilités anisotropes χ_a, χ_c , tout en traitant le cas particulier de $\text{PbO}\alpha$.

(3) $s_A = s_{11} + s_{12}$, $s_{AC} = s_{13}$, $s_C = s_{33}$ (Pa^{-1}) constantes d'élasticité (obtenues par inversion du tenseur élastique $[C_{ij}]$).

Dans le cas de $\text{PbO}\alpha$ nous simplifions la discussion présente en négligeant les effets dus au changement de phase à 180 K (distorsions faibles). On pourra donc définir, à partir d'une dilatation moyenne $\bar{\alpha}_a = \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_b)$, une température de Debye moyenne $\bar{\Theta}_a$, une constante moyenne $\bar{\gamma}_a$, un tenseur $|s_{ij}|$ moyen. Nous donnons en annexe une brève description traduisant la transition à 180 K (Annexe V).

Températures de Debye anisotropes moyennes Θ_a, Θ_c . La fonction expérimentale $B_{ii}(T)$ permet de définir une température de Debye représentative de l'oxyde, au moins dans un domaine de températures suffisamment basses ($T < \Theta_D$; voir Annexe I):

$$B_{ii}(T) = B_i(T) = \frac{8\pi^2}{3} \times \left| \frac{106}{M^*} \times \frac{1}{\Theta_i} + \frac{424}{M^*} \times \frac{1}{\Theta_i^2} \times T \times f(T) \right| = 8\pi^2 \langle \Delta X_{ii}^2 \rangle \quad (3)$$

avec

$$f(T) = \frac{T}{\Theta_i} \int_0^{\frac{\Theta_i}{T}} \frac{y}{e^y - 1} dy;$$

M^* masse molaire réduite en grammes.

La relation (3) permet de définir $\bar{\Theta}_a$ et Θ_c (températures de Debye dans la direction \mathbf{a} (plan (001)) et dans la direction \mathbf{c} (axe [001]) connaissant $B_{ii}(T)$ ($B_{ii}(T) = 8\pi^2 \langle \Delta X_{ii}^2 \rangle$). La dérivée $(dB/dT)_T$ permet aussi le calcul des Θ_i , avec un avantage: l'élimination des éventuelles contributions statiques $B_{st}(\text{\AA}^2)$ contenues dans la composante résiduelle B_0^{st} ($T = 0$).

Ces évaluations de $\bar{\Theta}_a$ et Θ_c permettent de définir des fonctions chaleurs spécifiques anisotropes, valables à des températures $T < \Theta_D$ par exemple, ce qui n'est pas réalisable par les méthodes physiques directes qui ne donnent que des valeurs moyennes isotropes.

On suppose bien sûr invariante toutes les grandeurs moyennes ainsi définies dans ce domaine restreint de températures.

Si la valeur des constantes de Grüneisen γ_a et γ_c n'est pas élevée, $\bar{\Theta}_a$ et Θ_c sont des grandeurs quasi constantes, ce qui correspond à des constantes d'élasticité s_A , s_{AC} , et s_C invariantes entre 0 et 300 K.

Relation de Grüneisen, constantes de force anisotropes. La relation de Grüneisen a été développée et utilisée par divers auteurs (18, 19); nous en admettrons ici l'écriture la plus utile (Annexe II):

$$B - B_0 = \left(\frac{r^2}{\gamma Z^2} \right) \times \frac{V - V_0}{V_0}. \quad (4)$$

V est le volume de la maille à la température T , V_0 à T_0 . Nous l'avons récemment explicitée sous la forme:

$$\begin{aligned} \left(\frac{r^2}{\gamma Z^2} \right)_{\text{obs}} &= V_0 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) / \frac{\partial V}{\partial T} = V_0 \frac{d}{dV} \langle u^2 \rangle \\ &= 4\pi^2 \times (6 \times 10^{23})^{-1} \\ &\quad \times (\bar{F}_0)^{-1} \times \left(\frac{C_V}{\alpha_V} \right)_{\text{exp}} \end{aligned}$$

On obtient après calcul de $\partial B/\partial T$ (relation (3)) la constante de force moyenne (selon l'approximation de Debye):

$$F = 5,9 \times 10^{-7} \times M^*(g) \times (C_V)_\infty \times \Theta_D^2 \quad (\text{en N/m}). \quad (5)$$

Dans cette expression, $(C_V)_\infty$ est la valeur limite de C_V , c'est-à-dire ~ 25 J/mole/K; M^* est la masse réduite (exprimée en g) telle que: $N(M^*)^{-1} = \sum (M_i)^{-1}$, les M_i étant les masses molaires pondérées de chaque atome constituant la molécule PbO ($M^* = 29,2$ g).

Des constantes de force moyenne anisotropes F_a et F_c peuvent alors être définies à partir des températures de Debye anisotropes $\bar{\Theta}_a$ et Θ_c (Eq. 8). Remarquons que \bar{F}_0 peut être calculé à partir des mesures directes de $C_V(T_1)$, $\alpha_V(T_1)$ et $(r^2/\gamma\chi^2)_{T_1}$, c'est-à-dire de $(\partial B/\partial T)_{T=T_1}$. La comparaison de \bar{F}_0 et de la valeur de F calculée d'après Θ_D est un moyen permettant de tester nos approximations de manière générale.

Compressibilités anisotropes. Le calcul de la compressibilité utilise la relation thermodynamique classique, valable à $p = 0$ et $T = 0$:

$$\begin{aligned} (\chi_0)^{-1} &= V \frac{d^2 U}{dV^2} \\ &\quad \left(\text{et } \chi_0 = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right). \quad (6) \end{aligned}$$

Nous l'explicitons en annexe d'un point de vue anisotrope. Le modèle original ainsi obtenu présuppose la connaissance préalable exacte de la structure et donc des liaisons chimiques. Compte tenu des diverses approximations précisées dans l'Annexe III on obtient:

$$\chi_0 = \frac{9(Nm)^{2/3} \times V^{1/3}}{N_l \times \bar{F}} \text{ (Pa}^{-1}\text{)} \quad (7)$$

$$(\chi_a)^{-1} = \frac{a^2}{V} \times \frac{N_{l,a}}{(N_l)^2} \times \bar{F}_a \quad (7')$$

$$(\chi_c)^{-1} = \frac{c^2}{V} \times \frac{N_{l,c}}{(N_l)^2} \times \bar{F}_c \quad (7'')$$

$$\chi_a = s_{11} + s_{12} + s_{13} = s_A + s_{AC} \quad (8)$$

$$\chi_c = 2s_1 + s_{33} = 2s_{AC} + s_C \quad (8')$$

$$\chi_0 = 2s_A + s_C + 4s_{AC}. \quad (8'')$$

En tenant compte de la structure réelle (Figure 1) et de la distribution des liaisons chimiques autour d'une molécule PbO on peut calculer les diverses compressibilités en utilisant les valeurs suivantes: $N_l = 24$, $N_m = 8$, $N_{l,\bar{a}} = \frac{1}{3}N_l = N_{l,\bar{c}}$, $N_l = \sqrt[3]{N_m} = N_3$. Rappelons que le calcul n'a de sens qu'aux basses températures, domaine de validité de la relation (6).

Constantes de Grüneisen. Ces constantes caractérisent l'évolution des fréquences vibratoires en fonction du volume V , ou de la température, avec $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$:

$$\bar{\gamma} = - \frac{\partial \log \Theta_D}{\partial \log V} = \left(\frac{\alpha_V V}{C_V \chi} \right)_T;$$

$$\gamma_a = - \frac{a}{\Theta_a} \times \frac{d\Theta_a}{dV} \times \frac{dV}{da}; \quad (9)$$

$$\gamma_c = - \frac{c}{\Theta_c} \times \frac{d\Theta_c}{dV} \times \frac{dV}{dc}.$$

Les constantes "anisotropes" sont explicitées en Annexe IV, où nous donnons la relation entre $\bar{\gamma}$, γ_a , γ_c , Θ_a , et Θ_c .

Elles caractérisent l'évolution des fréquences vibratoires dans chaque direction **a**, **b**, ou **c** du cristal, c'est-à-dire des constantes élastiques.

III. 2. Application au composé en couche PbO α

Températures de Debye. Les températures de Debye obtenues à partir des fonctions $B_a(T)$ et $B_c(T)$ figurent dans le tableau II. Elles caractérisent des énergies vibra-

toires très différentes suivant l'axe **c** ou le plan (**ab**): $\Theta_a = 350 \text{ K}$, $\Theta_c = 239 \text{ K}$ ($\bar{\Theta}_D = 297 \text{ K}$). Le rapport Θ_a/Θ_c vaut 1,45: il correspond au rapport des fréquences de Debye ω_a/ω_c .

Constantes de force F_a , F_c . On obtient les valeurs suivantes: $\bar{F} = 39 \text{ N/m}$, $\bar{F}_a = 53,8 \text{ N/m}$, $\bar{F}_c = 25,1 \text{ N/m}$. Ces valeurs sont directement comparables aux valeurs des constantes de force (Raman, Infra Rouge) trouvées par les auteurs (10). Si l'on projette les valeurs ainsi trouvées, dans le plan (**ab**) d'une part et le long de l'axe **c** d'autre part,

Pb-Pb (liaisons inclinées de 37° par rapport à **c**): 40 N/m

Pb-O (liaisons inclinées de 60° par rapport à **c**): 55 N/m

on obtient les valeurs projetées suivantes:

(Pb-Pb) dans (**ab**)

$$= 40 \times \sin 37 = 24 \text{ N/m}$$

(Pb-Pb) // **c**

$$= 40 \times \cos 37 = 32 \text{ N/m}$$

(Pb-O) dans (**ab**)

$$= 55 \times \sin 60 = 47 \text{ N/m}$$

(Pb-O) // **c**

$$= 55 \times \cos 60 = 27,5 \text{ N/m}.$$

Les constantes de force moyennes peuvent alors être évaluées:

—le long de l'axe **c**, il y a succession de liaisons faibles (en série) 32 et 27,5 N/m soit en utilisant la relation simplifiée $2/C = 1/C_1 + 1/C_2$, une constante moyenne de 30 N/m: rappelons que F_c vaut 25,1 N/m;

—dans le plan (**ab**), il y a alternance de liaisons fortes et faibles "en parallèle," avec prédominance des liaisons fortes (47,0 N/m) soit en tenant compte de la structure:

pour un Pb: 47,6 + $[\cos(45)] \times 24$

$$= 64,4 \text{ N/m},$$

pour un O: 47,6 N/m,

soit en moyenne: 56 N/m.

Rappelons que la valeur moyenne trouvée pour F_a est égale à 53,8 N/m.

Cette évaluation, malgré son caractère approché, indique un excellent accord entre les valeurs calculées F_a et F_c et les valeurs issues de données spectroscopiques. L'accord est d'autant plus satisfaisant que le jeu de constantes de force dépend lui-même du choix fait par les auteurs (10) lorsqu'ils ont postulé l'existence des seules interactions directes Pb-O et Pb-Pb pour définir le champ de force.

Compressibilités anisotropes. Le calcul numérique est réalisé en considérant une quasi-isotropie de distribution des constantes de force ($N_m = 8$, $N_l = 24$, $N_1 = 2$) et en postulant une relation de proportionnalité entre dimensions de l'atome et de la maille. On obtient avec $V = 159 \text{ \AA}^3$:

$$\chi_a = 0,469 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} = s_{11} + s_{12} + s_{13}$$

$$\chi_c = 1,257 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} = s_{33} + 2s_{13}.$$

D'où l'on déduit la compressibilité isotrope:

$$\chi_0 = 2\chi_a + \chi_c = 2,19 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}.$$

Constantes de Grüneisen. Le calcul de la constante de Grüneisen moyenne $\bar{\gamma} = \alpha_V V / C_V \chi$ est réalisé en supposant χ_0 constant entre 2 et 300 K, ce qui suppose tout à fait négligeables les effets dus à la transition à 180 K.

On obtient $\gamma = 1,15$. Rappelons que des évaluations semblables ont permis de calculer des valeurs $\gamma(\text{FeO}) = 1,58$ (20), $\gamma(\text{MnO}) = 2,0$ (21), et $\gamma(\beta\text{Ga}_2\text{O}_3) = 0,96$ (14), valeurs rendant compte des propriétés anharmoniques dans des matériaux très différents.

Les constantes anisotropes sont telles que (voir Annexe IV):

$$\bar{\gamma} = 1,15 = 0,5773\gamma_a + 0,4227\gamma_c; \quad (10)$$

$$\gamma_a = 1,225; \gamma_c = 1,046 (\pm 0,1).$$

Simulation des fonctions dilatation $\alpha_a(T)$ $\alpha_c(T)$. Compte-tenu des résultats précédents, il est possible de trouver les valeurs optimales, s_A , s_C et s_{AC} et donc de reconstituer

les fonctions $\alpha_a(T)$ et $\alpha_c(T)$. L'affinement est réalisé en tenant compte des expressions analytiques de $\alpha_a(T)$ (1), $\alpha_c(T)$ (2), qui sont exprimées à partir des fonctions $C(\theta_a/T)$ et $C(\theta_c/T)$, mais aussi en imposant les relations entre les constantes s_A , s_C , et s_{AC} issues du calcul théorique de χ_a et χ_c (relation (7) et (7')).

Le Tableau IV suivant rassemble les valeurs calculées et observées caractéristiques. La Figure 2 permet de comparer les fonctions $\alpha_a(T)$ et $\alpha_c(T)$, obtenues après optimisation, aux fonctions α_a^{obs} et α_c^{obs} obtenues après lissages des points expérimentaux.

On obtient ainsi des constantes élastiques, évaluées avec une précision de 20% environ:

$$s_{11} + s_{12} = (0,78 \pm 0,15) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$s_{13} = -(0,32 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$s_{33} = (1,90 \pm 0,20) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}.$$

Ces valeurs permettent de reconstituer l'ensemble du graphe expérimental $\alpha_a^{\text{obs}}(T)$ $\alpha_c^{\text{obs}}(T)$ entre 2 et 300 K: aux basses températures ($T < 80$ K) les incertitudes de mesure

TABLEAU IV
DILATATIONS CALCULÉES ET OBSERVÉES

(T)	$\alpha_a^{\text{obs}} \times 10^6$	$\alpha_a^{\text{calc}} \times 10^6$	$\alpha_c^{\text{obs}} \times 10^6$	$\alpha_c^{\text{calc}} \times 10^6$
(15) _N	-3,5 ± 2	0,005	8 ± 6	0,60
(30) _N	2,1 ± 2	0,10	17 ± 10	4,4
(30) _{RX}	3 ± 2	0,10	11 ± 8	4,4
(53) _N	5,5 ± 2	1,23	22,5 ± 10	12,2
(80) _{RX}	5 ± 2	4,5	22 ± 4	19,4
(100) _{RX}	6,2 ± 2	6,4	24,5 ± 0,5	21,6
(150) _{RX}	9 ± 1	9,4	24,5 ± 0,5	23,8
(223) _N	10,8 ± 0,5	11,1	24,5 ± 0,5	24,8
(250) _{RX}	11,4 ± 0,5	11,5	24,5 ± 0,5	24,8
(300) _{RX}	12 ± 0,5	12,0	24,5 ± 0,5	25,0

Note: Les valeurs de C_a et C_c à T donné sont calculées numériquement à partir de θ_a et θ_c , conformément au modèle de Debye classique. L'adaptation des constantes s_A , s_C , s_{AC} , γ_a , et γ_c se fait en utilisant les relations préétablies issues de (7), (7') et (8), (8'), (9). Diffraction de neutrons: (T)_N; de rayons X: (T)_{RX}.

$$\alpha_a(T) = 3V^{-1} |C_a \gamma_a s_A + C_c \gamma_c s_{AC}|$$

$$\alpha_c(T) = 3V^{-1} |2C_a \gamma_a s_{AC} + C_c \gamma_c s_C|$$

$$s_A = s_{11} + s_{12}, s_{AC} = s_{13} < 0, s_C = s_{33}$$

$$3C_a = C(\theta_a/T), 3C_c = C(\theta_c/T) \text{ (en J/mole/K)}$$

sont telles qu'il est hasardeux de donner un sens effectif aux écarts entre valeurs calculées et observées. Les résultats obtenus par diffraction de neutrons indiquent une éventuelle valeur négative de α_a ce qui ne coïncide pas avec les résultats obtenus par diffraction de rayons X mais qui indique une valeur très faible de α_a vers 15 K.

Par cette approche quantitative, nous avons pu définir et relier divers effets vibrationnels et élastiques:

(1) La forte anisotropie élastique ($s_{33} \gg s_{11} + s_{12}$) confirme l'existence de liaisons faibles entre couches.

(2) Les constantes de Grüneisen trouvées semblent toutefois indiquer l'existence d'effets anharmoniques peu anisotropes, ce qui n'était pas évident a priori pour une structure en couches.

(3) L'anisotropie vibratoire ($\Theta_a > \Theta_c$ et $B_{33} > B_{11}$ à 300 K) est donc elle-même pleinement justifiée: les grandes valeurs des facteurs B_{ii} (Å^2) sont donc cohérentes avec les résultats de dilatation et avec les résultats spectroscopiques antérieurs. En outre, l'existence d'un fond continu ondulé s'interprète bien, compte tenu des grandes amplitudes vibratoires observées. Il est vraisemblable que les mouvements d'ensemble de plans d'atomes (ou de couches ?) donnent lieu à de fortes corrélations observables par diffraction car elles sont l'équivalent d'une modulation de réseau.

Conclusion

Nous avons donc totalement relié la dilatation thermique, l'élasticité et les amplitudes vibratoires anisotropes dans le cas du composé en couches $\text{PbO}\alpha$ et cela à partir des seules données cristallographiques à basse température.

Le modèle de calcul de compressibilité anisotrope appliqué ici pour la première fois à un composé en couches s'accorde bien avec l'essentiel des observations expérimentales.

Notre approche a en outre déjà été expérimentée sur des oxydes mixtes MeX_2O_4 quadratiques et sur un oxyde monoclinique la galline $\beta\text{Ga}_2\text{O}_3$. Des tests préalables ont d'ailleurs permis de vérifier le bon accord entre compressibilité calculée et compressibilité mesurée dans le cas de composés cubiques (métaux, monoxydes).

Des mesures directes de compressibilité sont prévues afin de mieux tester notre modèle dans le cas de structures uniaxes.

Dans le cas de $\text{PbO}\alpha$, l'accord avec les données vibrationnelles est très satisfaisant.

Dans l'article précédent (réf. (9)), nous avons justifié, par l'application de modèles de potentiels de paires simplifiés, les ordres de grandeur trouvés pour les constantes de force (10) et pour les dilatations des liaisons chimiques significatives.

De manière générale, cette approche doit être considérée comme un moyen très avantageux d'évaluer diverses caractéristiques d'un matériau à l'état polycristallin.

Dans le cas de matériaux impurs, en présence de résidus de synthèse, les mesures physiques macroscopiques sont souvent inopérantes: dès lors les techniques d'évolution structurale sont irremplaçables.

Annexes

Annexe I

Modèle de Debye: Validité à basse température

L'énergie vibratoire U s'exprime en fonction de la distribution des fréquences (modes acoustiques + modes optiques) $D(\omega)$:

$$D(\omega) = D_{ac}\omega^2 + \sum_i D_{op}^i \delta(\omega - \omega_i)$$

$$U = \int D(\omega)\varepsilon(\omega)d\omega, \quad \varepsilon(\omega) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\hbar T}},$$

$$(\omega_i = k_B\theta_i).$$

A basse température les termes optiques peuvent être négligés ($\hbar\omega_i/kT \gg 1$); $\omega_i = 300 \text{ cm}^{-1}$ correspond à $\Theta_D^i = 390 \text{ K}$. Jusqu'à 300 K le terme correctif dû aux modes optiques est négligeable.

Rappelons que les données Raman et Infra Rouge indiquent des fréquences $< 400 \text{ cm}^{-1}$.

Annexe II

Relation de Grüneisen

Pour la démonstration complète de la relation (3) voir l'article de Grüneisen (18):

$$(3) : B - B_0 = \frac{r_0^2}{\gamma Z^2} \times \frac{V - V_0}{V_0}$$

avec

$$Z^2 \approx \frac{1}{4\pi^2} \times \frac{1}{r_0} \times \chi_0 \bar{F} \quad \text{et} \quad B = \frac{8\pi^2}{3} \cdot u^2.$$

Cette relation est indépendante des modèles de Debye et d'Einstein: r représente la taille moyenne d'un atome (cube de côté r_0); γ est la constante de Grüneisen qui peut s'exprimer en fonction du potentiel d'interaction. L'autre relation de Grüneisen peut s'exprimer par dérivation de la première:

$$\gamma = \frac{\alpha_V V}{C_V \chi} (=) C_V = \frac{\alpha_V V}{\gamma \chi}, \quad V = N r_0^3.$$

La relation (3) devient après multiplication par $N \times \bar{F}$ et dérivation:

$$\frac{d}{dT} \left(2N\bar{F} \left(\frac{u^2}{3} \right) \right) = N C_V = \frac{V_0 \cdot \alpha_V}{\gamma \cdot \chi_0}.$$

Annexe III

Compressibilités anisotropes

Le modèle présenté ici pour la première fois est applicable à toutes les structures uniaxes, de maille (abc).

Hypothèses: (1) Chaque atome moyen est associé à un espace tel que: $a = N_1 r_a$, $b = N_2 r_b$, $c = N_3 r_c$, et $V = N r_a r_b r_c$; $r_a r_b r_c$ est le volume de l'atome moyen.

(2) L'empilement au sein du parallélépipède (abc) est compact: les "vides" sont supposés inexistantes. Cela suppose en fait une distribution régulière des tailles effectives d'atomes avec des dimensions voisines.

(3) Les paires d'électrons non liés peuvent éventuellement être prises en compte.

Pour une direction de l'espace donnée et dans des conditions classiques ($p \sim 0$ T ~ 0); on a, U étant l'énergie potentielle du cristal:

$$(\chi_a^{-1}) = V \left(\frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{b,c} \quad b \text{ et } c \text{ fixés}$$

$$\chi_a^{-1} = V \frac{d^2 U}{dr_a^2} \left(\frac{dr_a}{dV} \right)^2$$

$$\text{avec} \quad \frac{dV}{dr_a} = \frac{V}{r_a} = \frac{N_1 V}{a}$$

Il vient

$$U_a = \frac{1}{2} \times N_{l,a} \times F_a \times \langle X^2 \rangle,$$

($N_{l,a}$ = nombre de liaisons dans la direction a , par maille), d'où

$$\chi_a = \frac{V}{a^2} \times \frac{N_1^2}{N_{l,a}} \times (F_a)^{-1}$$

et des expressions analogues pour χ_b et χ_c . Le décompte du nombre de liaisons nécessite la connaissance précise de la structure.

Dans PbO α (Figure 1), le décompte peut être fait dans la représentation orthorhombique par exemple. La difficulté réside dans la disposition non linéaire des atomes qui limite l'application rigoureuse. On obtient les relations approchées suivantes: $N_1 \approx N_3 \approx N_m^{1/3}$ (soit $r_c/r_a = c/a$) et $N_{l,a} \approx N_{l,c}$ soit $N_{l,a} = N/3$. Dans le volume $V = abc$ on décompte: 4 atomes de plomb et 4 atomes O; chaque Pb possède 8 demi-liaisons et chaque O, 4 demi-liaisons en direction des plus proches voisins, soit au total: $N_l = 4 \times$

$\frac{8}{2} + 4 \times \frac{4}{2} = 24$ liaisons correspondant à une constante de force moyenne \bar{F} . Les valeurs de \bar{F}_a et \bar{F}_c pour $\text{PbO}\alpha$ sont obtenues à partir des températures de Debye anisotropes. Le calcul de \bar{F} peut se faire selon 2 voies différentes. Le calcul de $\bar{\chi}_a$, $\bar{\chi}_c$ et $\bar{\chi}_0$ peut donc aussi être réalisé de deux manières distinctes (Grüneisen ou Debye): la comparaison des valeurs numériques permet de tester la cohérence des diverses approches.

Remarque. L'hypothèse rendant identiques les volumes et formes des atomes O et Pb n'est acceptable que si l'on considère le volume global ($\text{Pb} + \text{Paire E}$) = Pb^{2+} .

Annexe IV

Constantes de Grüneisen anisotropes γ_a et γ_c .

Elles sont définies par:

$$\begin{aligned} \gamma_{(a,c)} &= - \frac{d(\log \Theta_{(a,c)})}{d(\log (a,c))} \\ &= - \frac{(a,c)}{\Theta_{(a,c)}} \cdot \frac{d\Theta_{(a,c)}}{dV} \cdot \frac{dV}{d(a,c)}. \end{aligned}$$

L'expression (a,c) signifie a ou c . Le calcul montre que γ , γ_a , et γ_c sont reliés.

La constante moyenne isotrope $\bar{\gamma}$ est reliée à γ_a et γ_c compte-tenu de l'expression issue du modèle de Debye donnant les fonctions $B(T)$ ($T \rightarrow 0$): $3/\Theta_D = 2/\Theta_a + 1/\Theta_c$ d'où $\bar{\gamma} = (2\tau\gamma_a + \gamma_c)/(1 + 2\tau)$ avec $\tau = \Theta_c/\Theta_a$.

Les constantes γ_a et γ_c permettent de caractériser le comportement anharmonique d'un matériau uniaxe; elles sont directement liées aux variations de fréquences vibrationnelles observées par les méthodes spectroscopiques:

$$\gamma_a = - \frac{d\Theta_a/da}{\Theta_a/a} = - \left(\frac{d\omega_a/da}{\omega_a/a} \right).$$

Annexe V

Transition ferroélastique

Les coefficients de dilatation doivent être

exprimés en toute rigueur dans la symétrie orthorhombique.

$$\begin{aligned} \alpha_{ii}(T) &= \frac{3}{V} |C_a\gamma_a s_{i1} + C_b\gamma_b s_{i2} \\ &+ C_c\gamma_c s_{i3}| \quad (i = 1,2,3). \end{aligned}$$

En supposant une quasi invariance des constantes élastiques, ainsi que:

$$s_{12} = s_{21}, s_{13} = s_{23} = s_{31} = s_{32};$$

la transition à $T_c = 180$ K correspond à:

$$\begin{aligned} \Theta_a > \Theta_b \quad (\Theta_c \text{ inchangé}) \text{ et } \gamma_a > 0, \\ \gamma_b < 0, \text{ soit:} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_a - \alpha_b &= 3 \cdot V^{-1} (s_{11} - s_{12}) \\ &\times (C_a\gamma_a - C_b\gamma_b) > 0. \end{aligned}$$

La mesure de $(\alpha_a - \alpha_b)$ permet d'évaluer la fonction complexe $C_a\gamma_a - C_b\gamma_b$ en fonction de $T (< T_c)$.

Références

1. J. LECIEJEWICZ, *Acta Crystallogr.* **14**, 1304 (1961); **14**, 66 (1961).
2. M. L. KAY, *Acta Crystallogr.* **14**, 80 (1961).
3. L. HEIJNE, P. SHAGEN, ET H. BRUINING, *Nature (London)* **173**, 280 (1954).
4. O. V. GOLOVANOVA, A. I. KLIMIN ET A. A. MOSTOVSKII, *Sov. Phys. Solid State Eng. Transl.* **3**, 2234 (1961).
5. E. F. DE HAAN, F. M. KLASSEN, ET P. P. M. SCHAMPERS, *Philips Tech. Rev.* **26**, 49 (1965).
6. Y. V. NABOIKIN, N. L. KROMARENKO, ET V. M. AKOPOV, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **5**, 153 (1966).
7. S. G. GRINISHIN ET YU. CHERKASOV, *Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.* **7**, 229 (1962).
8. P. BOHER ET P. GARNIER, *C. R. Acad. Sci. Paris* (1984).
9. P. BOHER, P. GARNIER, J. R. GAVARRI, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **57**, 343 (1985).
10. J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET E. HUSSON, *J. Solid State Chem.* **45**, 343-352 (1982).
11. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ÅSTROM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
12. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982); J. R. GAVARRI, J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981).
13. J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET B. CHARDON, *J. Solid State Chem.* **47**, 132 (1983).

14. D. DOHY ET J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **49**, 107 (1983).
15. A. W. HEWAT ET I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods*, **137**, 463 (1976).
16. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969); "Reactor Centrum Nederland, Report RCN-104" (1969).
17. A. W. HEWAT, "Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Patterns," **744**, 625, Rapport ILL (1974).
18. E. GRÜNEISEN, *Hand. der Phys.* **10**, 1 (1926).
19. V. HOVI ET P. MUTIKAINEN, *J. Nonmet.* **1**, 279 (1973); *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A 6*, 406 (1973); V. HOVI ET M. KOMU, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A 6*, 412 (1974); C. R. HOUSKA ET B. A. STEIN, *Acta Crystallogr.* **21**, 611 (1966).
20. J. R. GAVARRI ET C. CAREL, *J. Solid State Chem.* **38**, 368 (1981).
21. J. R. GAVARRI, J. ARABSKI, C. CAREL, ST. JASIENSKA, ET J. JANOWSKI, *J. Solid State Chem.* à paraître (1985).
22. B. DICKENS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1495 (1965); **27**, 1503 (1965).