

Influence de la non stoechiométrie sur les modes de vibration, les amplitudes vibrationnelles, et les intensités infra-rouge dans les aluminés β

D. DOHY AND G. LUCAZEAU

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, CSP, Université Paris-Nord, Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse, France

ET D. BOUGEARD

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Essen-Gesamthochschule, Postfach 103764, 4300 Essen, West Germany

Received January 31, 1987; in revised form March 30, 1987

L'analyse en coordonnées normales des aluminés β non stoechiométriques avec différents cations conducteurs (Na^+ , K^+ , Tl^+ , Ag^+) dans différents modèles de non stoechiométrie (défaut de Frenkel associé à plusieurs types de distribution des cations dans le plan conducteur) est présentée. Une estimation des déplacements quadratiques moyens et des intensités infra-rouge sur la base des résultats du calcul des modes normaux pour l'alumine au sodium (stoechiométrique et non stoechiométrique) a également été entreprise. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. Les modifications spectrales observées peuvent être expliquées par les levées de dégénérescence et les changements des règles de sélection dus à la diminution de la symétrie locale induite par la présence du défaut de Frenkel. Le bon accord entre les fréquences calculées pour les vibrations de l'oxygène interstitiel dans le plan (**a**, **b**) et les valeurs expérimentales de diffusion Raman et neutrons montre que l'oxygène de compensation est fortement lié aux blocs spinelles. Le calcul des déplacements quadratiques moyens a permis de mettre en évidence un désordre statique des oxygènes de pont (O(5)), l'écart par rapport au site idéal étant de 0.1 Å à 300 K. © 1987 Academic Press, Inc.

The normal coordinate analysis of nonstoichiometric β -alumina containing cations such as Na^+ , K^+ , Tl^+ , or Ag^+ with different nonstoichiometric models (Frenkel defect associated with various cation distribution in the conducting plane) is reported. Mean square amplitudes and infrared intensities have been estimated on the basis of normal mode calculations for sodium β -alumina (stoichiometric and nonstoichiometric). The results obtained are in good agreement with experimental data. The spectral modifications that have been observed can be explained by splitting of degenerate levels and modification of selection rules due to the loss of local symmetry induced by the Frenkel defect. The good agreement between the in-plane (**a**, **b**) vibrational calculated frequencies of interstitial oxygen (O_i) and Raman or neutron scattering data shows that the compensating oxygen is tightly bounded to the spinel blocks. The difference between the calculated and crystallographic mean square amplitudes can be explained in terms of the static deviation of the bridging oxygen (O(5)) of 0.1 Å (at 300 K) from its ideal site. © 1987 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Ce travail s'inscrit dans une problématique plus générale consistant à tirer le parti

maximum des données spectroscopiques: fréquence, intensité et demi-largeur des bandes. En effet, la fréquence est directement liée à la constante de force et à

l'énergie de la liaison; l'intensité peut conduire à une estimation de la distribution électronique dans le cristal. Enfin les largeurs de bandes dépendent de l'état d'ordre de l'échantillon. Cette démarche a été utilisée dans l'étude de la dynamique et des transitions de phase (ordre-désordre et displacive) dans des cristaux moléculaires (1, 2), mais a été très peu mise en oeuvre dans le cadre de l'étude des oxydes inorganiques.

Les alumines β sont bien connues pour leurs propriétés de conduction ionique. L'alumine β est un composé non stoechiométrique de formule $Al_{11}O_{17+x/2}Na_{1+x}$, où x caractérise l'excès en cations Na^+ . Leur dynamique a été étudiée en spectroscopie vibrationnelle, en RMN et en diffusion des neutrons (IQENS) en relation avec les données statiques obtenues par les études de rayons X (3, 4).

(i) Les défauts associés à la compensation des Na^+ en excès ont fait l'objet de nombreuses études. Que la compensation de charge soit réalisée par une substitution Al^{3+}/Mg^{2+} ou par des anions oxygènes interstitiels O_i , les manifestations spectroscopiques restent semblables: élargissement des bandes, apparition d'épaules caractéristiques de la non stoechiométrie et variation d'intensité de quelques raies. Il a été possible d'identifier quelques bandes caractéristiques dues à la présence de l'oxygène interstitiel, toutefois on est loin d'avoir identifié tous les modes propres au défaut qui, en outre, n'a pas pu être caractérisé par diffraction des rayons X.

(ii) Par contre, les études de diffraction ont permis de déterminer avec précision les positions moyennes des espèces mobiles, ainsi que leur facteur d'agitation thermique (3-5). Il est bien connu que le facteur thermique B recouvre des termes dûs au désordre statique et des termes correspondant aux vibrations de grandes amplitudes. Par conséquent, il est intéressant de calculer les amplitudes de vibration des ions

mobiles, des ions impliqués dans le défaut ainsi que des atomes constituant le réseau hôte. Par comparaison avec les données de cristallographie on peut en déduire la plus forte contribution au facteur B . De même, la connaissance de l'amplitude de vibration permet de calculer les intensités relatives en diffusion inélastique de neutrons (6, 7) et en diffusion Raman (travaux en cours (8)). Dans le cas des alumines β , de telles données sont disponibles (6, 7). Enfin il est également possible de calculer les intensités infra-rouge.

(iii) L'existence d'une surstructure pour les composés contenant des ions $M^+ = Ag^+, K^+, et TI^+$ a été clairement mise en évidence par diffraction et diffusion des rayons X (9). Le mécanisme de formation de ces surstructures n'est pas encore élucidé. Doit-on considérer que l'établissement de liaison M^+-O_i est à l'origine des corrélations 2D observées entre les ions conducteurs? Doit-on plutôt envisager une interaction directe M^+-M^+ ? Peut-on invoquer une interaction M^+-M^+ à travers les blocs spinelles pour expliquer l'apparition de corrélations (3) entre cations appartenant à des plans de conduction différents (distants de 11 Å)? Existe-t-il un modèle commun à tous ces cations? Un calcul de champ de force simulant les différents modèles évoqués ci-dessus permettrait d'apporter une contribution à la compréhension de ces problèmes. Un certain nombre de réponses ont déjà été apportées antérieurement (10).

Les alumines Na^+ et TI^+ $\beta-Al_2O_3$, $x = 0,25$, compensées par des oxygènes interstitiels ont donné lieu à une analyse de coordonnées normales, dans laquelle il a été montré (11): (a) une localisation des amplitudes de vibration sur un atome voisin du défaut de Frenkel ou sur l'un des deux blocs spinelles, (b) les vibrations du cation sont principalement déterminées par les six constantes de force de liaison M^+-O (les couplages avec l'oxygène interstitiel ou le

réseau d'accueil sont relativement faibles), (c) l'effet de site n'est pas accessible dans le modèle car la distance moyenne M^+-O est du même ordre de grandeur pour les sites middle-oxygene et Beevers et Ross (12). Les manifestations spectrales spécifiques du défaut dans l'alumine non stoechiométrique (NS) ont déjà été mises en évidence en exprimant les modes normaux de cette dernière sur la base des modes de l'alumine stoechiométrique (S) (10). La présente étude est une extension à tous les cations et pour différents modèles de distribution des cations et des défauts.

II. Structure et modèles

1. Mécanisme de compensation de charge

L'alumine β est un composé non stoechiométrique dans lequel la compensation de charge peut être assurée suivant deux mécanismes. Dans le premier cas, les ions Al^{3+} appartenant aux blocs spinelles sont substitués statistiquement par des ions Mg^{2+} . Dans le second cas, deux ions aluminium se déplacent de leur site régulier

(k) pour venir occuper un site tétraédrique (f) et ainsi constituer un pont oxygène $Al_f-O_i-Al_f$ (Fig. 1a). On peut s'attendre à ce que cette réorganisation provoque une modification de la structure du réseau hôte plus importante que dans le cas précédent, entraînant une perte de symétrie locale. Le travail présenté dans cet article se limite à l'étude de ce dernier type de mécanisme de compensation de charge.

Pour tenir compte des interactions que l'aluminium de Frenkel peut établir avec ses plus proches voisins, trois nouveaux types de coordonnées internes ont été définis: Al_fO_i , Al_f-O_2 , et Al_f-O_4 (Fig. 1b), auxquelles on a associé deux constantes de force $f(Al_f-O_i)$ et $f(Al_f-O)$.

2. Description du plan de conduction

Les blocs spinelles sont séparés par une zone peu dense dans laquelle se trouve un plan miroir ou plan de conduction. Celui-ci contient non seulement les cations conducteurs M^+ ($M = Na, K, Tl, Ag$), mais aussi l'oxygène de pont O(5) et éventuellement un oxygène de compensation O_i . Ces atomes occupent trois types de sites communément nommés Beevers et Ross (BR), anti-Beevers et Ross (aBR) et middle-oxygene (m.O). Les atomes ont été placés dans leur site théorique (Fig. 2), sans tenir compte des excentrement observés par rayons X (3).

Dans la mesure où les interactions entre plans de conduction sont de même nature, qu'ils appartiennent à une même maille ou à des mailles voisines, nous nous sommes limités à l'analyse de la dynamique d'une seule maille. Ceci nous a permis de réduire notablement la dimension du calcul. Par ailleurs les mailles retenues (Tableau I) permettent d'envisager les interactions entre:

(a) Un plan simplement occupé et (i) un second plan simplement occupé (cas de l'alumine S), (ii) un plan occupé par un

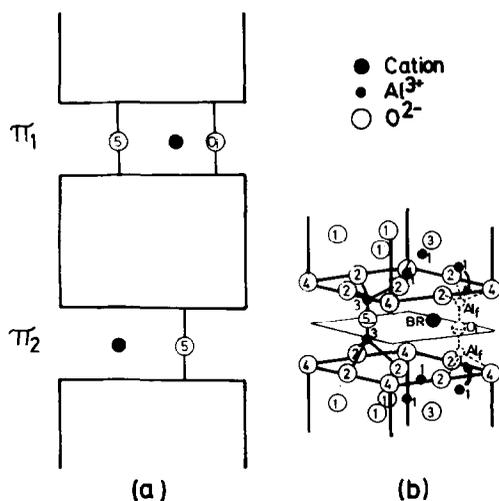


FIG. 1. (a) Schéma de la maille de l'alumine β non stoechiométrique. (b) Définition du défaut de Frenkel.

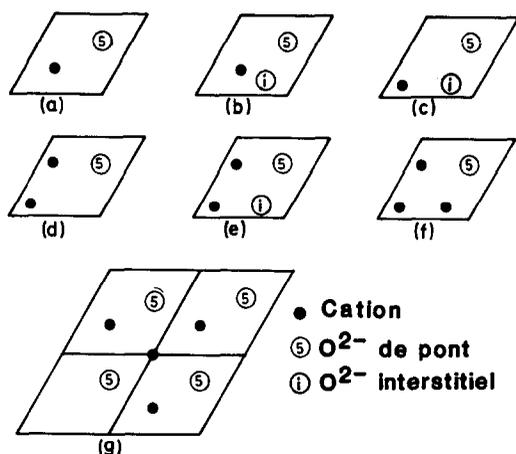


FIG. 2. Définition de quelques exemples d'occupation du plan maille de l'alumine β : (a, b) cations en site BR, (c-f) cations en site m.O, (g) cations en sites aBR et BR (cas de l'ion Ag^+).

cation et un oxygène interstitiel, (iii) un plan doublement occupé par des cations.

(b) Un plan doublement occupé et un plan occupé par un cation et un oxygène interstitiel.

(c) Un plan triplement occupé et un plan doublement occupé contenant un oxygène interstitiel.

Cette dernière configuration représente le cas extrême lorsque l'on raisonne en densité de cations, car statistiquement il est peu probable que l'on rencontre simultanément un plan doublement occupé et un plan triplement occupé dans la même maille. Par ailleurs, certaines occupations simultanées ont été rejetées soit pour des raisons énergétiques soit pour des raisons d'encombrement stérique. Par exemple, l'occupation simultanée d'un site BR et d'un site m.O est a priori peu probable d'un point de vue stérique.

En ce qui concerne l'ion argent, la distribution de cation est différente dans la mesure où cet ion occupe préférentiellement des sites aBR ou BR (3, 13), ce qui correspond au type 6 du Tableau I.

III. Calcul des modes normaux

1. Technique

L'analyse en coordonnées normales a été entreprise dans le modèle de la molécule géante décrit par Shimanouchi, en utilisant une version de son programme adaptée aux cristaux (14). Le calcul est effectué pour $k = 0$, c'est-à-dire pour des mouvements en phase dans toutes les mailles du cristal, ce qui limite l'étude dynamique à une seule maille. De plus la symétrie translationnelle ayant été conservée, le défaut de Frenkel et la répartition des cations sont périodiques dans le cristal. En d'autres termes, on trouve un oxygène interstitiel dans toutes les mailles. Cette hypothèse est plausible, car le calcul montre que les fréquences dépendent peu des forces à longues distance et que par conséquent il n'y a pas à craindre d'effet d'interaction défaut-défaut.

2. Methode de description des modes normaux de l'alumine β NS

Les vecteurs propres de l'alumine β non-stoechiométrique (Q_{NS}) ont été développés sur la base des vecteurs propres non perturbés du composé stoechiométrique (Q_S). Les coefficients du développement ont été obtenus en effectuant le produit scalaire $Q_S \cdot Q_{NS}$ (10). Le taux de couplage des modes sera révélateur de l'effet dû à la perte de symétrie, au couplage du défaut avec le réseau hôte et de la multioccupation des plans de conduction.

TABLEAU I

DÉFINITION DES DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS ENVISAGÉES POUR UNE MAILLE D'ALUMINE β

Type	Configuration	Plan maille π_1	Plan maille π_2
1	1-1	1 BR (a) ^a	1 BR (a)
2	1'-1	1 m.O + 1 O _i (c)	1 BR (a)
3	1'-2	1 m.O + 1 O _i (c)	2 m.O (d)
4	2'-3	2 m.O + 1 O _i (e)	3 m.O (f)
5	2-1	2 m.O (d)	1 BR (a)
6	1'-2	1 BR + 1 O _i (b)	1 aBR + 1 BR (g)

^a Les parenthèses indiquent le modèle correspondant de la Fig. 2.

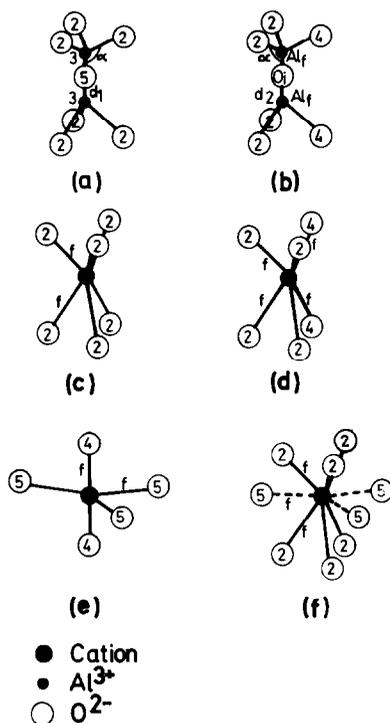


FIG. 3. Description des coordonnées internes des atomes du plan maille: (a) oxygène de pont, (b) oxygène interstitiel, (c) cation en site BR, (d) cation en site m.O, (e) cation Ag⁺ en site aBR, (f) cation Ag⁺ en site BR.

3. Champs de force

Le champ de force de l'alumine stoechiométrique (11) a été transféré au cas du composé non stoechiométrique.

La constante de force d'élongation $f(\text{Al}_i\text{-O}_j) = 2.32 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ du défaut de Frenkel, a été obtenue en reportant $d(\text{Al}_i\text{-O}_j) = 1.75 \text{ \AA}$ dans la relation linéaire ($f = 10.94 - 4.9 d$) liant la constante de force d'élongation aluminium-oxygène et la distance interatomique Al-O, établie lors de l'étude des modes normaux de l'alumine β S (11). Une telle valeur permet de reproduire des fréquences en bon accord avec les fréquences à 220 et 150 cm^{-1} observées respectivement en Raman et en diffusion de neutrons qui sont caractéristiques du composé non stoechiométrique.

Le champ de force harmonique gouvernant la dynamique des cations est défini par les liaisons cation-oxygène les plus courtes de la structure (Fig. 3). Celui-ci a déjà été défini dans la référence (10) pour les ions Na⁺ et Tl⁺. Dans le cas du cation Ag⁺ en site aBR (Fig. 3e), outre les deux liaisons avec les blocs spinelles, trois liaisons M⁺-O(5) avec les oxygènes de pont plus proches voisins ont été définies. Dans le cas de multioccupation du plan, le second cation Ag⁺ (site BR) a été également lié aux O(5) les plus proches (Fig. 3f). Il n'a pas été nécessaire d'introduire interaction Ag⁺-Ag⁺, le couplage mécanique étant assuré par l'oxygène de pont. Les deux liaisons argent-oxygène (Ag⁺-O(5) et Ag⁺-O(4)) ayant des distances très voisines, une valeur unique de la constante de force a été associée à ces liaisons (Tableau II).

Les résultats des calculs de modes normaux sur l'alumine stoechiométrique (11) ont montré que les vibrations des cations du plan de conduction ne mettent que peu en jeu les atomes voisins de blocs spinelles. Ceci est d'ailleurs particulièrement notable dans le cas du sodium, cette indépendance est cependant moins vérifiée dans le cas des atomes établissant des liaisons plus covalentes (Ag⁺ ou Tl⁺). Une telle observation permet d'envisager de réduire l'étude

TABLEAU II
PRINCIPALES CONSTANTES DE FORCE DÉFINISSANT
LE POTENTIEL HARMONIQUE DES IONS DU
PLAN-MAILLE

Cation	$d_1(\text{Al}(3)\text{-O}(5))^a$	$d_2(\text{Al}_i\text{-O}_j)^a$	α^b	$f(\text{M}^+\text{-O})^a$
Na ⁺	2.8	2.32	0.91	0.05
K ⁺	2.8	2.32	0.91	0.20
Tl ⁺	2.8	2.32	0.91	0.22
Ag ⁺	2.8	2.32	0.91	0.12

^a Les constantes de force d'élongation d_1 , d_2 , et f sont exprimées en mdyn/Å.

^b La constante de force associée la déformation des angles O(2)-Al(3)-O(5), O(2)-Al_i-O_j, et O(4)-Al_i-O_j, α est exprimée en mdyn · Å · rad⁻².

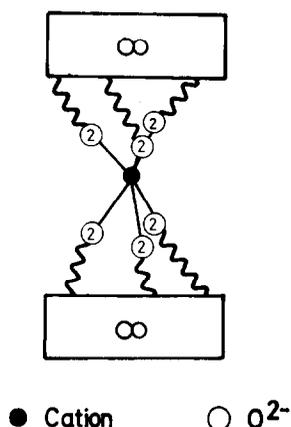


FIG. 4. Définition du modèle de supermolécule utilisée pour le calcul des modes normaux des cations M^+ ($M^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+$).

de la dynamique des cations et des agrégats $(M^+)_n$ ($n = 1, 2, 3$) à celle de "molécules" MO_6 et de "supermolécules" $(\text{MO}_6)_n$ dans lesquelles on ne considère qu'un plan maille et les atomes d'oxygène plus proches voisins. Ces atomes sont reliés à une masse très grande figurée par un atome fictif qui simule le reste du bloc spinelle (Fig. 4). Les cations conducteurs sont placés dans des puits de potentiels harmoniques précédemment décrits (Fig. 3). La comparaison des résultats obtenus dans l'approximation de la "supermolécule" avec ceux d'un calcul effectué sur la maille normale prise dans son ensemble a montré que le modèle de la "supermolécule" est assez valable dans le cas du sodium mais qu'il est largement mis en défaut pour des cations plus lourds (K^+ , Tl^+ , Ag^+). Ce désaccord est vraisemblablement lié à une augmentation des couplages mécaniques entre les cations et les blocs spinelles, couplages qui ne peuvent être correctement introduits dans ce modèle. Par conséquent, ce modèle de "supermolécule" n'a pas été développé et ne sera pas décrit dans la suite de cet article.

4. Resultats

Dynamique des cations conducteurs. Les

modes de vibration de basses fréquences calculés pour les configurations des plans mailles envisagées Tableau I sont reportés dans les Tableaux III à VI. Les fréquences calculées pour les différents types de cations sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. L'introduction du défaut de Frenkel n'affecte que partiellement le couplage interplan des modes de vibration T_z du cation conducteur. Par contre, on note la perte du couplage interplans pour les modes T_{xy} , les cations situés dans deux plans successifs vibrant indépendamment les uns des autres. Ce phénomène, qui est également observé dans les cas de multioccupation, est en accord avec les études de rayons X qui mettent en évidence une perte de corrélation des cations conducteurs par rapport à l'alumine β S. Par contre, les mouvements des cations appartenant à un même plan sont très couplés, en particulier pour K^+ et Tl^+ (ce couplage peut être légèrement surestimé car on suppose une distribution périodique de cations). En ce qui concerne les cations Ag^+ , on ne voit pas apparaître de corrélation entre les atomes d'un même plan bien qu'un couplage mécanique ait été introduit ($\text{Ag}^+(\text{aBr})-\text{O}(5)-\text{Ag}^+(\text{BR})$).

Dynamique de l'oxygène interstitiel. Les fréquences de vibration des oxygènes interstitiels sont calculées dans les régions spectrales proches de 800 et 200 cm^{-1} respectivement pour les mouvements hors et dans le plan de conduction. La fréquence calculée à 223 cm^{-1} , qui correspond au mouvement T_x de l'oxygène interstitiel (Fig. 5), est en bon accord avec l'épaule observée en Raman à 225 cm^{-1} . Cette raie qui apparaît dans le pied de la bande forte à 258 cm^{-1} est, hormis l'élargissement spectaculaire des raies, la seule modification importante observée dans les spectres du composé non stoechiométrique et a été attribuée (15) à la vibration de l'oxygène interstitiel. En outre, le mode de vibration T_y de l'oxygène

TABLEAU III
FRÉQUENCES VIBRATIONNELLES CALCULÉES POUR L'ALUMINE β
NON STOECHIOMÉTRIQUE AU SODIUM, RÉGION 0-250 cm^{-1}

	Exp. ^a	Conf. 1 ^b	Conf. 2 ^b	Conf. 3 ^b	Conf. 4 ^b
Cations					
T_x, T_y	65 (R)	54	49	49	47
				55	58
T_x, T_y	61 (ir)	56	55	63	63
				60	65
T_z	in	119	117	116	103
				121	118
T_z	105 (ir)	127	123	134	129
					132
					135
O(5) + O _i					
T_x, T_y	*212 (ir)	215	155	156	159
				199	199
T_x, T_y	246 (R)	228	211	210	198
				223	223
			228	225	224
			234	231	232
Blocs spinelles					
Cisaillement	in	46	49	50	53
				54	53
Cisaillement	100 (R)	104	82	83	89
				99	100
Cisaillement	117 (R)	120	83	83	103
				117	116
Compression	in	102	108	111	114
				188	163
	258 (R)	241	254	255	256

^a Reportées dans la référence (15), sauf * reportée dans la référence (24).

^b Les configurations sont reportées dans le Tableau I.

du défaut de Frenkel a été calculé à 155 cm^{-1} . Cette fréquence est en accord avec les expériences de diffusion de neutrons récemment effectuées (7) où on a attribué le pic intense à 141 cm^{-1} aux mouvements des oxygènes du plan de conduction (O(5) + O_i). Les fréquences de vibration de l'oxygène du défaut de Frenkel ne sont que très

peu perturbées par la nature et la densité des cations se trouvant dans le plan maille, seules les vibrations T_{xy} (Tableau VII) de l'oxygène interstitiel sont légèrement affectées par la taille des agrégats. Le couplage interplan avec l'oxygène de pont O(5) est surtout sensible dans le cas des vibrations T_{xy} .

TABLEAU IV
FRÉQUENCES VIBRATIONNELLES CALCULÉES POUR L'ALUMINE β
NON STOICHIOMÉTRIQUE AU POTASSIUM, RÉGION 0-250 cm^{-1}

	Exp. ^a	Conf. 1 ^b	Conf. 2 ^b	Conf. 3 ^b	Conf. 4 ^b
Cations					
T_x, T_y	$\left\{ \begin{array}{l} 51 \\ 69 \text{ (ir)} \end{array} \right.$	75	$\left\{ \begin{array}{l} 59 \\ 76 \end{array} \right.$	59	54
				77	74
				82	78
					81
T_z	$\left\{ \begin{array}{l} 87 \text{ (ir)} \\ 108 \text{ (ir)} \end{array} \right.$	82	$\left\{ \begin{array}{l} 79 \\ 84 \end{array} \right.$	80	78
				84	80
				89	87
					88
$O(5) + O_i$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in} \\ 180 \text{ (ir)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 155 \\ 180 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 147 \\ 183 \end{array} \right.$	180	176
				181	181
				191	182
					186
T_x, T_y		216	$\left\{ \begin{array}{l} 157 \\ 198 \\ 212 \\ 225 \end{array} \right.$	157	168
				199	199
				212	216
				225	227
T_x, T_y		231	$\left\{ \begin{array}{l} 230 \\ 237 \end{array} \right.$	227	232
				237	237
					232
					237
Blocs spinelles					
Cisaillement	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in} \\ 98 \text{ (R)} \\ *123 \text{ (R)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 51 \\ 110 \\ 124 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 56 \\ 58 \\ 98 \\ 104 \\ 94 \\ 130 \end{array} \right.$	59	64
				60	65
				102	111
				109	114
Compression	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in} \\ \text{in} \\ *263 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 109 \\ 209 \\ 245 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 116 \\ 213 \\ 258 \end{array} \right.$	122	132
				217	224
				260	264

^a Fréquences reportées dans la référence (25), sauf * reportée dans la référence (26).

^b Les configurations mentionnées sont définies dans le Tableau I.

Dynamique des blocs spinelles. La perte de symétrie locale due à l'introduction du défaut de Frenkel induit une levée de dégénérescence pour la majeure partie des modes vibrationnels. Cependant, ces levées de dégénérescence restent généralement inférieures à 15 cm^{-1} . La plupart des modes normaux sont peu affectés par

la non stoechiométrie et ils apparaissent comme une combinaison dans laquelle un ou deux des modes du composé stoechiométrique dominant largement. La méthode de projection que nous avons développée nous a permis de représenter ces couplages sous forme de "diagrammes de perturbation." La Fig. 6 présente deux

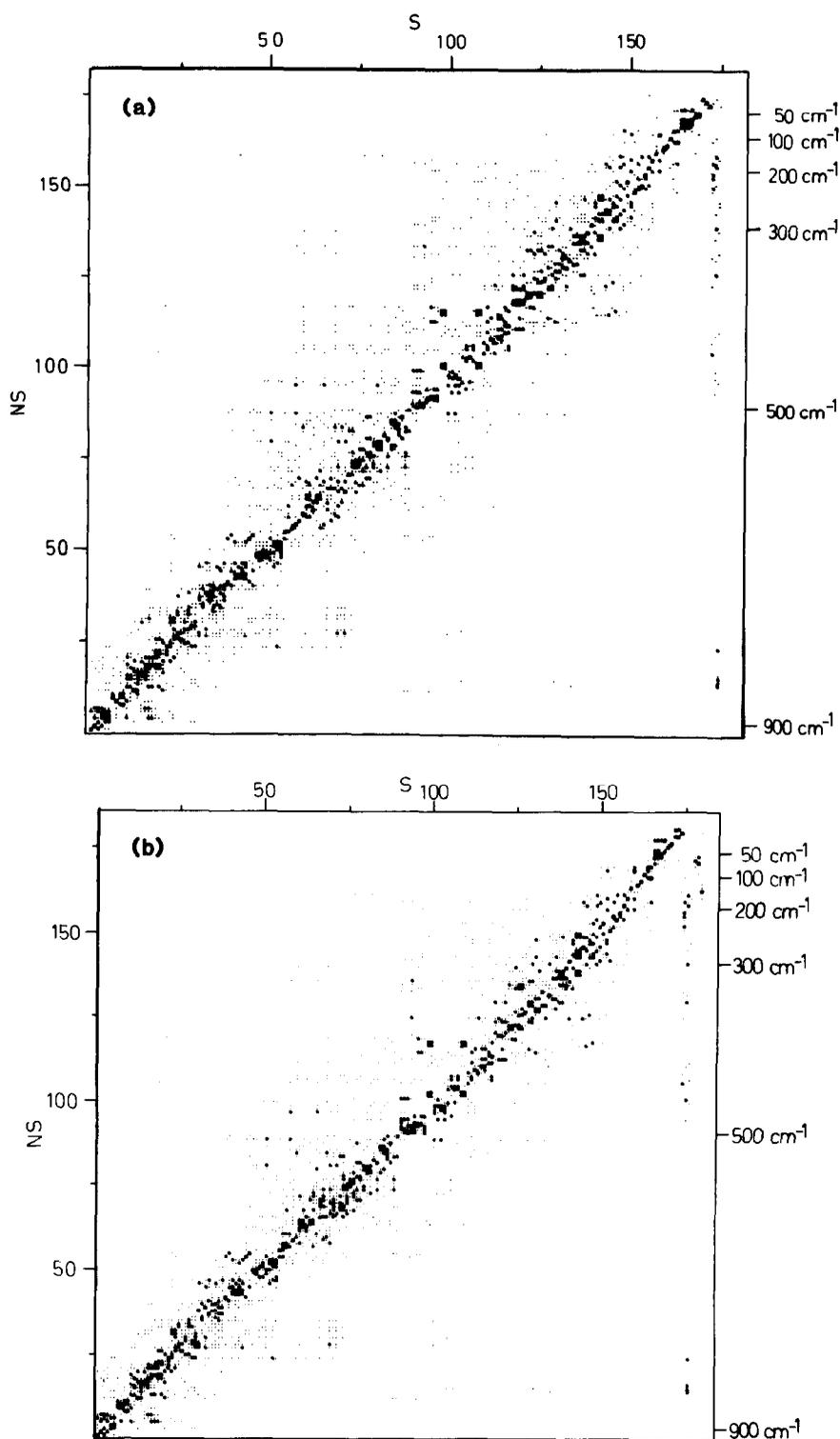


FIG. 6. Diagrammes de perturbation de l'alumine β non stoechiométrique au sodium pour deux configurations. Poids des différents modes de l'alumine stoechiométrique intervenant dans chacun des modes de l'alumine non stoechiométrique: (\square) $P > 50\%$, (\triangle) $25\% < P < 50\%$, (\circ) $5\% < P < 25\%$; (\cdot) $P < 5\%$. (a) π_1 (1 m.O + O_i), π_2 (1 BR); type 2 Tableau I. (b) π_1 (1 m.O + O_i), π_2 (2 m.O); type 3 Tableau I.

diagrammes de l'alumine β au sodium correspondants aux configurations n°2 et 3 du Tableau I. D'une part les points du diagramme se répartissent essentiellement suivant la diagonale, ce qui indique que les différents modes normaux de l'alumine β NS sont très voisins de ceux de l'alumine β S. D'autre part l'allure générale du diagramme dépend très peu de la nature du cation conducteur. De même la multioc-

cupation des plans de conduction n'élargit pas le diagramme et n'accroît donc pas le mélange des modes. Comme on pouvait s'y attendre, les mouvements d'ensemble de la structure (compression, glissement) ne sont que peu modifiés par la présence du défaut, dans la mesure où la masse du défaut est très petite devant la masse des blocs spinelles.

Les résultats sur l'alumine non stoe-

TABLEAU V
FRÉQUENCES VIBRATIONNELLES CALCULÉES POUR L'ALUMINE β
NON STOECHIMÉTRIQUE AU THALLIUM, RÉGION 0-250 cm^{-1}

	Exp. ^a	Conf. 1 ^b	Conf. 2 ^b	Conf. 3 ^b	Conf. 4 ^b
Cations					
T_x, T_y	29 (R)	33	31	30	28
				37	35
	38 (R)		36	38	36
					37
	48 (R)		40	41	39
45		38			
44		49			40
					50
60 (R)				55	
65 (R)				72	
T_z	in	72	77	76	82
				83	83
				90	84
					107-114
O(5) + O_i					
T_x, T_y		216	157	157	167
				198	199
				212	212
				225	225
				230	232
	231	237	237	238	
Blocs spinelles					
Cisaillement	in	51	57	59	65
				59	68
				90	101
				101	107
				98	107
104 (R)	107	101	107		
121 (R)	125	130	130	114	
				114	
				114	
Compression	in	109	115	132	
			167	175	
			245	265	

^a Fréquences reportées dans la référence (25).

^b Les configurations mentionnées sont définies dans le Tableau I.

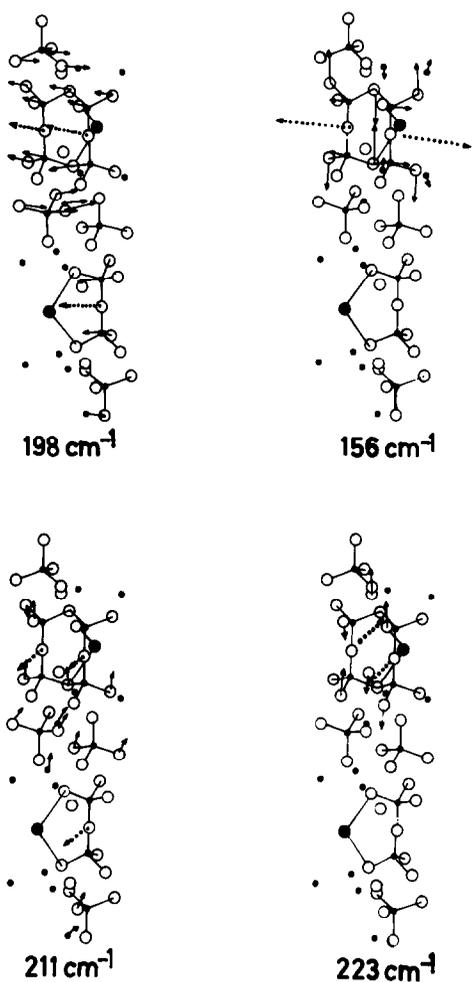


FIG. 5. Modes normaux impliquant l'oxygène de pont O(5) et l'oxygène interstitiel (O_i) correspondant à des déplacements essentiellement parallèles au plan de conduction.

chiométrique montrent que l'on peut définir une distribution de fréquence centrée sur une fréquence du composé stoechiométrique. Cette distribution de fréquences a une largeur qui est voisine de celle mesurée expérimentalement, on peut donc rendre compte de l'élargissement des spectres en terme de défaut introduit dans la structure. La perte de symétrie locale associée au défaut semble donc être la cause prédominante de l'élargissement des bandes mis

en évidence sur les spectres Raman de l'alumine β NS.

IV. Estimation du déplacement quadratique moyen

1. Méthode de calcul

Pour chaque atome k , on peut définir la matrice $B(k) = \langle u_k \cdot (u_k)^T \rangle$ dont les éléments sont des déplacements quadratiques moyens (d.q.m.). Les éléments de la matrice colonne u_k représentent les composantes du déplacement de l'atome k dans un repère cartésien (16, Eq. 4.86a). Dans l'expression de $B(k)$ (16, Eq. 4.86b) la sommation est faite sur l'ensemble de la

TABLEAU VI

FRÉQUENCES VIBRATIONNELLES CALCULÉES POUR L'ALUMINE β NON STOECHIOMÉTRIQUE À L'ARGENT, REGION 0-250 cm^{-1}

	Exp. ^a	Conf. 1 ^b	Conf. 6 ^c
Cations			
T_x, T_y	36 (ir)	25	$\left\{ \begin{array}{l} 34 \\ 38 \\ 49 \end{array} \right.$
T_z	69 (ir)	27	$\left\{ \begin{array}{l} 49 \\ 63 \\ 64 \end{array} \right.$
O(5) + O _i	in	95	$\left\{ \begin{array}{l} 61 \\ 76 \end{array} \right.$
		109	88
T_x, T_y		215	$\left\{ \begin{array}{l} 161 \\ 178 \\ 202 \end{array} \right.$
		227	$\left\{ \begin{array}{l} 217 \\ 224 \\ 266 \end{array} \right.$
Blocs spinelles			
Cisaillement	in	50	$\left\{ \begin{array}{l} 53 \\ 56 \end{array} \right.$
	*107,114 (R)	104	$\left\{ \begin{array}{l} 89 \\ 104 \end{array} \right.$
	*118 (R)	124	$\left\{ \begin{array}{l} 113 \\ 128 \end{array} \right.$
Compression	in	102	113
	in	194	167
	*255 (R)	241	256

^a Fréquences reportées dans la référence (25), sauf * reportées dans la référence (26).

^b Configuration définie dans le Tableau I, sans liaison Ag⁺-O(5).

^c Configuration définie dans le Tableau I, avec liaison Ag⁺-O(5).

TABLEAU VII
FRÉQUENCES CALCULÉES DES VIBRATIONS PLANES
(T_x, T_y) DE L'OXYGÈNE INTERSTITIEL DANS L'ALUMINE
 β NON STOICHIOMÉTRIQUE

Cations	Conf. 3		Conf. 4		Conf. 6	
	T_x	T_y	T_x	T_y	T_x	T_y
Na ⁺	223 ^a	156	224	159		
K ⁺	225	157	227	158		
Tl ⁺	225	157	227	167		
Ag ⁺					224	161

^a Les valeurs sont exprimées en cm⁻¹.

zone de Brillouin et sur tous les modes. Dans ce travail, seuls les modes en centre de zone ($\mathbf{q} = 0$) ont été envisagés, ce qui revient à négliger la dispersion. Les vecteurs de polarisation des modes normaux j introduits par Willis et Pryor (16, Eq. 4.86b) peuvent être exprimés en terme de déplacements cartésiens (LX) suivant la relation

$$\mathbf{e}(k/j) = (m(k))^{1/2} \mathbf{LX}(k/j) \quad (1)$$

où $m(k)$ est la masse de l'atome k . Ces vecteurs \mathbf{e} entrent dans l'expression des déplacements vibrationnels u_k (voir Eq. 5).

En introduisant la relation (1) dans l'équation (4.86b) de la référence (16), l'expression de $B(k)$ pour la maille primitive devient

$$B(k) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{h}{8\pi^2\nu_j} \coth\left(\frac{h\nu_j}{2k_B T}\right) \mathbf{LX}(k/j)\mathbf{LX}(k/j)^T \quad (2)$$

où N représente le nombre d'atome dans la maille. En fait, cette sommation doit être limitée aux $3N - 3$ modes optiques, car en centre de zone les fréquences acoustiques sont nulles. Tout comme Cruickshank *et al.* dans le cas des cristaux moléculaires (17, 18), la contribution des branches acoustiques peut être calculée à partir du modèle de Debye (16, Eq. 4.108).

A la différence de Cruickshank *et al.*, au

lieu d'utiliser une fréquence phénoménologique pour représenter les modes optiques, nous avons considéré l'ensemble des $3N - 3$ modes optiques du composé comme nous l'avons vu ci-dessus; ces modes sont supposés non dispersifs, du fait du nombre important de fréquences (~ 150 modes) dans la région $100-1000$ cm⁻¹ (cf. les courbes de dispersion dans les composés inorganiques ayant un paramètre de maille élevé (19)).

Le modèle de Debye tient compte de $3N$ degrés de libertés de vibration. Dans la mesure où nous ne décrivons que les modes acoustiques à partir de ce modèle, il convient de rapporter la contribution de Debye dans $B(k)$ à 3 degrés de liberté d'où l'expression finale de la matrice $B(k)$:

$$B(k) = \frac{3}{3N} \left[\frac{3h^2 T}{4\pi^2 m(k) k_B \theta_D^2} \left(\frac{1}{4} \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + \phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right) \right] + \sum_{j=1}^{3N-3} \frac{h}{8\pi^2 \nu_j} \coth\left(\frac{h\nu_j}{2k_B T}\right) \mathbf{LX}(k/j)\mathbf{LX}(k/j)^T. \quad (3a)$$

On reconnaît dans le premier terme entre crochets (qu'on notera B_A) la contribution acoustique de la théorie de Debye, le second terme (noté B_O) représentant la contribution des $3N - 3$ modes optiques.

θ_D représente la température de Debye, $\phi(\theta_D/T)$ est la fonction de Debye (16, Eq. 4.109), et $m(k)$ la masse de l'atome k . La température T est celle à laquelle est calculée la matrice des amplitudes quadratiques moyennes.

Nous préférons cette répartition des contributions acoustique et optique à celle de l'équation (3b) proposée par Cruickshank *et al.* dans laquelle les termes acoustique et optique semblent avoir le même poids:

$$B(k) = \frac{1}{2} B_A + \frac{1}{2} B_O. \quad (3b)$$

2. Resultats

Le calcul des déplacements quadratiques moyens présenté dans ce travail est

TABLEAU VIII
 DÉPLACEMENTS QUADRATIQUES MOYENS DANS Na⁺ β-Al₂O₃ À 300 K

	Non stoechiométrique				Stoechiométrique			
	u_{iso}	u_{xx}	u_{yy}	u_{zz}	u_{iso}	u_{xx}	u_{yy}	u_{zz}
Al(1), Al(2), Al(3), Al(4)								
Expérimentaux								
Réf. (3)	54	59	57	47	—	—	—	—
Réf. (5)	54	53	53	57	—	—	—	—
Calculés								
(a)	47	58	51	28	50	62	62	27
(b)	47	53	51	36	55	60	60	46
Al _f —Calculés								
(a)	48	70	46	29	—	—	—	—
(b)	47	59	47	35	—	—	—	—
O(1), O(2), O(3), O(4)								
Expérimentaux								
Réf. (3)	104	107	103	103	—	—	—	—
Réf. (5)	56	55	55	58	—	—	—	—
Calculés								
(a)	60	75	59	46	59	69	69	38
(b)	69	76	70	62	80	84	84	76
O(5)								
Expérimentaux								
Réf. (3)	507	725	725	72	—	—	—	—
Réf. (5)	452	648	648	59	—	—	—	—
Calculés								
(a)	77	97	108	27	69	91	91	25
(b)	79	88	96	52	86	95	95	68
O _i —Calculés								
(a)	83	99	118	33	—	—	—	—
(b)	82	91	100	55	—	—	—	—
Na(BR)								
Expérimentaux								
Réf. (3)	617	680	710	460	—	—	—	—
Réf. (5)	630	790	790	310	—	—	—	—
Calculés								
(a)	691	872	990	210	733	995	995	210
(b)	375	464	523	139	403	532	532	144
Na(m.O)								
Expérimentaux								
Réf. (3)	1413	990	3050	200	—	—	—	—
Réf. (5)	781	1016	1016	310	—	—	—	—
Calculés								
(a)	806	996	1199	222	—	—	—	—
(b)	428	525	627	133	—	—	—	—

Les d.q.m. pour chaque atome ont été calculés en faisant $\theta_D = 586$ K dans les équations (3a) et (3b). Les valeurs reportées sont les moyennes des d.q.m. individuels.

Les d.q.m. isotropes reportés sont obtenus en faisant: $u_{iso} = \frac{1}{3}(u_{xx} + u_{yy} + u_{zz})$.

Les d.q.m. sont exprimés en 10^4 \AA^2 . (a) Calculs utilisant l'équation (3a). (b) Calculs utilisant l'équation (3b).

Al_f et O_i sont les atomes appartenant au défaut de Frenkel (Fig. 1b).

restreint à l'alumine au sodium. La configuration du composé non stoechiométrique correspond au type 1 du Tableau I. La température de Debye utilisée pour le calcul est celle reportée par McWhan *et al.* ($\theta_D \sim 590$ K) (21). A température ambiante, les "d.q.m. acoustiques" sont de $48 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$, $80 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$, et $56 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ respectivement pour les atomes d'aluminium, d'oxygène, et l'ion sodium. Les valeurs de la fonction de Debye $\phi(\theta_D/T)$ introduites dans l'équation (3) sont celles reportées par Krivoglaz (22).

Le Tableau VIII représente les d.q.m. atomiques de l'alumine au sodium. Les d.q.m. des différents types d'aluminium en position régulière sont très voisines tant sur le plan expérimental que sur le plan du calcul et on ne reporte que la valeur moyenne des composantes des d.q.m. relative à l'ensemble des atomes d'aluminium. La même démarche a été adoptée pour les oxygènes en position régulière. Le terme isotrope (U_{iso}) constitue une moyenne des valeurs u_{xx} , u_{yy} , et u_{zz} . Il faut cependant noter que le terme acoustique B_A (Eqs. (3a) et (3b)) possède un caractère isotrope intrinsèque et que la légère anisotropie observée dans nos résultats est introduite par les modes optiques.

Les d.q.m. obtenus en utilisant l'équation (3a) ou l'équation (3b) sont très voisins pour les atomes constituant le réseau d'accueil. On remarque cependant un léger écart entre les composantes u_{zz} de la matrice $B(k)$ calculés suivant les deux méthodes. Par contre, en ce qui concerne le cation sodium, on note une forte différence entre les résultats obtenus pour chacune des deux méthodes. Le meilleur accord est rencontré pour le modèle I (Eq. (3a)) malgré des composantes u_{zz} sous-estimées dans la majeure partie des cas.

Les d.q.m. du composé stoechiométrique ne diffèrent pas de façon significative de ceux de l'alumine β non stoechiométrique, comme cela était prévisible au vu des

diagrammes de perturbation (Fig. 6). Les déplacements calculés sont en bon accord avec les valeurs déduites des expériences de diffraction X (3, 5). Les résultats obtenus pour les atomes d'aluminium constituant le défaut de Frenkel montrent qu'ils possèdent des déplacements comparables à ceux de leurs sites réguliers. Cependant, on remarque des divergences entre les valeurs calculées et celles reportées par les études de diffraction, notamment pour les ions sodium et l'oxygène de pont. Pour ce dernier, les d.q.m. calculés impliquant les mouvements dans le plan maille sont inférieurs d'un facteur 6 à ceux reportés dans les références (3, 5). Ces atomes minoritaires dans la maille ($\sim 6\%$ des oxygènes de la structure) et ayant de faibles facteurs de forme, les valeurs élevées des d.q.m. issues des expériences de rayons X pourraient être attribuées à des imprécisions dans l'affinement. Il est néanmoins plus vraisemblable que ce désaccord reflète un désordre statique dans le matériau. Une étude de diffraction de neutrons à basse température (23) de l'alumine stoechiométrique à l'argent a montré que le d.q.m. de l'oxygène(5) est environ 4 fois supérieur à celui des autres atomes d'oxygène dès 4 K. Les modes de réseau n'étant que peu sensibles à la substitution du cation, on peut postuler que le déplacement de l'oxygène de pont sera du même ordre de grandeur dans le composé au sodium. A très basse température, la divergence observée entre la valeur calculée et celle issue de la diffraction de neutrons est caractéristique d'un désordre statique. La différence entre ces deux valeurs représente une estimation de l'écart maximum de l'atome par rapport à son site idéal. Le d.q.m. mesuré à 4 K (23) est de $250 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$, celui calculé à la même température étant de $26 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$, l'écart maximum de l'oxygène de pont par rapport à sa position régulière est égal à 0.05 \AA (en écrivant qu'il est donné par $\frac{1}{2}(\sqrt{\text{d.q.m. observé}} - \sqrt{\text{d.q.m. calculé}})$). Si

l'on effectue ce même calcul à 300 K pour l'alumine non stoechiométrique, la valeur obtenue reste du même ordre de grandeur ($\sim 0.1 \text{ \AA}$).

En outre, il est intéressant de noter que bien que les d.q.m. des atomes d'oxygène de pont O(5) et du défaut de Frenkel O_i soient du même ordre de grandeur que ceux des autres oxygènes, ces deux types d'atomes ne sont impliqués que dans un nombre restreint de modes normaux. On observe des mouvements localisés des oxygènes O(5) et O_i qui sont en accord avec les expériences de diffusion Raman et de neutrons (7). Ces modes à 155 et 223 cm^{-1} représentent des vibrations de forte amplitude dans lesquelles les atomes O_i et O(5) sont essentiellement impliqués (Fig. 5) et correspondent en effet aux bandes les plus fortes dans les spectres inélastiques de neutrons. Les d.q.m. des atomes d'oxygène appartenant aux blocs spinelles sont calculés par une sommation sur les différents modes de basse fréquence ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) qui constituent des mouvements "diffus" de faible amplitude de l'ensemble des oxygènes. Le nombre important de ces vibrations induit donc un d.q.m. estimé du même ordre de grandeur de ceux des oxygènes du plan de conduction.

Les d.q.m. calculés pour les ions sodium sont également inférieurs aux valeurs obtenues par les études de rayons X. En particulier, le terme $\langle u_{yy}^2 \rangle$ calculé pour le m.O est beaucoup plus faible (Tableau VIII) que ceux reportés dans les références (3, 5). Cette divergence doit également être due au désordre statique associé à la multi-occupation des plans mailles.

V. Simulation des spectres infra-rouge

1. Méthode de calcul

Les modes normaux de l'alumine β non-stoechiométrique peuvent être exprimés comme une combinaison linéaire de ceux

du composé stoechiométrique (méthode de projection Réf. (10)). Pour l'alumine stoechiométrique, l'activité infra-rouge de chaque mode peut être caractérisée par un coefficient arbitraire I^s relatif au "poids expérimental" (intensité) de la bande associée à ce mode normal. L'intensité relative de la bande du composé non stoechiométrique est estimée en multipliant ces coefficients par la contribution des modes correspondants intervenant dans la combinaison définissant le mode normal (cf. Réf. (10)). Cependant, cette méthode suppose que les termes non diagonaux a_i de la combinaison linéaire sont négligeables, en d'autres termes que le couplage des modes est faible, ce qui n'est pas totalement vrai pour tous les modes. Pour cette raison nous préférons à cette méthode celle qui consiste à estimer les intensités infra-rouge à partir des déplacements cartésiens. En affectant une charge ajustable à chaque atome, il est possible de calculer la variation du moment dipolaire associée au déplacement de ces charges pour chaque mode de vibration. En réalité un tel modèle néglige les déformations des nuages électroniques lors des vibrations; les contributions correspondantes au moment dipolaire pourraient partiellement être prises en compte dans un modèle d'ions polarisables (8), incluant des centres polarisables fictifs susceptibles de représenter les liaisons. Toutefois, dans certains cristaux ionocovalents tel que $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, les termes de polarisation sont petits devant les termes coulombiens. Des calculs de potentiel récents (27) sur Na^+ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ l'ont bien démontré. Dans cette approximation l'intensité infra-rouge d'un mode normal j peut être exprimé en fonction du dipole total. La contribution au dipole total dans la direction i du j ème mode normal peut s'exprimer par

$$D(i/j) = \sum_{k=1}^{3N} Z_k u_i^p(k/j) \quad (4)$$

où Z_k est la charge formelle de l'atome k et $u_i(k/j)$ l'amplitude moyenne de vibration de l'atome k dans la direction i dans le mode j .

L'amplitude moyenne de vibration dans la direction i (à $\mathbf{q} = 0$) est donnée dans l'équation (5) (cf. Réf. (16)). Dans cette équation $e_i(k/j)$ est la composante i du déplacement de l'atome k dans le mode j , pondéré par la racine carrée de la masse de l'atome k . E_j est l'énergie vibrationnelle du mode j (moyenne thermique des différents niveaux).

$$u_i^2(k/j) = (m(k))^{-1/2} \left[\frac{E_j}{\omega_j^2} \right]^{1/2} e_i(k/j). \quad (5)$$

Par conséquent en première approximation, l'intensité infra-rouge relative est proportionnelle au carré du dipole total:

$$I(j) = \sum_{i=1}^3 (D(i/j))^2. \quad (6)$$

2. Résultats

Les valeurs absolues des déplacements atomiques déduites du calcul des modes normaux ont permis de simuler les spectres infra-rouge de l'alumine β stoechiométrique et non stoechiométrique au sodium pour des configurations des plans de conduction de type 1 (stoechiométrique) et de type 2 (non stoechiométrique). Le jeu de

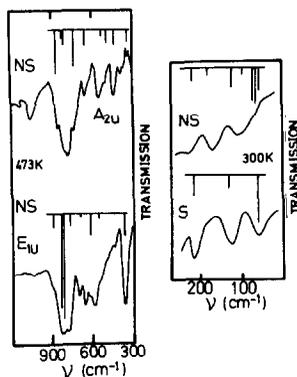


FIG. 7. Spectres infra-rouge expérimentaux et calculés de l'alumina β au sodium stoechiométrique et non stoechiométrique.

TABLEAU IX
CONSTANTES DE FORCE MOYENNES ET CHARGES PONCTUELLES ATOMIQUES DE L'ALUMINE β NON STOECHIOMÉTRIQUE AU SODIUM

Atome	Constante de force moyenne ^a	Charge ponctuelle
Al(1)	1.12	2.99
Al(2)	1.88	2.67
Al(3)	2.46	2.44
Al(4)	1.72	2.74
O(1)	1.32	-1.96
O(2)	1.55	-1.88
O(3)	1.67	-1.84
O(4)	1.82	-1.78
O(5)	2.8	-1.38
Na	0.05	0.83

^a La constante de force moyenne représente la moyenne des constantes de force d'élongation aboutissant à l'atome considéré. La constante de force est exprimée en m dyn/Å.

charges formelles a été obtenu en ajustant les intensités calculées aux valeurs expérimentales (dans la région 50–250 cm^{-1}) reportées par Colombari *et al.* (15) pour l'alumine stoechiométrique au sodium. On note (Fig. 7) que l'intensité relative de la bande à 60 cm^{-1} est surestimée par rapport à celle des deux autres bandes, mais il n'a pas été possible d'obtenir une meilleure adéquation entre les résultats expérimentaux et calculés pour des valeurs raisonnables des charges atomiques. Le spectre du composé nonstoechiométrique a été calculé en transférant à l'alumine nonstoechiométrique les charges utilisées pour l'alumine stoechiométriques (Tableau IX). Les premiers résultats obtenus montrent un accord assez satisfaisant avec les spectres expérimentaux (Fig. 7) plus particulièrement dans le domaine 300–900 cm^{-1} . Dans la région de basse fréquence par contre, les modifications spectrales observées ne sont pas correctement reproduites par le calcul. On note en particulier, dans le spectre calculé un massif intense aux environs de 60 cm^{-1}

(correspondants au mode de cisaillement des blocs spinelles et aux vibrations dans le plan du cation) qui ne reproduit pas la bande expérimentale vers 90 cm^{-1} . Les valeurs absolues des charges formelles portées par les différents atomes diminuent lorsque la force des liaisons augmente (Tableau IX). On remarque en particulier que la différence $\delta = Z_{\text{Al}} - Z_{\text{O}}$ entre les charges formelles des atomes impliqués dans une liaison rend compte du caractère covalent de la liaison. Par exemple $\delta(\text{Al}(3)\text{-O}(5))$ caractéristique de la liaison la plus forte de la structure est la plus faible, alors que $\delta(\text{Al}(1)\text{-O}(1))$ associé à la liaison la plus faible est le plus élevée. En outre les valeurs des charges formelles du l'aluminium (2) et de l'ion sodium obtenues à l'issue du calcul des intensités infra-rouge sont en bon accord avec celles reportées par Wang (28). Cependant, quelques divergences sont observées entre les spectres simulés et expérimentaux dans la région des basses fréquences. On pourrait sans doute améliorer l'accord expérience-calcul en exprimant la charge formelle non pas par une sphère (Z scalaire) mais par un tenseur diagonal à deux composantes Z_{\perp} (suivant l'axe \mathbf{c}) et Z_{\parallel} (suivant les axes \mathbf{a} et \mathbf{b}). Cette approche a déjà été introduite par Person et Newton (29).

VI. Conclusion

Les résultats du calcul des modes normaux des différentes alumines non stoechiométriques, pour diverses configurations des plans de conduction sont en bon accord avec les données expérimentales. Les modifications spectrales observées (notamment l'élargissement des bandes Raman) peuvent être expliquées par les levées de dégénérescence et d'inactivité des modes de vibration dues à la perte de la symétrie locale induite par la présence du défaut de Frenkel.

L'introduction d'une interaction entre l'ion oxygène interstitiel et les cations conducteurs ne permet pas de simuler correctement les modes de vibration du cation. Il semble donc que les corrélations observées entre les ions conducteurs d'un même plan ne soient pas dues à ce type d'interaction, mais plutôt à un couplage mécanique à travers les liaisons $M^+\text{-O}$. Par ailleurs les calculs ne mettent pas en évidence d'interaction entre cations à travers les blocs spinelles. Les ions conducteurs situés dans deux plans mailles différents vibrent indépendamment, en particulier dans les modes x, y . On note une augmentation du couplage cations-blocs spinelles avec l'accroissement du poids et de la taille des clusters d'ions conducteurs. C'est notamment le cas pour l'ion Tl^+ dans une multioccupation du type 4 (Tableau I), où l'on observe un fort couplage entre les mouvements hors du plan du cation et le cisaillement des blocs spinelles.

Les fréquences de vibration T_{xy} de l'oxygène interstitiel calculées à 223 et 155 cm^{-1} sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de diffusion Raman et neutrons, ce qui indique que l'oxygène de compensation est fortement lié aux blocs spinelles. On a pu mettre en évidence une légère corrélation entre les deux ions oxygènes $\text{O}(5)$ et O_i du plan maille, surtout sensible dans les mouvements T_{xy} .

La dynamique des blocs spinelles n'est que peu affectée par la multioccupation des plans de conduction ou par la nature de l'ion conducteur. Les perturbations les plus notables sont rencontrées dans les régions spectrales liées aux mouvements de l'oxygène interstitiel.

Le calcul des déplacements quadratiques moyens des atomes du composé au sodium en utilisant les déplacements cartésiens issus du calcul des modes normaux a permis de mettre en évidence un désordre statique des oxygènes de pont ($\text{O}(5)$) et des cations conducteurs. Le déplacement maxi-

mal par rapport à la position idéale de l'oxygène(5) a été estimé à $\sim 0.1 \text{ \AA}$.

Remerciement

Ce travail a bénéficié d'un contrat OTAN N° RG 259.80.

Bibliographie

1. S. CALIFANO, V. SCETTINO, ET N. NETO, "Lattice Dynamics of Molecular Crystals," Springer-Verlag, Berlin/New York (1981).
2. S. CALIFANO ET R. PICK, *J. Chim. Phys.* **82**(2/3), 87 (1985).
3. J. P. BOILOT, PH. COLOMBAN, R. COLLONGUES, G. COLLIN, ET R. COMES, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 785 (1979).
4. W. L. ROTH, F. REIDENGER, ET S. LAPLACA, "Superionic Conductors," p. 223, Plenum, New York (1976).
5. C. R. PETERS, M. BETTMAN, J. W. MOORE, ET M. D. GLICK, *Acta Crystallogr. B* **27**, 1826 (1971).
6. G. LUCAZEAU, J. R. GAVARRI, ET A. J. DIANOUX, *Solid State Ionics* **18**, 603 (1986).
7. G. LUCAZEAU, J. R. GAVARRI, ET A. J. DIANOUX, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 57 (1987).
8. D. G. MAHAN, J. B. BATES, D. DOHY, ET G. LUCAZEAU, travaux non publiés.
9. G. COLLIN, R. COMES, J. P. BOILOT, ET PH. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **1**, 59 (1980).
10. D. DOHY, G. LUCAZEAU, ET D. BOUGEARD, *Solid State Ionics* **9/10**, 199 (1983).
11. D. DOHY, G. LUCAZEAU, ET D. BOUGEARD, *Solid State Ionics* **11**, 1 (1983).
12. J. P. BOILOT, PH. COLOMBAN, G. COLLIN, ET R. COMES, *Solid State Ionics* **1**, 69 (1980).
13. G. LUCAZEAU, *Solid State Ionics* **8**, 1 (1983).
14. T. SHIMANOUCI, "Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules," Tokyo University, Tokyo (1968).
15. PH. COLOMBAN ET G. LUCAZEAU, *J. Chem. Phys.* **72**, 1213 (1980).
16. B. T. M. WILLIS ET A. W. PRYOR, "Thermal Vibrations in Crystallography," Cambridge University Press, New York (1975).
17. D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Crystallogr.* **9**, 1005 (1956).
18. L. N. BECKA ET D. W. J. CRUICKSHANK, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **273**, 455 (1963).
19. K. PRASIDES ET P. DAY, *Inorg. Chem.* **24**, 3035 (1985).
20. D. B. MCWHAN, S. M. SHAPIRO, J. P. REMEIKA, ET G. SHIRANE, *J. Phys. C* **8**, L487 (1975).
21. D. B. MCWHAN, C. M. VARMA, F. L. S. HSU, ET J. P. REMEIKA, *Phys. Rev. B* **15**(2), 553 (1977).
22. M. A. KRIVOGLAZ, "Théorie de la diffusion des rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels," Masson, Paris (1969).
23. J. M. NEWSAN ET B. C. TOFIELD, *J. Phys. C* **14**, 1545 (1981).
24. A. S. BARKER, J. A. DITZENBERGER, ET J. P. REMEIKA, *Phys. Rev. B* **14**, 386 (1976).
25. PH. COLOMBAN, R. MERCIER, ET G. LUCAZEAU, *J. Chem. Phys.* **75**, 1388 (1981).
26. C. H. HAO, L. L. CHASE, ET G. D. MAHAN, *Phys. Rev. B* **13**(10), 4306 (1976).
27. J. F. BOCQUET ET G. LUCAZEAU, *Solid State Ionics* **24**, 235 (1987).
28. J. C. WANG, *J. Chem. Phys.* **73**(11), 5786 (1980).
29. W. B. PERSON ET J. H. NEWTON, *J. Chem. Phys.* **61**, 1040 (1974).