

Ferroélectriques et antiferroélectriques non colinéaires

Autor(en): **Bertaut, E.F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113913>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

шению рассеивания носителей электричества (т. е. $r_{\parallel}$ и $r_{\perp}$ имеют отрицательные знаки), то в области $\Theta_K < T < \Theta_f$ парапроцесс антиферромагнитного типа приводит к увеличению рассеивания указанных носителей, т. е. $r_{\parallel}$ и $r_{\perp}$ приобретают положительные знаки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. П. Белов, С. А. Никитин, Phys. Stat. Solidi 12, 1 (1965).
- [2] К. Б. Власов, Изв. АН СССР (сер. физ.) 19, 481 (1955).
- [3] В. И. Николаев, И. А. Дубовцев, Г. Г. Угодников, С. С. Якимов, Изв. АН СССР (сер. физ.) 30, 949 (1966).
- [4] Н. С. Акулов, Л. В. Киренский, Phys. 3, 31 (1940).
- [5] К. П. Белов, А. Н. Горяга, Линь-Чжан-да ЖЭТФ 40, 752 (1961).

Ferroélectriques et antiferroélectriques non colinéaires

par **E. F. Bertaut**

CEN-G, B.P. 269 et CNRS, B.P. 319, Grenoble

(26. IV. 68)

Résumé. La théorie des groupes montre que des modes non colinéaires ferro-antiferro-électriques peuvent être associés sur un même site atomique et que l'expression de l'énergie dipolaire peut contenir des termes invariants linéaires dans la polarisation. On établit un critère de moments non colinéaires en présence de forces purement dipolaires.

Abstract. Group theory shows that non colinear ferro-antiferro-electric modes can be associated on the same atomic site and that the dipolar energy may contain invariant terms which are linear in the polarisation. A criterion for the existence of non colinear moments is established when the acting forces are purely dipolar.

Introduction

Des structures magnétiques non colinéaires sont bien connues et les méthodes d'analyse que nous avons décrites ailleurs [1] peuvent être transposées avec peu de modifications pour les ferro- et antiferro-électriques. La théorie que nous présentons n'a pas ou peu de rapports avec celle de LANDAU [2]. Nous ne cherchons pas de critère pour qu'une transition soit du premier ou second ordre, nous ne cherchons pas non plus à paramétriser de telles transitions en fonction de la pression et (ou) de la température. Notre théorie n'est donc pas thermodynamique, mais purement géométrique. Nous nous plaçons dès le début dans le cadre d'une symétrie donnée, à savoir celle du groupe G observé aux rayons- X et nous analysons tous les couplages compatibles avec cette symétrie¹). Pour cela nous construisons une expression de

¹) LANDAU partant du groupe paraélectrique G_0 cherche les groupes G ferro- (ou antiferro-) électriques possibles dans une transition du second ordre.

l'énergie qui soit invariante dans a) les opérations de symétrie de G , b) le renversement de *tous* les moments. Cette dernière hypothèse oblige l'expression d'énergie à être pair, c'est-à-dire d'ordre deux, quatre ou six dans les moments.

Pour tenir notre exposé aussi simple que possible, nous commençons par construire une expression d'énergie d'ordre deux dans les moments sans nous soucier par ailleurs de la nature des forces agissantes. Nous examinons ensuite le cas spécial des forces dipolaires et nous précisons les critères sous lesquels elles font apparaître des couplages non colinéaires. Nous considérons brièvement le cas de couplages d'ordre supérieur à deux.

La théorie est illustrée par la considération du groupe $Pna-C_{2v}^9$. $GaFeO_3$ [3] et $\beta\text{-FeNaO}_2$ [4] en sont des représentants. Nous inférons l'existence d'une «ferroélectricité et magnétoélectricité²⁾ spontanées et induites» dans $\beta\text{-FeNaO}_2$.

Expression de l'énergie-théorie générale

Nous supposons d'abord³⁾ que tout site atomique j est porteur d'un moment $\mathbf{m}_j$. L'énergie est de la forme

$$W = \sum a_{kl} m_k m_l + W_4 + W_6 + \dots \quad (1)$$

Ici la sommation est sur tous les moments du cristal; k remplace le double indice j, α où $\alpha = x, y, z$ désigne les composantes de $\mathbf{m}_j$ selon les axes. W_4 et W_6 correspondent aux termes d'ordre 4 et 6. Au lieu d'examiner l'invariance de W terme par terme, il est plus avantageux d'exprimer l'énergie en fonction des «vecteurs de base de représentations irréductibles» $\psi_{st}^{(v)}$. Ceux-ci, combinaisons linéaires des moments, s'obtiennent en utilisant les lois de transformation connues des vecteurs *polaires* $\mathbf{m}_j$ et ont toujours une signification physique simple.

Soit T une transformation agissant sur la composante α ($\alpha = x, y, z$) du moment $\mathbf{m}_j$.

$$T m_k = \sum_{k'} D_{k'k}(T) m_{k'}. \quad (2)$$

Si n est l'ordre du site j (= nombre de points équivalents), k variera de 1 à $3n$ et l'ensemble des $3n$ équations (2) définit une matrice $D(T)$. L'ensemble des matrices $D(T)$ fournit une représentation Γ du groupe cristallographique G . T est de dimension $3n$ et réductible. Les relations bien connues d'orthogonalités entre caractères permettent de savoir immédiatement combien de fois a_v , une représentation irréductible $\Gamma^{(v)}$ du groupe G est contenue dans Γ .

$$a_v = \frac{1}{g} \sum_T \chi^*(T) \chi^{(v)}(T). \quad (3)$$

La méthode la plus élégante pour déterminer les vecteurs de base de représentations irréductibles est celle des opérateurs de projection [5] (4)

$$\psi_{st}^{(v)} = \sum_T D_{st}^{(v)}(T)^* T \psi. \quad (4)$$

²⁾ Effet prévu et actuellement étudié au laboratoire par M. J. MERCIER.

³⁾ Nous reviendrons plus tard sur les conditions imposées par l'invariance.

Le vecteur $\psi_{st}^{(v)}$ de la relation (4) se transforme en effet selon la représentation irréductible $\Gamma^{(v)}$. Ici $D_{ij}^{(v)}(T)$ est un élément $i j$ de la matrice $D^{(v)}(T)$ représentative de l'élément T dans $\Gamma^{(v)}$ de dimension n_v . La sommation dans (3) et (4) est sur les g éléments du groupe G . ψ est une fonction quelconque dont on connaît les lois de transformation sous T . Nous allons prendre pour ψ la «fonction» $m_{1\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$). Dans (4) t est fixe; les $\psi_{st}^{(v)}$ ($s = 1, \dots, n_v$) sont des partenaires équivalents, sous-tendant un espace invariant à n_v dimension.

L'énergie peut alors s'écrire

$$W = \sum A_{st, \alpha \beta}^{(v)} \psi_{st, \alpha}^{(v)} \psi_{st, \beta}^{(v)*} + \dots \quad (\alpha, \beta = x, y, z). \quad (5)$$

Le cas le plus simple est évidemment $n_v = 1$. Dans ce cas chaque vecteur de base $\psi_{\alpha}^{(v)}$ (6)

$$\psi_{\alpha}^{(v)} = \sum_T \chi^{(v)}(T)^* T \psi_{\alpha} \quad (6)$$

se transforme en lui-même (à un facteur près de module un).

Exemple

Il est temps de donner un exemple simple, choisi dans le groupe non centrosymétrique $Pna 2_1 - C_{2v}^9$. Des exemples typiques sont $GaFeO_3$ [3] et $NaFeO_2 - \beta$ [4]. Il y a une position générale d'ordre quatre (cf. [6]).

$$\begin{aligned} 4a) \quad x, y, z \quad (1); \quad -x, -y, \frac{1}{2} + z \quad (2); \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z \quad (3); \\ \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z \quad (4) \end{aligned} \quad (7)$$

Nous numérotions les moments m_j dans l'ordre indiqué ci-dessus, n est un plan de glissement⁴⁾ perpendiculaire à $0x$ en $1/4 yz$. a est un plan de glissement⁵⁾ perpendiculaire à $0y$ en $x 1/4 z$. 2_1 est un axe hélicoïdal⁶⁾ en $00z$.

Matrices de substitution – Les quatre opérateurs e (identité), n , a et 2_{1z} forment un groupe abélien, isomorphe du groupe V ($V =$ vier) de Klein et que l'on rencontre dans tous les problèmes de quatre points non cycliques. Le tableau 1 résume les quatre représentations à une dimension $\Gamma^{(v)}$ de V .

L'opérateur n fait passer le point 1 en 3, 2 en 4, 3 en 1 et 4 en 2. Cette substitution peut-être représentée par la matrice α (8). De même l'opération a , réalisant la substitution $1 \rightleftharpoons 4$; $2 \rightleftharpoons 3$ est représentée par la matrice β . Enfin la substitution produit, réalisée par 2_{1z} ($1 \rightleftharpoons 2$, $3 \rightleftharpoons 4$) est représentée par la matrice $\gamma = \alpha \beta$ (8).

$$\alpha = \begin{bmatrix} . & . & 1 & . \\ . & . & . & 1 \\ 1 & . & . & . \\ . & 1 & . & . \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} . & . & . & 1 \\ . & . & 1 & . \\ . & 1 & . & . \\ 1 & . & . & . \end{bmatrix}; \quad \gamma = \begin{bmatrix} . & 1 & . & . \\ 1 & . & . & . \\ . & . & . & 1 \\ . & . & 1 & . \end{bmatrix}. \quad (8)$$

⁴⁾ Réflexion suivie d'une translation $0 \ 1/2 \ 1/2$.

⁵⁾ Réflexion suivie d'une translation $1/2 \ 0 \ 0$.

⁶⁾ Rotation de 180° suivie d'une translation $0 \ 0 \ 1/2$.

Si nous complétons par la matrice unité e d'ordre quatre, nous voyons que les traces sont $\chi(e) = 4$; $\chi(\alpha) = \chi(\beta) = \chi(\gamma) = 0$.

Les quatre matrices forment donc une représentation régulière Γ_r laquelle contient une fois chacune des quatre représentations irréductibles $\Gamma^{(v)}$ du tableau 1.

Tableau I
Représentations et vecteurs de base dans Pna $2_1 - C_{2v}^9$

	e	2_1	n	a	x	y	z
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1	A	G	F
$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1	-1	G	A	C
$\Gamma^{(3)}$	1	-1	1	-1	C	F	G
$\Gamma^{(4)}$	1	-1	-1	1	F	C	A

4a) x, y, z (1); $-x, -y, 1/2+z$ (2); $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$ (3); $1/2+x, 1/2-y, z$ (4)

Matrices $D(T)$ – Plaçons maintenant dans les points 1 à 4 (7) des vecteurs polaires $\mathbf{m}_j$ ($j = 1, \dots, 4$) tous de même longueur. On établit facilement leurs lois de transformation. On a ainsi pour les composantes parallèles à l'axe hélicoïdal

$$2_1 m_{1z} = m_{2z}; 2_1 m_{2z} = m_{1z}; 2_1 m_{3z} = m_{4z}; 2_1 m_{4z} = m_{3z}. \quad (9)$$

Pour les composantes perpendiculaires m_{jx} et m_{jy} on a les mêmes équations (9) mais avec un changement de signe du second membre. Dans l'espace à 12 dimensions des $m_k = m_{j,\alpha}$ ($j = 1, \dots, 4$; $\alpha = x, y, z$) les opérateurs $2_1, n$ et a sont donc représentés par des matrices de dimension 12, notées $(2_1), (n)$ et (a) et formées uniquement avec les matrices de substitution (8)

$$(n) = \begin{bmatrix} x & y & z \\ -\alpha & . & . \\ . & \alpha & . \\ . & . & \alpha \end{bmatrix}; \quad (a) = \begin{bmatrix} x & y & z \\ \beta & . & . \\ . & -\beta & . \\ . & . & \beta \end{bmatrix}; \quad (2_1) = \begin{bmatrix} x & y & z \\ -\gamma & . & . \\ . & -\gamma & . \\ . & . & \gamma \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Ces matrices $D(T)$, complétées par une matrice identité e d'ordre 12 forment une représentation Γ d'ordre $12 = 3n$ du groupe V . On voit sur l'exemple précis une première décomposition de Γ selon les trois sous-espaces x, y , et z

$$\Gamma = \Gamma_{rx} \oplus \Gamma_{ry} \oplus \Gamma_{rz}. \quad (11)$$

Vecteurs de base – Construisons à titre d'exercice un vecteur de base $\psi_x^{(1)}$, combinaison linéaire des m_{jx} , se transformant selon la représentation «identité» $\Gamma^{(1)}$ ($\chi(T) = 1$ pour tout T). On a par ailleurs

$$e m_{1x} = m_{1x}; n m_{1x} = -m_{3x}; a m_{1x} = m_{4x}; 2_1 m_{1x} = -m_{2x}. \quad (12)$$

L'application de l'opérateur de projection (4) (6) avec $\psi_\alpha = m_{1x}$ nous fournit immédiatement

$$\psi_x^{(1)} = (m_1 - m_2 - m_3 + m_4)_x = A_x. \quad (13a)$$

On trouve de même

$$\psi_y^{(1)} = (m_1 - m_2 + m_3 - m_4)_y = G_y \quad (13b)$$

$$\psi_z^{(1)} = (m_1 + m_2 + m_3 + m_4)_z = F_z. \quad (13c)$$

On peut ainsi construire tout le tableau 1 où sur une même ligne on trouve les vecteurs de base appartenant à une même représentation $\Gamma^{(v)}$. Tous les vecteurs sont les composantes des quatre vecteurs (14)

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4; & \mathbf{G} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4 \\ \mathbf{C} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4; & \mathbf{A} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4. \end{aligned} \quad (14)$$

Inversement, grâce aux relations (10) le lecteur pourra vérifier comment se transforment les composantes des vecteurs (14). (Par exemple: $2_1 G_z = -G_z$; $n G_z = +G_z$; donc $G_z \in \Gamma^{(3)}$).

Sens physique des vecteurs de base $-F_z$ est maximal pour $m_{1z} = m_{2z} = m_{3z} = m_{4z}$; il caractérise une polarisation ferroélectrique selon Oz. En même temps G_z , C_z et A_z sont nuls. Le vecteur A_x est maximal pour $m_{1x} = -m_{2x} = -m_{3x} = m_{4x}$; il caractérise un état antiferroélectrique; en même temps F_x , G_x et C_x sont nuls. Tout vecteur non nul caractérise un «mode» et nous parlerons plus simplement de modes F (+++), G (+-+-), C (++--), et A (+--+), la succession des signes entre les parenthèses correspondant aux signes des moments $m_{j\alpha}$. Le système (14) est complet en ce sens que tout vecteur $\mathbf{m}_j$ peut être exprimé à l'aide des vecteurs de base de représentations irréductibles. Donc toute expression d'énergie, quadratique dans les moments, peut être transformée en une forme bilinéaire dans les composantes des vecteurs de base (5). Mais pour que l'énergie soit invariante dans les opérations T du groupe G il faut que les vecteurs de base entrant dans un terme bilinéaire appartiennent à la même représentation irréductible. $W(\Gamma^{(1)})$ (15) est invariant dans G , car A_x , G_y et F_z appartiennent à la même représentation $\Gamma^{(1)}$ et de plus invariant dans le renversement de tous les moments.

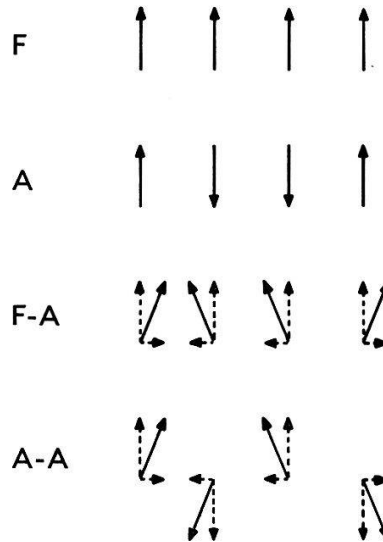
$$W(\Gamma^{(1)}) = a_x A_x^2 + a_y G_y^2 + a_z G_z^2 + a_{xy} A_x G_y + a_{yz} G_y F_z + a_{zx} F_z A_x. \quad (15)$$

Nous voyons (15) qu'une polarisation ferroélectrique F_z peut être associée avec un mode antiferro-électrique (A_x ou G_y) dans une direction perpendiculaire. On peut donc avoir dans l'expression de l'énergie d'un ferroélectrique des termes invariants *linéaires dans la polarisation* F_α et même des termes provenant de couplages de modes antiferro-électriques différents ($A_x G_y$) (Fig.).

En fait dans une structure ferroélectrique ce sont généralement plusieurs sortes d'ions qui contribuent à la polarisation. Dans l'exemple choisi de $\text{FeNaO}_2 - \beta$ où tous les ions sont sur les sites 4a) on aura des modes A_x , G_y , F_z pour chaque sorte d'ions j donnant de plus lieu, dans l'expression de l'énergie, à des termes mixtes tels que $G_y(\text{O}) F_z(\text{Fe})$ ou $G_y(\text{Fe}) F_z(\text{O})$ etc. L'énergie s'écrira donc en général

$$W = \sum_j W(j-j) + \sum_{j \neq j'} W(j-j') \quad (16)$$

où le premier terme est sommé sur les interactions entre ions de même espèce j , le second terme sur les interactions entre ions d'espèces différentes j et j' .



Moments colinéaires et non colinéaires.

Les deux dessins du haut représentent des modes colinéaires ferroélectriques $F(+ + + +)$ et antiferroélectriques $A(+ - - +)$. Les deux dessins du bas représentent des modes non colinéaires l'un du type $A_x F_z$, l'autre du type $A_x G_y$ (voir texte).

Ferroélectricité spontanée et induite

Dans un ferroélectrique la polarisation spontanée (en absence de champs extérieurs) est invariante dans le groupe G , ou encore dans le langage des représentations la polarisation spontanée appartient à la représentation identité $\Gamma^{(1)}$. Quel est alors le sens des autres représentations $\Gamma^{(\nu)}$ avec $\nu \neq 1$ qui elles aussi permettent de construire des invariants bilinéaires (par exemple $F_x A_z$ dans $\Gamma^{(4)}$). Il est évident que

$$W(\Gamma^{(1)}) < W(\Gamma^{(\nu)}) \quad \nu = 2, 3, 4 \quad (17)$$

(sinon la symétrie changerait spontanément). Pour illustrer une application, qui peut paraître spéculative, supposons que dans un ferroélectrique appartenant au groupe Pna on applique un champ électrique E_x susceptible de créer une polarisation F_x donc d'ajouter une contribution $-E_x F_x$ à l'énergie. Il peut alors arriver que pour E_x suffisamment grand

$$W(\Gamma^{(\nu)}) - E_x F_x \leq W(\Gamma^{(1)}) . \quad (18)$$

Dans ce cas on induirait de la ferroélectricité selon la «représentation» $\Gamma^{(4)}$. En même temps on réduira la symétrie. En effet dans $\Gamma^{(4)}$ le seul élément de symétrie ayant le caractère $+1$ est a . Donc avec un champ E_x suffisamment fort on pourrait, théoriquement du moins, induire une transition vers un ferroélectrique monoclinique appartenant au groupe cristallographique Pa polarisé selon Ox et se souvenant de la structure orthorhombique à travers les composantes antiferroélectriques selon y et z . On peut aller plus loin et inférer la transition d'un état non ferroélectrique vers un état ferroélectrique. Dans le groupe $P2_12_12_1$ non centrosymétrique par exemple on ne peut avoir que des modes antiferromagnétiques dans $\Gamma^{(1)}$ (cf. tableau 2). L'application d'un champ E_x pourrait induire la ferroélectricité selon Ox et abaisser la symétrie vers $P2_1$ ($\Gamma^{(2)}$; tableau 2).

Tableau II
Représentations et vecteurs de base dans $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$

	2_{1x}	2_{1y}	x	y	z
$\Gamma^{(1)}$	1	1	G	A	C
$\Gamma^{(2)}$	1	-1	F	C	A
$\Gamma^{(3)}$	-1	1	C	F	G
$\Gamma^{(4)}$	-1	-1	A	G	F

4a) x, y, z (1); $1/2 - x, -y, 1/2 + z$ (2); $1/2 + x, 1/2 - y, -z$ (3); $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$ (4)

On peut même prévoir, que des transitions ferroélectriques pourraient être induites à partir d'un composé centrosymétrique.

Il paraît plausible que l'on trouvera de telles transitions en appliquant des champs non prohibitifs près de températures critiques.

Remarque. Un phénomène analogue à la ferroélectricité «induite» est celui de la «magnétoélectricité induite».

La magnétoélectricité peut s'interpréter comme étant due à l'existence d'un terme $F_{m\alpha} F_{e\beta}$ dans l'expression de l'énergie. Ici $F_{m\alpha}$ polarisation magnétique dans la direction α se transforme selon un groupe de Shubnikov que l'on connaît d'après la structure magnétique alors que $F_{e\beta}$ polarisation électrique selon β se transforme selon le groupe cristallographique G . Le groupe de Shubnikov de $\text{FeNaO}_2 - \beta$ est $\text{Pn}'a2'_1$ [4]. Ici $n' = nR$; $2'_1 = 2_1 R$ où R est l'opérateur renversement de temps. Le tableau III montre les représentations du groupe $\text{Pn}'a2'_1$, les vecteurs de base formés avec les spins, vecteurs axiaux, et dans les dernières colonnes les vecteurs de base formés avec les moments électriques, vecteurs polaires, qui, eux, ne subissent pas l'opération de renversement de temps. On voit que dans $\Gamma^{(1)}$ une polarisation magnétique F_{my} peut être couplée avec une polarisation électrique F_{ez} . Mais de plus on peut prévoir le phénomène de magnétoélectricité «induite» qui produirait dans $\Gamma^{(4)}$ le couplage de F_{mz} avec F_{ex} 7). Des cas de magnétoélectricité induite ont d'ailleurs été observés [7] dans les composés de type MLiPO_4 ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) centrosymétriques au point de vue cristallographique (groupe Pbm).

Tableau III
Vecteurs de base des moments électriques (polaires) et magnétiques (axiaux) dans $\text{Pn}'a2'_1$

	$2'_1$	a	Vecteurs magnétiques			vecteurs électriques		
			x	y	z	x	y	z
$\Gamma^{(1)}$	1	1	C	F	G	A	G	F
$\Gamma^{(2)}$	1	-1	F	C	A	G	A	C
$\Gamma^{(3)}$	-1	+1	G	A	C	C	F	G
$\Gamma^{(4)}$	-1	-1	A	G	F	F	C	A

7) Dans FeGaO_3 le groupe de SHUBNIKOV est $\text{Pna}'2'_1$ ou dans les notations de la référence [3] $\text{Pc}'2'_1$ n. L'effet de magnétoélectricité induite n'a pu être observé à cause de la très grande anisotropie de ce composé (cf. [3, 8]).

Energie dipolaire et non colinéarité des moments

Nous n'avons pas spécifié la nature des forces actives entre les moments ne retenant que leur nature de vecteurs polaires. Nous nous demandons maintenant dans quelle mesure des forces purement dipolaires sont capables de donner lieu à des structures non colinéaires.

L'auteur a indiqué une méthode [9, 10, 11] de calcul d'énergie dipolaire W_D dans l'espace réciproque⁸⁾ qui fait intervenir le facteur de structure dipolaire $\mathbf{D}(\mathbf{h})$

$$\mathbf{D}(\mathbf{h}) = \sum_j \mathbf{m}_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (19)$$

Ici $\mathbf{h}$ est un vecteur de l'espace réciproque, $\mathbf{m}_j$ est un dipôle au point $\mathbf{r}_j$. La sommation est sur tous les dipôles de la maille. On a :

$$W_D = \sum_{\mathbf{h}} (3 |\mathbf{D}(\mathbf{h}) \cdot \mathbf{h}|^2 - |\mathbf{D}(\mathbf{h})|^2 |\mathbf{h}|^2) \chi(\mathbf{h}) - \frac{2\pi}{3} V P^2. \quad (20)$$

Le dernier terme dans (20) est celui de Lorentz ($\mathbf{P} = \sum \mathbf{m}_j$). La fonction $\chi(\mathbf{h})$ est explicitée dans les références citées (cf. notamment appendice réf. [10]) et ne nous intéresse pas spécialement ici. Le fait intéressant est que $\mathbf{D}(\mathbf{h})$ (19) forme linéaire dans les moments $\mathbf{m}_j$ peut être exprimée en fonction des vecteurs de base des représentations irréductibles. Le terme $|\mathbf{D}(\mathbf{h})|^2$ ne peut évidemment pas associer de modes perpendiculaires (tels que A_x, G_y, F_z). C'est donc le terme

$$\langle |\mathbf{D} \cdot \mathbf{h}|^2 \rangle_{\mathbf{h}} \neq 0 \quad (21)$$

qui sera responsable d'éventuels couplages. Ici le symbole $\langle \dots \rangle_{\mathbf{h}}$ signifie une moyenne sur toutes les symétries du vecteur réciproque $\mathbf{h}$ qui laissent sa longueur invariante.

Exemple

On a dans le groupe Pna grâce à (14) et (19)

$$\mathbf{D}(\mathbf{h}) = \sum_j (f \mathbf{F} + c \mathbf{C} + g \mathbf{G} + a \mathbf{A})_j. \quad (22)$$

Ici la sommation est sur les différentes espèces d'ions ($j = \text{Fe, Na, O}_I, \text{O}_{II}$ dans $\text{FeNaO}_2 - \beta$); f, c, g et a sont des coefficients trigonométriques, explicités dans l'appendice. Les opérations de symétrie permises sur le vecteur $\mathbf{h}$ (23) dans le groupe orthorhombique sont les changements de signe $\pm h, \pm k, \pm l$

$$\mathbf{h} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3. \quad (23)$$

Lorsque A_{xj} et $G_{yj'}$ sont présents, le terme $|\mathbf{D} \cdot \mathbf{h}|^2$ contiendra des contributions de la forme

$$h k (a_j g_{j'}^* + a_j^* g_{j'}) A_{xj} G_{yj'}. \quad (24)$$

On montre dans l'appendice que (24) est invariant par rapport à tout changement de signe de h, k, l . Cela prouve déjà la possibilité de structures non colinéaires purement

⁸⁾ La forme donnée ici diffère de celles dérivées de la méthode de EWALD [12] par le fait qu'une seule série convergente est à évaluer (au lieu des deux séries chez EWALD).

dipolaires⁹). Les contributions (24) sont non nulles aussi bien pour $j = j'$ que pour $j \neq j'$. Quant au couplage $A_x F_z$ il donne lieu à des termes de la forme $l \sin(2\pi l(z_j - z_{j'})) \times$ fonction paire de h, k (cf. appendice) qui sont différents de zéro uniquement pour des espèces atomiques différentes ($j \neq j'$). Il en est de même du couplage $G_y F_z$.

Aussi paradoxalement que cela puisse paraître nous devons conclure que des structures dipolaires sont en général non colinéaires, sauf pour des positions particulières. La forme (24) est nulle pour $x_j, y_j, x_{j'}, y_{j'}$ égaux à 0 ou 1/2. Or la plupart des calculs d'énergies dipolaires ont été faits pour de telles positions particulières ce qui a pu créer l'impression que des structures dipolaires seraient toujours colinéaires (même microscopiquement).

Termes d'ordre supérieur

Les termes W_4, W_6 dans (1) peuvent «mélanger» des représentations; en effet dans Pna (tableau 1) $A_x^2 F_y G_z$ est encore un invariant¹⁰). On montre aisément que des parties d'un moment $\mathbf{m}_j$ appartenant à des représentations irréductibles $\Gamma^{(\alpha)}$ et $\Gamma^{(\beta)}$ différentes doivent être orthogonales. Soit en effet

$$\mathbf{m}_j = \mathbf{m}_j^{(\alpha)} + \mathbf{m}_j^{(\beta)}.$$

Comme $|\mathbf{m}_j|^2$ doit être invariant, le produit $\mathbf{m}_j^{(\alpha)} \cdot \mathbf{m}_j^{(\beta)}$ qui se transforme selon $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$, doit disparaître (c.q.f.d.). De plus, $\mathbf{m}_j$ ne peut participer à plus de trois représentations irréductibles.

Détection de modes non colinéaires

Il n'existe pas encore d'expérience de diffraction *directe* où des particules monocinétiques douées d'un moment électrique dipolaire interagiraient avec des structures dipolaires (comme en diffraction neutronique le dipôle magnétique du neutron interagit avec les moments magnétiques). On doit espérer que les techniques de diffraction aux rayons-X atteindront un degré de précision suffisant pour apprécier les moments dipolaires en grandeur et direction à partir de la connaissance de la densité électronique.

On peut aussi songer à des mesures diélectriques en champs croisés à des fréquences différentes.

Appendice

Le facteur de structure dipolaire est grâce à (7) et (19)

$$\mathbf{D}(h) = \sum_j \mathbf{D}_j(h) \quad (\text{A-1})$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_j(h) = & \exp 2\pi i l z_j \{ \mathbf{m}_1 \exp i p + (-1)^l \mathbf{m}_2 \exp -i p + (-1)^{h+k} \\ & \times [(-1)^l \mathbf{m}_3 \exp i q + \mathbf{m}_4 \exp -i q] \} \end{aligned} \quad (\text{A-2})$$

⁹) Soit $W_d = a_x A_x^2 + a_y G_y^2 + a_{xy} A_x G_y$. Supposons $a_x < 0$ et $a_x < a_y$; (a_y peut même être positif). Si $a_{xy} = 0$, le mode A_x existera seul. Si $a_{xy} \neq 0$, il y aura *toujours* couplage non colinéaire. Pour s'en rendre compte on pose $A_x = \cos \varphi$, $G_y = \sin \varphi$. En minimisant W_d , $W_d = 1/2 [a_x + a_y + \sqrt{(a_x - a_y)^2 + a_{xy}^2}] \simeq a_x + 1/4 (a_{xy}^2/a_x - a_y) < a_x$.

¹⁰) Induit par application d'un champ selon Oy.

et les abréviations

$$\phi = 2\pi i (h x_j + k y_j); \quad q = 2\pi i (-h x_j + k y_j). \quad (\text{A-3})$$

Les fonctions trigonométriques f, c, g, a dans (22) peuvent s'exprimer à l'aide d'une seule fonction scalaire $t(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4)$ (A-4)

$$t(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4) = \frac{1}{4} \exp 2\pi i l z \{ \varepsilon_1 \exp i \phi + (-1)^l \varepsilon_2 \exp i \phi + (-1)^{h+k} \\ \times [(-1)^l \varepsilon_3 \exp i q + \varepsilon_4 \exp -i q] \} \quad (\text{A-4})$$

$$f = t(1, 1, 1, 1); \quad c = t(1, 1, -1, -1); \\ g = t(1, -1, 1, -1); \quad a = t(1, -1, -1, 1). \quad (\text{A-5})$$

Bien que les calculs soient fastidieux, ils sont faciles; on a par exemple

$$a_j^* g_{j'} + a_j g_{j'}^* = \frac{1}{2} \cos 2\pi l (z - z') \\ \times [\alpha_+ \beta_+ s_x c_y \dot{c}_x \dot{s}_y + \alpha_+ \beta_- c_x s_y \dot{s}_x \dot{c}_y - \alpha_- \beta_+ c_x c_y \dot{s}_x \dot{s}_y - \alpha_- \beta_- s_x s_y \dot{c}_x \dot{c}_y]. \quad (\text{A-6})$$

Ici on a abrégé

$$\alpha_+ = 1 + (-1)^l; \quad \alpha_- = 1 - (-1)^l; \\ \beta_+ = 1 + (-1)^{h+k}; \quad \beta_- = 1 - (-1)^{h+k}; \\ s_x = \sin 2\pi h x; \quad s_y = \sin 2\pi k y; \\ \dot{s}_x = \sin 2\pi h x'; \quad \dot{s}_y = \sin 2\pi k y'.$$

De même $c_x, c_y, \dot{c}_x, \dot{c}_y$ sont les abréviations pour les fonctions cosinus correspondantes. On a écrit x pour x_j et x' pour $x_{j'}$. On voit sur A-6 que $h k (a_j g_{j'}^* + a_j^* g_{j'})$, coefficient de $A_{xj} G_{yj'}$, est une fonction paire de h, k , et de l .

On a avec les mêmes abréviations

$$a_j f_{j'}^* + a_j^* f_{j'} = \frac{1}{2} \sin 2\pi l (z - z') \\ \times [\alpha_+ \beta_+ s_x c_y \dot{c}_x \dot{c}_y - \alpha_+ \beta_- c_x s_y \dot{s}_x \dot{s}_y + \alpha_- \beta_+ c_x c_y \dot{s}_x \dot{c}_y - \alpha_- \beta_- s_x c_y \dot{c}_x \dot{s}_y] \quad (\text{A-7})$$

ce qui prouve que le coefficient de $A_{xj} F_{zj'}$ ($j \neq j'; z \neq z'$) dans (21) est pair en h, k et l . Il en est de même du coefficient de $G_{yj} F_{zj'}$.

Références

- [1] BERTAUT, E. F., *Acta Cryst.* 24A, (1968).
- [2] LANDAU, L. D., et LIFSHITS, E. M., *Statist. Phys.* (Addison-Wesley, 1958).
- [3] BERTAUT, E. F., BASSI, G., BUISSON, G., CHAPPERT, J., DELAPALME, A., PAUTHENET, R., REBOUILLAT, H. P., et ALEONARD, R., *J. Phys.* 27, 433 (1966).
- [4] BERTAUT, E. F., DELAPALME, A., et BASSI, G., *J. Phys.* 25, 545 (1965).
- [5] HEINE, V., *Group Theory in Quantum Mechanics* (Pergamon, London).
- [6] *International Tables for Crystallography*, Ed. K. Lonsdale and Henry Kynoch Press, Birmingham 1954.
- [7] MERCIER, M., GAREYTE, J., et BERTAUT, E. F., *C. R. Acad. Sci.* 264B, 979 (1967).
- [8] RADO, G., *Phys. Rev. Lett.* 13, 335 (1964).
- [9] BERTAUT, E. F., *Phys. Rev.* 91, 414 (1953).
- [10] BERTAUT, E. F., *C. R. Acad. Sci.* 246, 3335 (1958).
- [11] BACMANN, M., et BERTAUT, E. F., *J. Phys.* 27, 726 (1966) (exemple de calcul).
- [12] EWALD, P. P., *Ann. Phys.* 64, 253 (1921).