

N° d'ordre

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3° CYCLE

PAR

Pierre WOLFERS

—
SUJET :

ETUDE MAGNETIQUE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE
QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES $UFe_xCr_{1-x}O_4$.

—
Soutenu le 27 Novembre 1970, devant la commission d'Examen

—
JURY

MM. R. PAUTHENET

Président

E. F. BERTAUT

P. DUCROS

B. JACROT

} *Examineurs*

FACULTE DES SCIENCES DE GRENOBLE

L I S T E D E S P R O F E S S E U R S

Doyen honoraire : M. M. MORET

Doyen : M. E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrométallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique-Industrielle-Electrotechnique
	YOCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique

	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse Numérique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	BONNET Georges	Electronique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique Nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique
	DOLIQUE Jean-Michel	Electronique
	DESRE Georges	Chimie
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	CARLIER Georges	Biologie Végétale
	SIBILLE Robert	Construction mécanique I.U.T.

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RODRIGUES Alexandre Mathématiques Pures
MORITA Susumu Physique Nucléaire
RADHAKRISHNA Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LANCIA Roland Physique Atomique
Mme BOUCHE Liane Mathématiques
KAHANE André Physique Générale
BRIERE Georges Physique
LAJZEROWICZ Joseph Physique
Mme BERTRANDIAS Françoise Mathématiques Pures
LONGEQUEUE J. Pierre Physique
SOHM Jean-Claude Electrochimie
ZADWORNY François Electronique
DURAND Francis Chimie Physique
PFISTER Jean-Claude Physique
CHIBON Pierre Biologie animale
IDELMAN Simon Physiologie animale
BLOCH Daniel Electrotechnique I.P.
MARTIN-BOUYER Michel Chimie (C.S.U. Chambéry)
BRUGEL Lucien Energétique I.U.T.
BOUVARD Maurice Hydrologie
RICHARD Lucien Botanique
PELMONT Jean Physiologie animale
BOUSSARD Jean-Claude Mathématiques Appliquées I.P.G.
MOREAU René Hydraulique I.P.G.
ARMAND Yves Chimie I.U.T.
BOLLIET Louis Informatique I.U.T.
KUHN Gérard Energétique I.U.T.
PEFFEN René Chimie I.U.T.
GERMAIN Jean-Pierre Mécanique
JOLY Jean René Mathématiques Pures
Melle PIERY Yvette Biologie animale
BERNARD Alain Mathématiques Pures
MOHSEN Tahain Biologie (C.S.U. Chambéry)
CONTE René Mesures Physiques I.U.T.
LE JUNTER Noël Génie Electrique Electronique I.U.T.
LE ROY Philippe Génie Mécanique I.U.T.
ROMIER Guy Techniques Statistiques quantitative
I.U.T.
Géologie
VLALON Pierre Mathématiques Appliquées
BENZAKEN Claude Physique
MAYNARD Roger Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
DUSSAUD René Physique (C.S.U. Chambéry)
BELORIZKY Elie Physique (C.S.U. Chambéry)
Mme LAJZEROWICZ Jeanine Mathématiques Pures
JULLIEN Pierre Chimie
Mme RINAUDO Marguerite E.I.E.
BLIMAN Samuel Chimie Organique
BEGUIN Claude I.U.T.
NEGRE Robert

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	YAMADA Osamu	Physique du Solide
	NAGAO Makoto	Mathématiques Appliquées
	MAREZIO Massimo	Physique du Solide
	CHEEKE John	Thermodynamique
	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	ROZMARIN Georges	Chimie Papetière

Cette étude a été effectuée au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, avec l'aide du Commissariat à l'Energie Atomique.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à Monsieur Bertaut, Directeur Scientifique qui m'a confié ce travail et m'a guidé de ses conseils bienveillants.

Messieurs les Professeurs Pauthenet et Ducros et M. Jacrot ont bien voulu accepter de faire partie de mon jury. Leur présence m'est particulièrement agréable et je les en remercie sincèrement.

Que Madame Bacmann, Chargée de Recherche au C.N.R.S. trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à mes travaux et pour l'aide constante qu'elle n'a pas cessé de me prodiguer.

Monsieur Blaise, Ingénieur C.E.A. a mesuré la susceptibilité magnétique de l'une des solutions solides étudiées, Monsieur Schweizer et Monsieur Burlet ont rendu possible une expérience de diffraction neutronique sous champ, je les en remercie vivement.

Je tiens également à remercier Messieurs Fruchart, Tran Qui Duc, Tordjmann, Tcheou, Geynet et Siegfried pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec eux.

Enfin, je remercie Mesdames Benayoun et Lagarde qui ont assuré avec beaucoup de soins la dactylographie de ce mémoire.

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	2
Structures Cristallographiques	2
Structures Magnétiques de UCrO_4 et UFeO_4	5
<u>CHAPITRE II</u>	
Indexation des diagrammes magnétiques	7
Méthode de calcul des intensités de diffraction magnétique	9
<u>CHAPITRE III : Détermination des structures magnétiques</u>	
Méthode des modes orthogonaux	20
Structure magnétique de $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$	26
Structure magnétique de $\text{UFe}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$	29
<u>CHAPITRE IV : Méthode macroscopique</u>	
Représentations irréductibles	31
Vecteurs de base	33
Discussion de la structure magnétique de $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$	34
Construction de l'hamiltonien du second ordre	37
Etude de l'hamiltonien du second ordre	38
<u>CHAPITRE V</u>	
Mesure magnétique	42
Mesure de diffraction neutronique sous champ	42

CONCLUSION

45

ANNEXES

- A I - Méthode d'affinement par le paraboloïde osculateur A1
A II - Méthode d'affinement gradient-simplex A2
A III - Liste des invariants du second ordre du groupe
Pb2n pour la position 4c de Pbcn A3

REFERENCES

R1

I N T R O D U C T I O N

Dans le cadre de l'étude des oxydes mixtes du type UMO_4 où M est un élément de la première série de transition, deux types de structure cristalline ont été mis en évidence : le premier comprend entre autres, les composés $UMnO_4$ ⁽¹⁾, $UCoO_4$ ⁽²⁾, $UNiO_4$ ⁽³⁾ qui sont isomorphes de $UMgO_4$ dont la structure a été établie par ZACHARIASEN ⁽⁴⁾ ; le second type comprend $UCrO_4$ et $UFeO_4$ ⁽⁵⁾ qui sont deux composés isomorphes caractérisés par la valence 5 de l'uranium (au lieu de 6 pour les composés du premier type). L'ion U^{5+} étant un ion paramagnétique, on le retrouve porteur d'un moment magnétique dans les composés $UFeO_4$ et $UCrO_4$.

A basse température, les composés $UFeO_4$ et $UCrO_4$ présentent un ordre magnétique : $UFeO_4$ est un ferromagnétique non colinéaire tandis que $UCrO_4$ est un antiferromagnétique colinéaire. Ces composés étant miscibles en toutes proportions, il est apparu intéressant d'étudier leurs solutions solides $UFe_x Cr_{1-x} O_4$ et en particulier l'évolution de l'arrangement magnétique en fonction de la concentration x, comme cela a été fait pour les solutions solides $(Fe_2O_3)_x (Cr_2O_3)_{1-x}$ ⁽⁶⁾.

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés magnétiques des solutions solides $UFe_x Cr_{1-x} O_4$ en commençant par des concentrations x assez voisines de 1. Dans ce but, deux solutions solides ont été préparées avec les concentrations $x = 0,75$ et $x = 0,90$. C'est à leur étude que sont consacrées les pages suivantes.

CHAPITRE I

RAPPEL DES PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES DES COMPOSES $UFeO_4$ et $UCrO_4$.

STRUCTURES CRISTALLINES DES SOLUTIONS SOLIDES $UFe_xCr_{1-x}O_4$.

I - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

$UFeO_4$, $UCrO_4$ et leurs solutions solides $UFe_xCr_{1-x}O_4$ cristallisent dans le groupe d'espace Pbcn. Les paramètres de maille de $UFeO_4$, $UFe_{0,9}Cr_{0,1}O_4$, $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ et $UCrO_4$ sont regroupés dans le TABLEAU I.

TABLEAU I

	$UCrO_4$ ⁽⁵⁾	$UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ ⁽⁵⁾	$UFe_{0,9}Cr_{0,1}O_4$	$UFeO_4$ ⁽⁵⁾
a	4,87 ₁	4,88 ₃	4,88 ₇	4,88 ₈
b	11,78 ₇	11,89 ₇	11,92 ₀	11,93 ₇
c	5,05 ₃	5,09 ₄	5,10 ₇	5,11 ₀

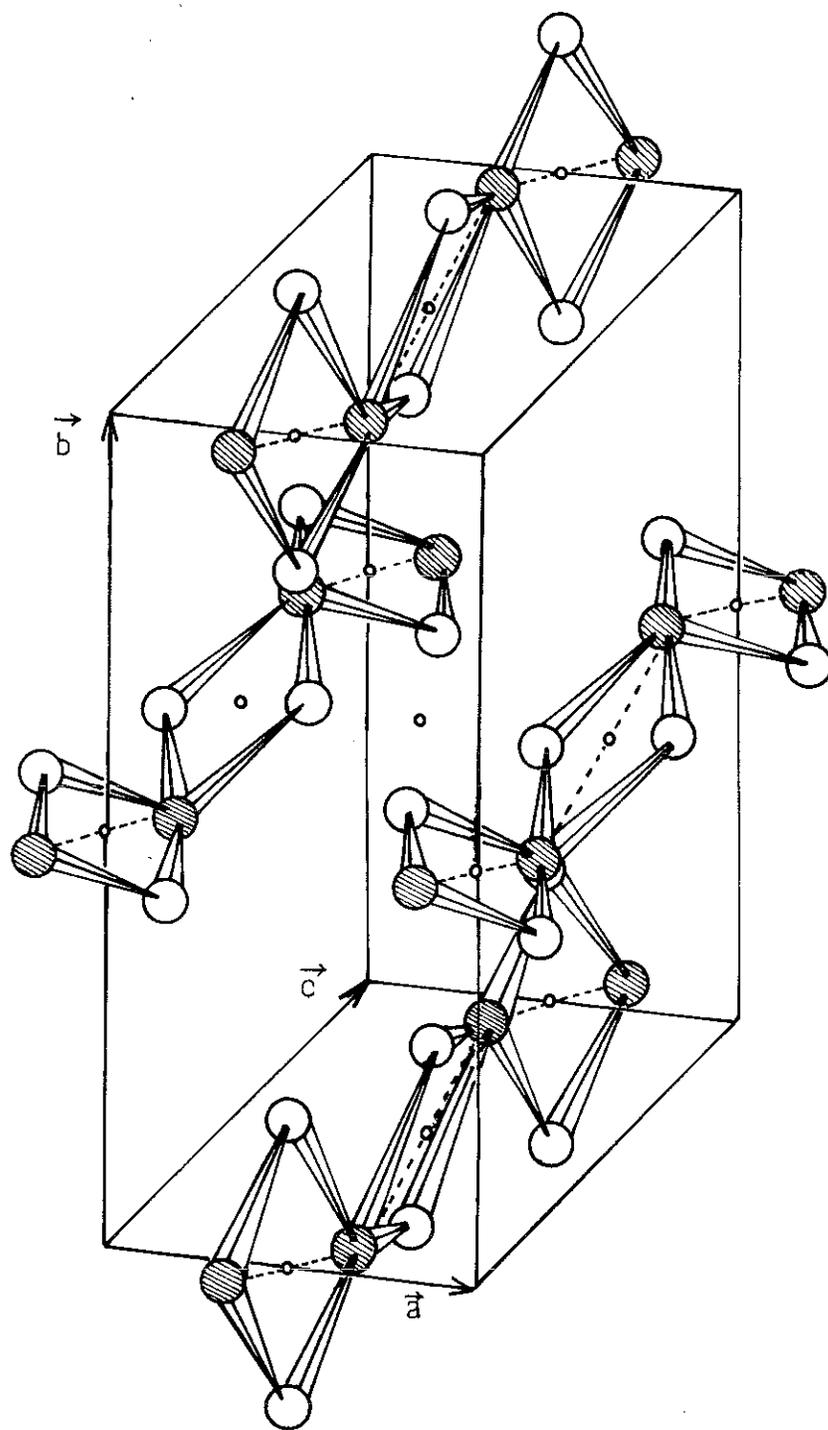
Les atomes de Fer (ou de chrome) sont placés dans la position 4c de même que les atomes d'uranium ; les atomes d'oxygène sont répartis en deux sites indépendants sur la position générale 8d, les paramètres de position sont regroupés dans le TABLEAU II.

TABLEAU II

Composés	U en 4c	Fe, Cr en 4c	O _I en 8d	O _{II} en 8d
U ₁ Cr _{0,25} O ₄ ⁽⁵⁾	y=0,167	y=0,437	x=0,743 y=0,453 z=0,569	x=0,765 y=0,312 z=0,088
U _{0,75} Cr _{0,25} O ₄	y=0,166	y=0,438	x=0,751 y=0,452 z=0,564	x=0,778 y=0,313 z=0,085
U ₁ Fe _{0,25} O ₄ ⁽⁵⁾	y=0,165	y=0,441	x=0,754 y=0,449 z=0,575	x=0,783 y=0,308 z=0,083

Les distances inter-atomiques entre proches voisins, pour ces composés se trouvent réunies dans le TABLEAU III.

La figure 1 illustre l'arrangement des chaînes d'atomes proches voisins, Fer ou Chrome liés par les oxygènes O_I.



● Fe, Cr

○ O_I

• $\bar{1}$

figure 1

STRUCTURE EN CHAÎNE DES SOLUTIONS SOLIDES

$U Fe_x Cr_{(1-x)} O_4 \cdot$

TABLEAU III

	UCrO ₄ ⁽⁵⁾ en Å	UFe _{0,75} Cr _{0,25} O ₄ en Å	UFeO ₄ ⁽⁵⁾ en Å
M - M	2,93	2,94	2,92
U - M	3,18	3,24	3,29
U - U	4,02	4,05	4,08
M - 2 O _I	2,02	2,01	1,99
M - 2 O _I	2,05	2,05	2,05
M - 2 O _{II}	2,03	2,02	2,09
U - 2 O _I	2,06	2,09	2,05
U - 2 O _{II}	2,16	2,20	2,18
U - 2 O _{II}	2,22	2,22	2,22
O - O	2,70	2,79	2,83
Plus courte distance			

II - STRUCTURES MAGNETIQUES DE $UFeO_4$ ET $UCrO_4$

Nous adopterons pour tout ce qui suivra, la numérotation suivante des sites de la position 4c,

TABLEAU IV

(1)	0	y	1/4	(1')	0	-1+y	1/4
(2)	0	-y	3/4	(2')	0	1-y	3/4
(3)	1/2	1/2+y	1/4	(3')	1/2	-1/2+y	1/4
(4)	1/2	1/2-y	3/4	(4')	1/2	3/2-y	3/4

Les sites 1', 2', 3', 4' étant choisis de façon à ce qu'ils soient respectivement les proches voisins des sites 2, 1, 4, 3.

a) Pour $UCrO_4$ ⁽⁵⁾ .- $UCrO_4$ est un antiferromagnétique colinéaire, pour des températures inférieures à $T_N = 45K$.

Le vecteur de propagation est nul et l'arrangement magnétique peut être décrit par le mode $A_y (+ - - +)$.

Les moments magnétiques respectifs du chrome et de l'uranium (U^{5+} est magnétique) sont respectivement de :

$$\mu(Cr) = 2,4 \pm 0,1 \mu_B, \quad \mu(U) = 0,30 \pm 0,04 \mu_B \text{ à } 4,2K.$$

La figure 2 illustre la configuration antiferromagnétique de UCrO_4 en projection selon \vec{c} .

Le groupe magnétique est $\text{Pbc}'n$.

b) Pour UFeO_4 ⁽⁵⁾ .- Entre les températures $T_N = 55\text{K}$ et $T_C = 42\text{K}$, UFeO_4 est lui aussi un antiferromagnétique colinéaire, mais le moment de l'uranium ne semble pas y être ordonné.

Le vecteur de propagation est nul, le groupe magnétique est $\text{Pbc}n$, l'arrangement étant décrit par le mode $C_y(++-)$.

La figure 3 illustre cette structure en projection selon l'axe \vec{a} , l'aspect en chaîne d'atomes de fer de la structure cristalline y est mis en évidence.

Pour une température inférieure à $T_C = 42\text{K}$, UFeO_4 devient un ferromagnétique non colinéaire dont le groupe magnétique est $\text{Pb}'c'n$ et dont l'arrangement est décrit par le couplage des modes $C_x(++-)$ et $F_z(++++)$. Les moments respectifs du fer et de l'uranium y sont de :

$$\mu(\text{Fe}) = 4,5 \pm 0,30 \mu_B \begin{cases} 4\mu_B & \text{pour } F_z \\ 2\mu_B & \text{pour } C_x \end{cases}$$

$$\mu(\text{U}) = 0,4\mu_B \text{ (uranium selon } x, \text{ mode } C_x)$$

La figure 4 représente cette structure en projection selon \vec{b} .

En résumé, UFeO_4 est surtout marqué par l'échange positif entre prochains voisins, lequel se retrouve dans les deux structures magnétiques, tandis que UCrO_4 est caractérisé par l'échange négatif entre proches voisins de chrome.

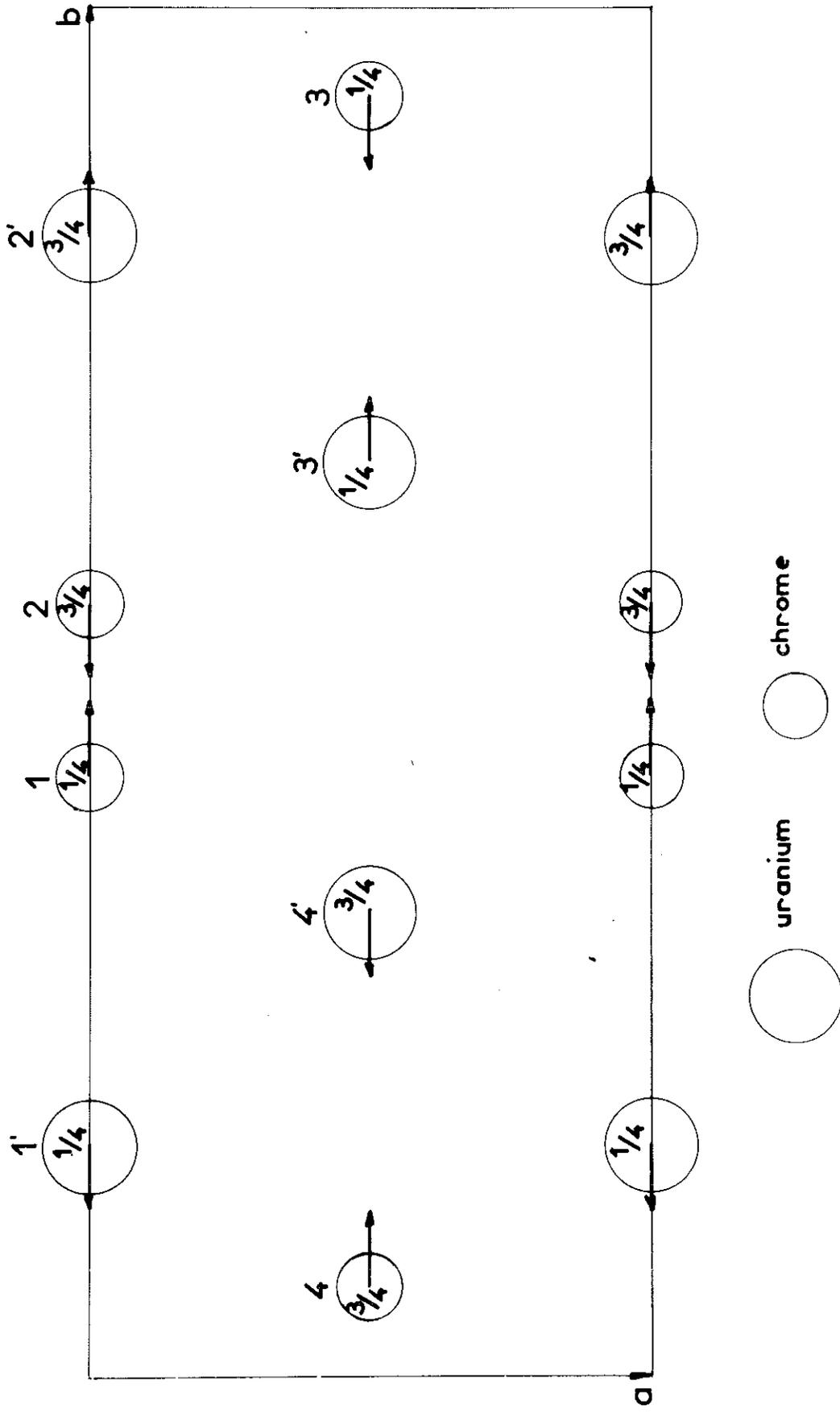


Fig. 2. Configuration magnétique de UCrO_4 en projection selon c

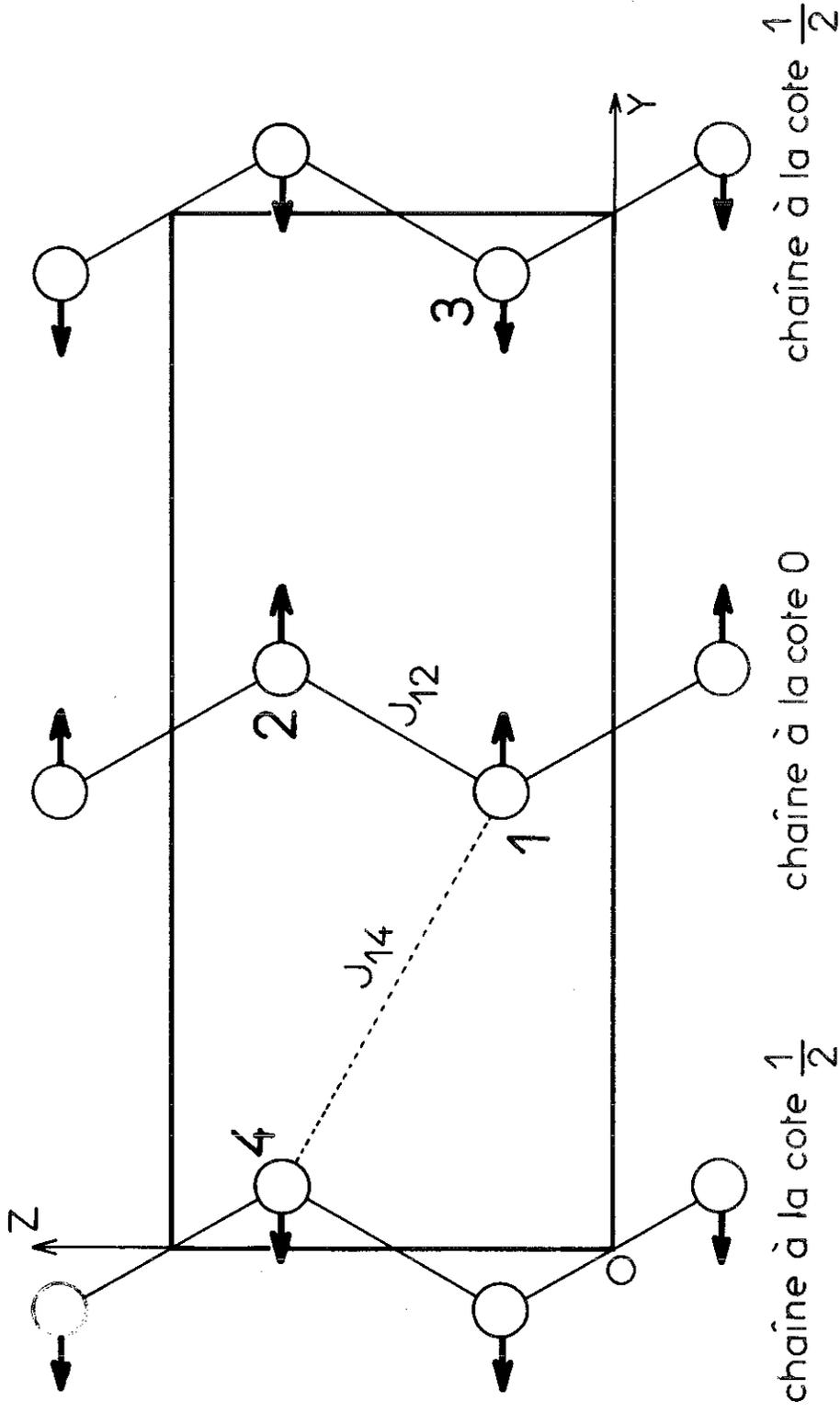


Fig 3 – Projection selon Ox de la configuration des spins du fer dans UFeO_4 pour $42^\circ < T < 54^\circ \text{K}$.

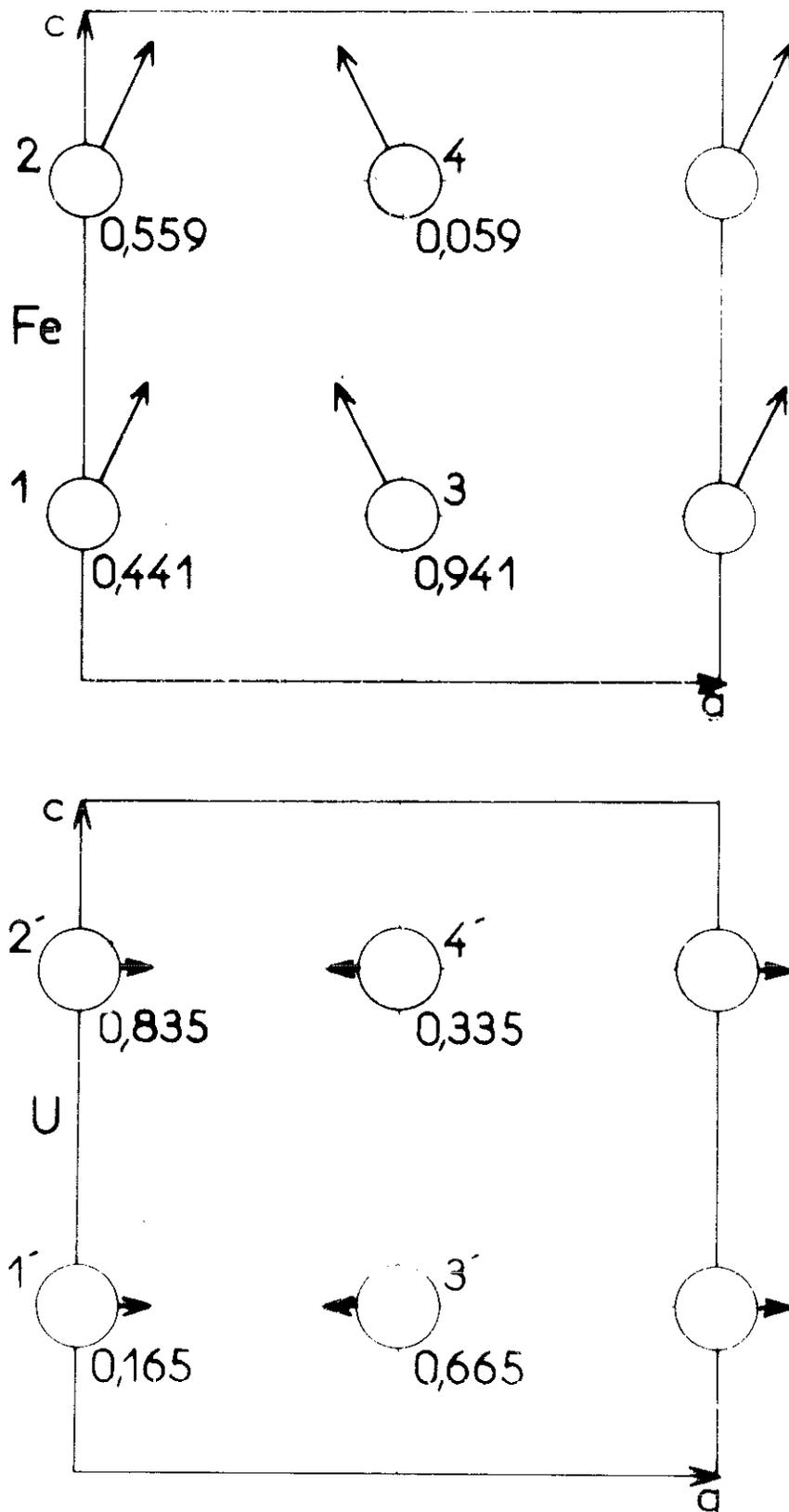


fig. 4.— Configuration magnétique de UFeO_4 en projection selon b . En haut pour Fe, en bas pour U, à $4,2^\circ\text{K}$.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES VECTEURS DE PROPAGATION INDEXATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE POUR LES SOLUTIONS SOLIDES $UFe_xCr_{1-x}O_4$ AVEC $x = 0,75$ et $x = 0,90$. METHODE DE CALCUL DES INTENSITES MAGNETIQUES

I - RECHERCHE DES VECTEURS DE PROPAGATION ET INDEXATION

La figure 5 représente les diagrammes de diffraction de neutrons obtenus aux températures de 300K et 4,2K pour les deux composés $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ et $UFe_{0,9}Cr_{0,1}O_4$. Les diagrammes à basse température ne montrent aucune corrélation avec les diagrammes correspondants des composants $UFeO_4$ et $UCrO_4$ ⁽⁵⁾ : des satellites magnétiques y apparaissent, indiquant une maille magnétique non rationnelle.

Il est intéressant de remarquer que les deux premières raies magnétiques (pour les 2 composés) sont symétriques par rapport à l'angle $\theta_s = 2^\circ 3$, cet angle étant presque l'angle de Bragg correspondant aux indices de Miller (0 1/2 0).

\vec{a} et \vec{c} ayant des longueurs voisines de 5\AA et \vec{b} une longueur voisine de $11,8\text{\AA}$, l'indexation la plus simple à essayer est :

$$\text{Pour } UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4 \left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{ere}} \text{ raie : } \theta_1 = 2^\circ 10 ; 0, q, 0 \\ 2^{\text{eme}} \text{ raie : } \theta_2 = 2^\circ 13 ; 0, 1-q, 0. \end{array} \right.$$

Le vecteur de propagation étant du type $\vec{q} = (0, q, 0)$ avec q voisin de $1/2$.

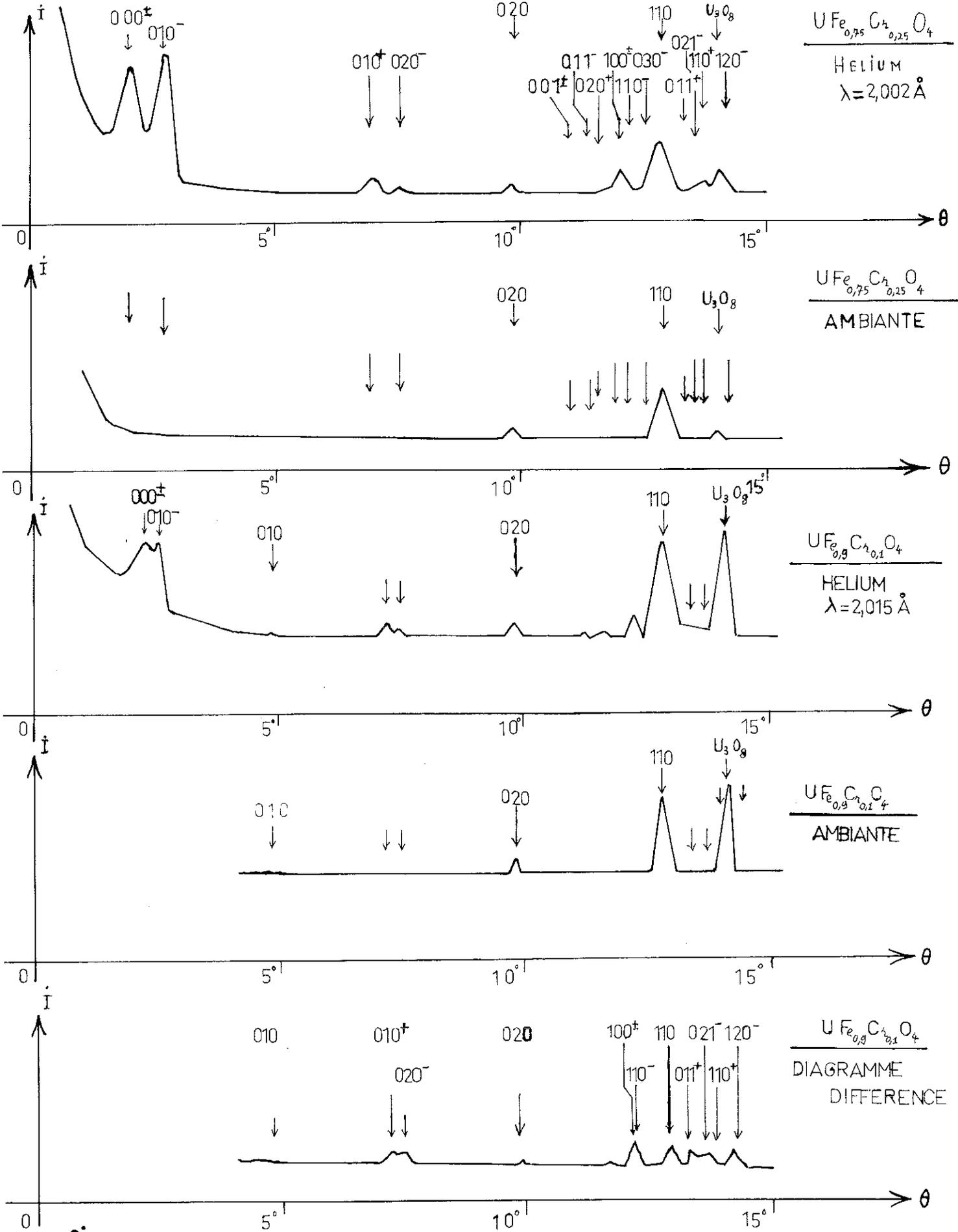


figure 5

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE EN CHAMP NUL.

Grâce aux relations :

$$\sin^2 \theta_1 = \lambda^2/4 \cdot q^2/b^2 \quad \text{et} \quad \sin^2 \theta_2 = \lambda^2/4 \cdot (1-q)^2/b^2$$

on trouve $q = 0,43$ (la longueur d'onde étant $2,01 \text{ \AA}$) pour $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$.

L'indexation des 4 premières raies du diagramme est alors :

$$0\ 0\ 0^\pm, 0\ 1\ 0^-, 0\ 1\ 0^+, 0\ 2\ 0^-.$$

En effectuant un affinement du vecteur \vec{q} , on a obtenu :

$$\begin{aligned} \text{Pour } \text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4 \quad \vec{q} &= (0, q, 0) \text{ avec} \\ &|\vec{q}| = 0,440 \pm 0,003 \\ \text{et pour } \text{UFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4 \quad \vec{q} &= (0, q, 0) \text{ avec} \\ &|\vec{q}| = 0,470 \pm 0,008. \end{aligned}$$

Cet affinement a été réalisé par la méthode du paraboloïde osculateur⁽⁷⁾ laquelle méthode est décrite dans l'annexe AI.

Le TABLEAU V montre le bon accord entre les sinus carrés observés et calculés des différentes réflexions.

TABLEAU V

h k l	$\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$		h k l	$\text{UFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	
	obs.	calc.		obs.	calc.
0 0 0 [±]	0,00125	0,00137	0 0 0 [±]	0,00158	0,00154
0 1 0 ⁻	0,00218	0,00223	0 1 0 ⁻	0,00205	0,00199
0 1 0 ⁺	0,01443	0,01466	0 1 0 ⁺	0,01490	0,01517
0 2 0 ⁻	0,01726	0,01725	0 2 0 ⁻	0,01660	0,01651
1 0 0 [±]	0,04341	0,04339	1 0 0 [±]	0,04350	0,04341
0 3 0 ⁻	0,04629	0,04643	0 1 1 ⁺	0,05370	0,05351
0 2 1 ⁻	0,05609	0,05586	0 2 1 ⁻	0,05509	0,05486
1 2 0 ⁻	0,05935	0,05927	1 1 0 ⁺	0,05680	0,05704
1 2 1 ⁻	0,09755	0,09789	1 2 0 ⁻	0,05850	0,05839

De ce qui précède, on déduit l'indexation indiquée sur la figure 5.

II - METHODE DE CALCUL DES INTENSITES DE DIFFRACTION MAGNETIQUE

1) Modèle Mathématique d'une structure magnétique à vecteur d'onde quelconque.

On peut exprimer (8) une structure hélicoïdale par les fonctions $S_q(\vec{R})$ et $S_{-q}(\vec{R})$ définies aux noeuds d'un réseau :

$$\vec{S}_{j,q}(\vec{R}_j) = I/2 \cdot S \cdot (\vec{u}_j - i \cdot \vec{v}_j) \cdot \exp i(2 \vec{q} \cdot \vec{R}_j + \phi_j)$$

avec
$$\vec{S}_{j,-q}(\vec{R}_j) = \vec{S}_{j,q}^*(\vec{R}_j)$$

où \vec{q} est le vecteur de propagation, ϕ_j est une phase dépendant uniquement du site dans la maille et \vec{R}_j le vecteur position de l'atome j dans n'importe quelle maille.

On a de plus :

$$\vec{S}_j(\vec{R}_j) = \vec{S}_{j,q}(\vec{R}_j) + \vec{S}_{j,-q}(\vec{R}_j) = \vec{u}_j \cdot \cos \Psi_j + \vec{v}_j \cdot \sin \Psi_j$$

en posant
$$\Psi_j = 2\pi \vec{q} \cdot \vec{R}_j + \phi_j$$

De façon plus générale, on peut utiliser la fonction de point suivante (9) :

$$\vec{S}_{j,q} = \frac{S_j}{2} \cdot (\vec{X} \cdot a_j \cdot \exp(i\alpha_j) + \vec{Y} \cdot b_j \cdot \exp(i\beta_j) + \vec{Z} \cdot c_j \cdot \exp(i\gamma_j)) \cdot \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}_j)$$

[II, I]

avec toujours $\vec{S}_j = \vec{S}_{j,q} + \vec{S}_{j,-q}$ et $\vec{S}_{j,-q} = \vec{S}_{j,q}^*$.

Si l'on veut que $|\vec{S}_j|^2 = S_j^2$ (c'est-à-dire que le module des S_j soit constant d'une maille à la suivante) on aura

$$\vec{S}_{j,q} \cdot \vec{S}_{j,q} + 2 \cdot \vec{S}_{j,q} \cdot \vec{S}_{j,q}^* + \vec{S}_{j,q}^* \cdot \vec{S}_{j,q}^* = S_j^2$$

donc $\vec{S}_{j,q}^2 = 0$ [II, I, I].

et $a_j^2 + b_j^2 + c_j^2 = 2$ [II, I, 2].

La condition (II,1,1) s'écrit :

$$a_j^2 \cdot \exp(2i\alpha_j) + b_j^2 \cdot \exp(2i\beta_j) + c_j^2 \cdot \exp(2i\gamma_j) = 0$$

où $-b_j^2 \cdot \exp(2i\beta_j) = a_j^2 \cdot \exp(2i\alpha_j) + c_j^2 \cdot \exp(2i\gamma_j)$

d'où $b_j^4 = a_j^4 + c_j^4 + 2 \cdot a_j^2 \cdot c_j^2 \cdot \cos 2(\gamma_j - \alpha_j)$;

la condition (II,1,2) étant introduite, on en tire

$$I + a_j^2 \cdot c_j^2 \cdot \sin^2(\gamma_j - \alpha_j) - (a_j^2 + c_j^2) = 0,$$

d'où $\sin^2(\gamma_j - \alpha_j) = \frac{a_j^2 + c_j^2 - I}{a_j^2 \cdot c_j^2} \ll I \Rightarrow (a_j^2 - I) \cdot (c_j^2 - I) \gg 0.$

Etant donnée la condition (II,1,2), on en tire les relations du TABLEAU VI.

TABLEAU VI

$a_j \ll I, b_j \ll I, c_j \ll I;$		
$\sin^2(\gamma_j - \alpha_j) = \frac{a_j^2 + c_j^2 - I}{a_j^2 \cdot c_j^2}$	$\sin^2(\alpha_j - \beta_j) = \frac{a_j^2 + b_j^2 - I}{b_j^2 \cdot a_j^2}$	$\sin^2(\beta_j - \gamma_j) = \frac{b_j^2 + c_j^2 - I}{c_j^2 \cdot b_j^2}$

Ces relations sont à vérifier chaque fois que l'on veut représenter une structure en hélice ou cycloïdale, ou de façon plus générale, tournant régulièrement dans un plan sans variation du module.

- A l'opposé, on a la structure colinéaire sinusoïdale, pour laquelle

$$\alpha_j = \beta_j = \gamma_j = \phi_j .$$

Si l'on convient de garder la relation

$$a_j^2 + b_j^2 + c_j^2 = 2 ,$$

alors $a_j/\sqrt{2}$, $b_j/\sqrt{2}$, $c_j/\sqrt{2}$ représentent les cosinus directeurs de la direction des spins et S_j est alors la valeur quadratique moyenne du module des spins. En effet :

$$\langle S_j^2 \rangle = 2 \cdot S_j^2 \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi = S_j^2$$

L'amplitude étant $S_j\sqrt{2}$.

Pour tout ce qui suit, nous poserons :

$$\vec{M}_j = \frac{S_j}{2} \cdot (a_j \cdot \exp(i\alpha_j) \cdot \vec{X} + b_j \cdot \exp(i\beta_j) \cdot \vec{Y} + c_j \cdot \exp(i\gamma_j) \cdot \vec{Z}) \quad [\text{II}, 2]$$

On aura donc :

$$\vec{S}_{j,q}(\vec{R}_j) = \vec{M}_j \cdot \exp(2 i \vec{q} \cdot \vec{R}_j) , \quad [\text{II}, 3]$$

2°) Expression générale du facteur de structure pour tous les composés à vecteur de propagation irrationnel ⁽¹⁰⁾

Dans le cas d'une structure magnétique ayant un vecteur de propagation rationnel le facteur de structure magnétique $\vec{F}(\vec{h})$ s'écrit

$$\vec{F}(\vec{h}) = \sum_j^n C \cdot f_j(\vec{h}) \cdot \vec{S}_j(\vec{R}_j) \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{R}_j) , \quad [\text{II}, 4]$$

$$\text{où : } C = \frac{e^2 \gamma}{2 m c^2} = 0,27 \cdot 10^{-12} \text{ cm} / \mu_B^{(*)} ;$$

\vec{R}_j est le vecteur position de l'atome j dans la maille magnétique,
 \vec{h} est le vecteur de diffusion,

$\vec{S}_j(\vec{R}_j)$ est le moment magnétique de l'atome j exprimé en magnétons de Bohr,

$f_j(\vec{h})$ est le facteur de forme de l'atome j et

n est le nombre d'atomes dans la maille magnétique.

Nous pouvons dissocier la sommation en deux, la première sommation portant sur les z atomes magnétiques de la maille chimique, la seconde portant sur les ℓ mailles chimiques que comporte la maille magnétique.

On obtient :

$$\vec{F}(\vec{h}) = \sum_p^{\ell} \sum_j^z C \cdot f_j(\vec{h}) \cdot \vec{S}_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j) \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j));$$

\vec{r}_j est alors le vecteur position de l'atome j dans la maille chimique et \vec{R}_p le vecteur position de l'origine de la première maille chimique appartenant à la maille magnétique (\vec{R}_p est donc un vecteur du réseau).

Si nous voulons avoir des intensités se rapportant à la maille chimique, nous écrivons alors :

$$\vec{F}(\vec{h}) = \frac{C}{\ell} \cdot \sum_{p=1}^{\ell} \sum_j^z f_j(\vec{h}) \cdot \vec{S}_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j) \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j)). \quad [II, 5]$$

Les vecteurs de périodicité $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$ de la fonction $\exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R})$ selon les trois axes cristallins $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ont les modules suivants :

$$A_I = I/a_x, \quad B_I = I/a_y, \quad C_I = I/a_z.$$

* γ est le facteur gyromagnétique du neutron et a la valeur de 1,91.

Les vecteurs de périodicité \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} de la structure magnétique selon les trois axes cristallins \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} auront donc pour modules respectifs les plus petits communs multiples entiers de a et A_1 , de b et B_1 , de c et C_1 ; ces vecteurs de périodicité formeront une maille magnétique. Si une ou plusieurs composantes de \vec{q} sont irrationnelles, nous ne pourrions plus définir de maille magnétique car au moins l'un de ses paramètres (\vec{A} , \vec{B} , \vec{C}) deviendrait infini.

C'est pourquoi, nous utiliserons une maille magnétique infinie en exprimant comme ci-dessous le facteur de structure magnétique :

$$\vec{F}(\vec{h}) = C \cdot \lim_{\ell \rightarrow \infty} \frac{1}{\ell} \sum_{p=1}^{\ell} \sum_j^z f_j(\vec{h}) \cdot \vec{S}_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j) \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j)). \quad [\text{II}, 6]$$

Comme les moments magnétiques sont réels, on a l'égalité

$$\vec{F}(-\vec{h}) = \vec{F}^*(\vec{h}) \quad \text{d'où} \quad \dot{I}(-\vec{h}) = \dot{I}(\vec{h}).$$

Si dans la formule du facteur de structure magnétique, on exprime les moments magnétiques $\vec{S}_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j)$ en fonction des vecteurs \vec{M}_j et \vec{M}_j^* (formules (II,3) et (II,6)) on obtient :

$$\vec{F}(\vec{h}) = C \cdot \lim_{\ell \rightarrow \infty} \sum_{p=1}^{\ell} \sum_j^z f_j(\vec{h}) \cdot \left[\vec{M}_j \cdot \exp[2\pi i (\vec{h} + \vec{q}) \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j)] + \vec{M}_j^* \cdot \exp[2\pi i (\vec{h} - \vec{q}) \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j)] \right]. \quad [\text{II}, 7]$$

Comme les \vec{M}_j et \vec{M}_j^* ne dépendent pas de la maille, on peut écrire

$$\vec{F}(\vec{h}) = C \cdot \sum_{j=1}^z f_j(\vec{h}) \cdot \left[\vec{M}_j \cdot \exp(2\pi i (\vec{h} + \vec{q}) \cdot \vec{r}_j) \cdot F_1(\vec{h}) + \vec{M}_j^* \cdot \exp(2\pi i (\vec{h} - \vec{q}) \cdot \vec{r}_j) \cdot F_2(\vec{h}) \right]$$

avec :

$$F_1(\vec{h}) = \lim_{\ell \rightarrow \infty} \frac{1}{\ell} \sum_{p=1}^{\ell} \exp(2\pi i (\vec{h} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_p) \quad \text{et}$$

$$F_2(\vec{h}) = \lim_{\ell \rightarrow \infty} \frac{1}{\ell} \sum_{p=1}^{\ell} \exp(2\pi i (\vec{h} - \vec{q}) \cdot \vec{R}_p).$$

Ces sommes trigonométriques sont nulles en général, sauf lorsque $\vec{h}+\vec{q}$ ou $\vec{h}-\vec{q}$ sont des vecteurs du réseau réciproque.

Pour $\vec{h}+\vec{q} = \vec{H}$ (\vec{H} étant un vecteur du réseau réciproque), on a $\vec{h} = \vec{H}-\vec{q}$; nous noterons cette réflexion \vec{h}^- .

Pour $\vec{h}-\vec{q} = \vec{H}$, on a

$\vec{h} = \vec{H}+\vec{q}$ et nous noterons cette réflexion \vec{h}^+ .

Donc chaque noeud du réseau réciproque donne lieu à deux réflexions satellites de part et d'autre de \vec{H} (fig. 6); leurs facteurs de structure s'écrivent :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{F}(\vec{h}^-) &= C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}^-) \cdot \overrightarrow{M}_j \cdot \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) & [\text{II}, 8] \\ \overrightarrow{F}(\vec{h}^+) &= C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}^+) \cdot \overrightarrow{M}_j^* \cdot \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) & [\text{II}, 9] \end{aligned}$$

On a de plus $\vec{h}^+ = \vec{H}+\vec{q}$, donc $-\vec{h}^+ = -\vec{H}-\vec{q}$ et en posant $\vec{H}' = -\vec{H}$:

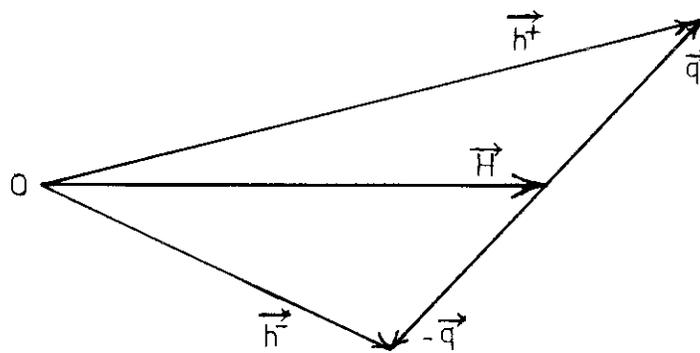
$$-\vec{h}^+ = \vec{H}' - \vec{q} \quad \text{avec} \quad \overrightarrow{F}(-\vec{h}^+) = \overrightarrow{F}^*(\vec{h}^+)$$

$$\text{donc :} \quad \overrightarrow{F}(\vec{h}^+) = C \cdot \sum_j f_j(-\vec{h}^+) \cdot [\overrightarrow{M}_j \cdot \exp(2\pi i \vec{H}' \cdot \vec{r}_j)]^* \quad \text{avec} \quad \vec{H}' = -\vec{H} \quad [\text{II}, 10]$$

3°) Propriétés de symétrie du facteur de structure magnétique dans les solutions solides $\text{UFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$.

En utilisant la formule (II, 8) du facteur de structure magnétique dans le cas des solutions solides $\text{UFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, on obtient :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{F}(\vec{h}^-) &= C \cdot f(\vec{h}^-) \cdot \exp(i\pi L/2) \cdot [\overrightarrow{M}_1 \exp(2\pi i K y) + (-1)^L \cdot \overrightarrow{M}_2 \exp(-2\pi i K y) \\ &\quad + (-1)^{H+K} \cdot \overrightarrow{M}_3 \exp(2\pi i K y) + (-1)^{H+K+L} \cdot \overrightarrow{M}_4 \exp(-2\pi i K y)] \end{aligned} \quad [\text{II}, 11]$$



$$\vec{h}^+ = \vec{H} + \vec{q}, \quad \vec{h}^- = \vec{H} - \vec{q}.$$

figure 6.

\vec{h}^+ ET \vec{h}^- .

REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES VECTEURS

Etudions l'effet des changements du signe des indices H, K, l sur le facteur de structure.

On remarque que si H change de signe on a :

$$(II,11,1) \quad \tilde{F}(H,K,L) = \tilde{F}(-H,K,L) \text{ et que si L change de signe on a}$$

$$(II,11,2) \quad \tilde{F}(H,K,L) = (-1)^L \cdot \tilde{F}(H,K,-L)$$

On a donc aussi

$$\tilde{F}(H,K,L) = (-1)^L \cdot \tilde{F}(-H,K,-L)$$

d'où l'on tire :

$$\tilde{F}(H,-K,L^+) = \tilde{F}^*(-H,K,-L) \text{ (le + signifiant qu'il s'agit alors d'une raie } h^+).$$

Soit :

$$\tilde{F}(H,-K,L) = (-1)^L \tilde{F}^*(H,K,L), \quad (II,11,3)$$

4°) Valeur moyenne de l'intensité $I(h^-)$ dans un diagramme de poudre

$$I(\vec{h}^-) = \vec{F}(\vec{h}^-) \cdot \vec{F}^*(\vec{h}^-) - (\vec{F}(\vec{h}^-) \cdot \vec{e}) \cdot (\vec{F}^*(\vec{h}^-) \cdot \vec{e}) \text{ avec } \vec{e} = \vec{h}/|\vec{h}|.$$

$$\text{Posons : } \vec{F}(\vec{h}^-) = F_x \cdot \vec{X} + F_y \cdot \vec{Y} + F_z \cdot \vec{Z}$$

$$\text{et } \vec{e} = \alpha \cdot \vec{X} + \beta \cdot \vec{Y} + \gamma \cdot \vec{Z}$$

$\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$ sont les vecteurs unitaires sur les axes cristallins $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (maille orthorhombique) ;

On a donc :

$$\dot{i}(\vec{h}^-) = |F_x|^2 \cdot (1-\alpha^2) + |F_y|^2 \cdot (1-\beta^2) + |F_z|^2 \cdot (1-\gamma^2) + 2\alpha \cdot \beta (F_{xR} \cdot F_{yR} + F_{xI} \cdot F_{yI}) + 2\beta \cdot \gamma (F_{yR} \cdot F_{zR} + F_{yI} \cdot F_{zI}) + 2\gamma \cdot \alpha (F_{zR} \cdot F_{xR} + F_{zI} \cdot F_{xI})$$

- Les indices R et I désignent les parties réelles et imaginaires.

. On veut calculer l'intensité totale sur les raies $h k l$, $h k \bar{l}$, $h \bar{k} l$, $\bar{h} k l$;

Pour le premier double produit $(F_{xR} F_{yR} + F_{xI} F_{yI})$ (par exemple), on a en utilisant les formules (II,11,1), (II,11,2) et (II,11,3)

$$F_{xR}(H, K, L) \cdot F_{yR}(H, K, L) = F_{xR}(-H, K, L) \cdot F_{yR}(-H, K, L) = F_{xR}(H, -K, L^+) \cdot F_{yR}(H, -K, L^+) = F_{xR}(H, K, -L) \cdot F_{yR}(H, K, -L)$$

$$\text{et } F_{xI}(H, K, L) \cdot F_{yI}(H, K, L) = F_{xI}(-H, K, L) \cdot F_{yI}(-H, K, L) = F_{xI}(H, -K, L^+) \cdot F_{yI}(H, -K, L^+) = F_{xI}(H, K, -L) \cdot F_{yI}(H, K, -L)$$

Donc les termes du type $(F_{xR} F_{yR} + F_{xI} F_{yI})$ sont invariants dans les changements de signe $h k l$, $\bar{h} k l$, $h k \bar{l}$ et comme par contre les α , β , γ changent de signe avec les indices h , k , l , l'intensité totale s'exprime par la simple formule :

$$I_T(H, K, L^-) = P \cdot \left[|F_x|^2 \cdot (1-\alpha^2) + |F_y|^2 \cdot (1-\beta^2) + |F_z|^2 \cdot (1-\gamma^2) \right] \quad [II, I2]$$

où P est la multiplicité "orthorhombique" de la réflexion et α , β , γ les cosinus directeurs du vecteur diffusion \vec{h} .

Le TABLEAU VII donne les coefficients de projection $(1-\alpha^2)$, $(1-\beta^2)$, $(1-\gamma^2)$ pour toutes les raies étudiées de $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$.

Pour le calcul à la main des intensités, nous avons donc utilisé les formules suivantes :

$$I_T = P \cdot \left[|F_x|^2 \cdot (1-\alpha^2) + |F_y|^2 \cdot (1-\beta^2) + |F_z|^2 \cdot (1-\gamma^2) \right]$$

TABLEAU VII

h k l	H K L ⁻	I- α^2	I- β^2	I- δ^2	Raies
0 -0,44 0	0 0 0 ⁻	1,00	0,00	1,00	A
0 0,56 0	0 1 0 ⁻				B
0 -1,44 0	0 -1 0 ⁻				C
0 1,56 0	0 2 0 ⁻				D
0 -2,44 0	0 -2 0 ⁻				E
0 2,56 0	0 3 0 ⁻				F
0 -0,44 I	0 0 I ⁻	1,00	0,96	0,03	G
0 0,56 I	0 1 I ⁻	1,00	0,95	0,05	H
0 -1,44 I	0 -1 I ⁻	1,00	0,723	0,273	I
0 1,56 I	0 2 I ⁻	1,00	0,69	0,31	J
I -0,44 0	I 0 0 ⁻	0,032	0,967	1,00	K
I 0,56 0	I 1 0 ⁻	0,05	0,95	1,00	L
I -1,44 0	I -1 0 ⁻	0,26	0,74	1,00	M
I 1,56 0	I 2 0 ⁻	0,29	0,71	1,00	N

avec : $\vec{F}(H, K, L) = C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}) \cdot \vec{M}_j \cdot \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$.

Pour le calcul en machine, nous avons utilisé la formule brute suivante :

$$\vec{F}_1(H, K, L) = C \cdot \sum_j [(\vec{e} \cdot \vec{M}_j) \cdot \vec{e} - \vec{M}_j] \cdot f_j(\vec{h}) \cdot \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$$

où $\vec{e} = \vec{h} / |\vec{h}|$ et $-\vec{M}_{j_1} = (\vec{e} \cdot \vec{M}_j) \cdot \vec{e} - \vec{M}_j$,

avec : $I = 2 \cdot \vec{F}_1^* \cdot \vec{F}_1$

où le facteur 2 rend compte des deux raies $I(\vec{h})$ et $I(-\vec{h})$.

Si on appelle MX_j ; MY_j ; MZ_j les modules des composantes selon x, y et z du vecteur $-\vec{M}_j$ et α_j ; β_j ; γ_j les phases de ces mêmes composantes, on a les formules suivantes :

$$RFX = C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}) \cdot \cos(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j + \alpha_j) \cdot MX_j,$$

$$RFY = C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}) \cdot \cos(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j + \beta_j) \cdot MY_j,$$

$$RFZ = C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}) \cdot \cos(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j + \gamma_j) \cdot MZ_j,$$

$$IFX = C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}) \cdot \sin(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j + \alpha_j) \cdot MX_j,$$

$$IFY = C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}) \cdot \sin(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j + \beta_j) \cdot MY_j,$$

$$IFZ = C \cdot \sum_j f_j(\vec{h}) \cdot \sin(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j + \gamma_j) \cdot MZ_j.$$

RFX, RFY, RFZ représentent les parties réelles de F_x , F_y , F_z et IFX, IFY, IFZ les parties imaginaires correspondantes.

$\dot{i}(\vec{h}^-)$ s'exprime alors ainsi :

$$\dot{i}(\vec{h}^-) = 2 \cdot (RFX^2 + RFY^2 + RFZ^2 + IFX^2 + IFY^2 + IFZ^2)$$

en posant (dans le cas où H et L sont différents de 0) :

$$\vec{h}_1^- = (H, K-q, L), \quad \vec{h}_2^- = (H, K-q, -L), \quad \vec{h}_3^- = (-H, K-q, L), \quad \vec{h}_4^- = (-H, K-q, -L)$$

on a :

$$\dot{i}_{\text{cr}} = \sum_{i=1}^{P/2} \dot{i}(\vec{h}_i^-),$$

(P est la multiplicité orthorhombique).

5°) Choix du facteur de forme

Le facteur de forme choisi pour l'atome moyen ($\text{Fe}_x, \text{Cr}_{1-x}$) est (le "facteur de forme moyen") :

$$f_{\text{Fe,Cr}} = x \cdot f_{\text{Fe}^{3+}} + (1-x) \cdot f_{\text{Cr}^{3+}}.$$

Le facteur de forme du chrome trois fois ionisé a été pris égal au facteur de forme de l'ion Mn^{2+} (11).

Pour le fer, le facteur de forme choisi est de Fe^{3+} dans Fe_2O_3 (12) ; celui de U^{5+} a été pris égal à celui de U^{4+} dans UO_2 (13).

C H A P I T R E I I I

DETERMINATION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$

METHODE DES MODES ORTHOGONAUX

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE.

STRUCTURE MAGNETIQUE DE $UFe_{0,9}Cr_{0,1}O_4$.

I - METHODE DES MODES ORTHOGONAUX

1) Principe de la méthode

$$\begin{aligned} \text{Posons} \quad \vec{S1} &= \vec{S1}_d + \vec{S1}_{\bar{d}}, \quad \vec{S2} = \vec{S2}_d + \vec{S2}_{\bar{d}}, \\ \vec{S3} &= \vec{S3}_d + \vec{S3}_{\bar{d}}, \quad \vec{S4} = \vec{S4}_d + \vec{S4}_{\bar{d}} \quad [\text{III}, 0, 1]. \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \vec{S1}_{d,q} &= S_d / 2 \cdot (\vec{X}.a_1 \cdot \exp(i\alpha_1) + \vec{Y}.b_1 \cdot \exp(i\beta_1) + \vec{Z}.c_1 \cdot \exp(i\gamma_1)) \cdot \exp(2\pi i q y), \\ \vec{S1}_{\bar{d},q} &= S_{\bar{d}} / 2 \cdot (\vec{X}.\bar{a}_1 \cdot \exp(i\bar{\alpha}_1) + \vec{Y}.\bar{b}_1 \cdot \exp(i\bar{\beta}_1) + \vec{Z}.\bar{c}_1 \cdot \exp(i\bar{\gamma}_1)) \cdot \exp(2\pi i (q-1)y), \\ \vec{S2}_{d,q} &= S_d / 2 \cdot (\vec{X}.a_2 \cdot \exp(i\alpha_2) + \vec{Y}.b_2 \cdot \exp(i\beta_2) + \vec{Z}.c_2 \cdot \exp(i\gamma_2)) \cdot \exp(-2\pi i q y), \\ \vec{S2}_{\bar{d},q} &= S_{\bar{d}} / 2 \cdot (\vec{X}.\bar{a}_2 \cdot \exp(i\bar{\alpha}_2) + \vec{Y}.\bar{b}_2 \cdot \exp(i\bar{\beta}_2) + \vec{Z}.\bar{c}_2 \cdot \exp(i\bar{\gamma}_2)) \cdot \exp(-2\pi i (q-1)y), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et} \quad \vec{S3}_{d,q} &= \vec{S1}_{d,q} \cdot \exp(i\pi q), \quad \vec{S4}_{d,q} = \vec{S2}_{d,q} \cdot \exp(i\pi q), \\ \vec{S3}_{\bar{d},q} &= -\vec{S1}_{\bar{d},q} \cdot \exp(i\pi q), \quad \vec{S4}_{\bar{d},q} = -\vec{S2}_{\bar{d},q} \cdot \exp(i\pi q). \end{aligned}$$

[III, 0, 2]

Le "mode" D se propage selon le vecteur $\vec{q} = (0, q, 0)$
 et le "mode" \bar{D} se propage selon le vecteur $\vec{q}' = \vec{q} - (010)^*$.

En introduisant les vecteurs M_{jD} et $M_{j\bar{D}}$ on obtient :

$$\left. \begin{aligned} \vec{S}_{jD,q} &= \vec{M}_{jD} \cdot \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_j) \\ \vec{S}_{j\bar{D},q} &= \vec{M}_{j\bar{D}} \cdot \exp(2\pi i \vec{q}' \cdot \vec{r}_j) \end{aligned} \right\} \vec{M}_j = \vec{M}_{jD} + \vec{M}_{j\bar{D}} \quad [\text{III}, 0, 3]$$

Pour le mode D :

$$\begin{aligned} \vec{M1}_D &= \frac{S_D}{2} \cdot [a_1 \cdot \exp(i\alpha_1) \cdot \vec{X} + b_1 \cdot \exp(i\beta_1) \cdot \vec{Y} + c_1 \cdot \exp(i\gamma_1) \cdot \vec{Z}], \\ \vec{M2}_D &= \frac{S_D}{2} \cdot [a_2 \cdot \exp(i\alpha_2) \cdot \vec{X} + b_2 \cdot \exp(i\beta_2) \cdot \vec{Y} + c_2 \cdot \exp(i\gamma_2) \cdot \vec{Z}], \\ \vec{M3}_D &= \vec{M1}_D, \quad \vec{M4}_D = \vec{M2}_D, \quad [\text{III}, 0, 4] \end{aligned}$$

et pour le mode \bar{D} :

$$\begin{aligned} \vec{M1}_{\bar{D}} &= \frac{S_{\bar{D}}}{2} \cdot [\bar{a}_1 \cdot \exp(i\bar{\alpha}_1) \cdot \vec{X} + \bar{b}_1 \cdot \exp(i\bar{\beta}_1) \cdot \vec{Y} + \bar{c}_1 \cdot \exp(i\bar{\gamma}_1) \cdot \vec{Z}], \\ \vec{M2}_{\bar{D}} &= \frac{S_{\bar{D}}}{2} \cdot [\bar{a}_2 \cdot \exp(i\bar{\alpha}_2) \cdot \vec{X} + \bar{b}_2 \cdot \exp(i\bar{\beta}_2) \cdot \vec{Y} + \bar{c}_2 \cdot \exp(i\bar{\gamma}_2) \cdot \vec{Z}], \\ \vec{M3}_{\bar{D}} &= -\vec{M1}_{\bar{D}}, \quad \vec{M4}_{\bar{D}} = -\vec{M2}_{\bar{D}}. \quad [\text{III}, 0, 5] \end{aligned}$$

Comme :

$$\vec{F}(\vec{h}^2) = C \cdot f(\vec{h}^2) \cdot \left[\vec{M1} \cdot \exp(2\pi i Ky) + (-1)^L \cdot \vec{M2} \cdot \exp(-2\pi i Ky) + (-1)^{H+K} \cdot \vec{M3} \cdot \exp(2\pi i Ky) + (-1)^{H+K+L} \cdot \vec{M4} \cdot \exp(-2\pi i Ky) \right],$$

[II, I2]

* Précisons que les modes D et \bar{D} ainsi définis ne correspondent pas à des représentations du groupe (voir chap. IV, §III).

On voit que le mode D correspond uniquement aux raies du type $H+K = 2n$, tandis que le mode \bar{D} donne seulement les raies du type $H+K = 2n+1$.

Donc, pour $H+K = 2n$, on aura

$$\vec{F}(\vec{h}^2) = 2 \cdot C \cdot f(\vec{h}^2) \cdot \left[\vec{M1}_D \cdot \exp(2\pi i Ky) + (-I)^L \cdot \vec{M2}_D \cdot \exp(-2\pi i Ky) \right],$$

d'où ,

Pour $H+K = 2n$:

$$\begin{aligned} I_C(\vec{h}^2) = & P \cdot C \cdot f^2(\vec{h}^2) \cdot S_D^2 \cdot (a_1^2 + a_2^2 + (-I)^L \cdot 2 a_1 a_2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2 + 4\pi Ky)) \cdot (I - \alpha^2) + \\ & (b_1^2 + b_2^2 + (-I)^L \cdot 2 b_1 b_2 \cos(\beta_1 - \beta_2 + 4\pi Ky)) \cdot (I - \beta^2) + (c_1^2 + c_2^2 + (-I)^L \cdot 2 c_1 c_2 \cos(\\ & \gamma_1 - \gamma_2 + 4\pi Ky)) \cdot (I - \gamma^2) \quad [III, I] \end{aligned}$$

(α, β, γ étant les cosinus directeurs de \vec{h} et P la multiplicité (voir chap. II, II, 3)), et pour $H+K = 2n+1$:

$$\vec{F}(\vec{h}^2) = 2 \cdot C \cdot f(\vec{h}^2) \cdot \left[\vec{M1}_D \cdot \exp(2\pi i Ky) + (-I)^L \cdot \vec{M2}_D \cdot \exp(-2\pi i Ky) \right];$$

d'où

$$\begin{aligned} I_C(\vec{h}^2) = & P \cdot C \cdot f^2(\vec{h}^2) \cdot S_D^2 \cdot \left[(I - \alpha^2) \cdot (\bar{a}_1^2 + \bar{a}_2^2 + 2 \cdot (-I)^L \cdot \bar{a}_1 \bar{a}_2 \cos(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2 + \right. \\ & \left. 4\pi y(K-I)) + (I - \beta^2) \cdot (\bar{b}_1^2 + \bar{b}_2^2 + 2 \cdot (-I)^L \cdot \bar{b}_1 \bar{b}_2 \cos(\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_2 + 4\pi y(K-I)) + \right. \\ & \left. (I - \gamma^2) \cdot (\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2 + 2 \cdot (-I)^L \cdot \bar{c}_1 \bar{c}_2 \cos(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2 + 4\pi y(K-I)) \right] \cdot \quad [III, 2] \end{aligned}$$

Comme on le voit ici, les phases $\alpha_1, \bar{\alpha}_1, \beta_1, \bar{\beta}_1, \gamma_1, \bar{\gamma}_1$ restent indéterminées car elles n'interviennent pas dans l'expression de l'intensité où seuls les déphasages $\alpha_1 - \alpha_2, \bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2, \beta_1 - \beta_2, \bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_2, \gamma_1 - \gamma_2, \bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2$ entrent en jeu. Malgré cela un avantage certain de cette méthode est de découpler complètement la connaissance du mode D de celle du mode \bar{D} .

2) Etude des intensités observées

La raie G(001-) a pour intensité calculée

$$i_C(G) = 4 \cdot c \cdot f^2 \cdot S_D^2 \cdot \left[a_1^2 + a_2^2 - 2a_1 a_2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2) + 0,96 \cdot (b_1^2 + b_2^2 - 2b_1 b_2 \cos(\beta_1 - \beta_2)) + 0,03 \cdot (c_1^2 + c_2^2 - 2c_1 c_2 \cos(\gamma_1 - \gamma_2)) \right]^{(*)}$$

et l'intensité observée de G est nulle. Donc en première approximation, on a

$$a_1 = a_2 = a, \quad b_1 = b_2 = b, \quad \alpha_1 = \alpha_2, \quad \beta_1 = \beta_2. \quad [III, I, I]$$

Les raies A, D et E ont pour intensités calculées :

$$i_C(A) = 2 \cdot f^2(A) \cdot C \cdot S_D^2 \cdot \left[(a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2)) + (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \cos(\gamma_1 - \gamma_2)) \right],$$

$$i_C(D) = 2 \cdot f^2(D) \cdot C \cdot S_D^2 \cdot \left[(a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2 + 8\pi y)) + (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \cos(\gamma_1 - \gamma_2 + 8\pi y)) \right],$$

$$i_C(E) = 2 \cdot f^2(E) \cdot C \cdot S_D^2 \cdot \left[(a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2 - 8\pi y)) + (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \cos(\gamma_1 - \gamma_2 - 8\pi y)) \right].$$

Or les intensités observées sont respectivement :

$$i_0(A) \approx 0,9I, \quad i_0(D) \approx 0,35, \quad i_0(E) \approx 0,3;$$

avec les facteurs de forme, cela donne :

$$i_0(A)/f^2(A) \approx 0,93, \quad i_0(D)/f^2(D) \approx 0,44, \quad i_0(E)/f^2(E) \approx 0,43.$$

Cela conduit aussi à prendre : $c_1 = c_2 = c$ et $\gamma_1 = \gamma_2$ (III,1,2), car $8\pi y \approx -88^\circ 3$, soit presque un angle droit.

L'intensité d'une raie du mode D ($H+K = 2n$) s'écrit alors

$$i_C(\vec{h}) = P \cdot f^2 \cdot C \cdot 2S_D^2 \cdot \left[(I - \alpha^2)a^2 + (I - \beta^2)b^2 + (I - \gamma^2)c^2 \right] \cdot (I + (-I)^L \cdot \cos(4\pi K y)).$$

* voir le tableau VII, page 17.

La raie H(0 1 1 $\bar{1}$) a pour intensité calculée

$$i_C(H) = 4 \cdot c \cdot f^2 \cdot S_D^2 \cdot \left[(\bar{a}_1^2 + \bar{a}_2^2 - 2\bar{a}_1\bar{a}_2 \cos(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2)) + 0,95 \cdot (\bar{b}_1^2 + \bar{b}_2^2 - 2\bar{b}_1\bar{b}_2 \cos(\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_2)) \right. \\ \left. + 0,05 \cdot (\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2 - 2\bar{c}_1\bar{c}_2 \cos(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2)) \right] \quad (* \text{ page précédente})$$

La raie H n'est pas non plus observée, donc $I_0(H) = 0$, ce qui conduit à

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_2 = \bar{a}, \quad \bar{b}_1 = \bar{b}_2 = \bar{b}, \quad \bar{\alpha}_1 = \bar{\alpha}_2, \quad \bar{\beta}_1 = \bar{\beta}_2. \quad \text{III,2,I}$$

Les raies B, C et F ont pour intensités calculées :

$$i_C(B) = 2 \cdot c \cdot f^2(\theta) \cdot S_D^2 \cdot \left[(\bar{a}_1^2 + \bar{a}_2^2 + 2\bar{a}_1\bar{a}_2 \cos(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2)) + (\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2 + 2\bar{c}_1\bar{c}_2 \cos(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2)) \right],$$

$$i_C(C) = 2 \cdot c \cdot f^2(\theta) \cdot S_D^2 \cdot \left[(\bar{a}_1^2 + \bar{a}_2^2 + 2\bar{a}_1\bar{a}_2 \cos(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2 - 8\pi y)) + (\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2 + 2\bar{c}_1\bar{c}_2 \cos(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2 - 8\pi y)) \right],$$

$$i_C(F) = 2 \cdot c \cdot f^2(\theta) \cdot S_D^2 \cdot \left[(\bar{a}_1^2 + \bar{a}_2^2 + 2\bar{a}_1\bar{a}_2 \cos(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2 + 8\pi y)) + (\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2 + 2\bar{c}_1\bar{c}_2 \cos(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2 + 8\pi y)) \right].$$

Or les intensités observées sont respectivement :

$$I_0(B) \approx 1,7, \quad I_0(C) \approx 0,8, \quad I_0(F) \approx 0,8 \text{ (à } 0,6 \text{ ?)},$$

ce qui donne :

$$I_0(B)/f^2(B) \approx 1,8, \quad I_0(C)/f^2(C) \approx 1,0, \quad I_0(F)/f^2(F) \approx \text{de } 0,8 \\ \text{à } 1,2.$$

Cela conduit aussi à prendre :

$$\bar{c}_1 = \bar{c}_2 = \bar{c} \quad \text{et} \quad \bar{\gamma}_1 = \bar{\gamma}_2 \quad [\text{III,2,2}]$$

et pour le mode \bar{D} , on aura :

$$H+K=2n+1$$

$$i_C(\bar{h}^2) = P \cdot f^2 \cdot C \cdot 2S_D^2 \cdot \left[(1-\alpha^2)\bar{a}^2 + (1-\beta^2)\bar{b}^2 + (1-\gamma^2)\bar{c}^2 \right] \cdot (1+(-1)^L \cos(4\pi y(K-I)))$$

[III,4]

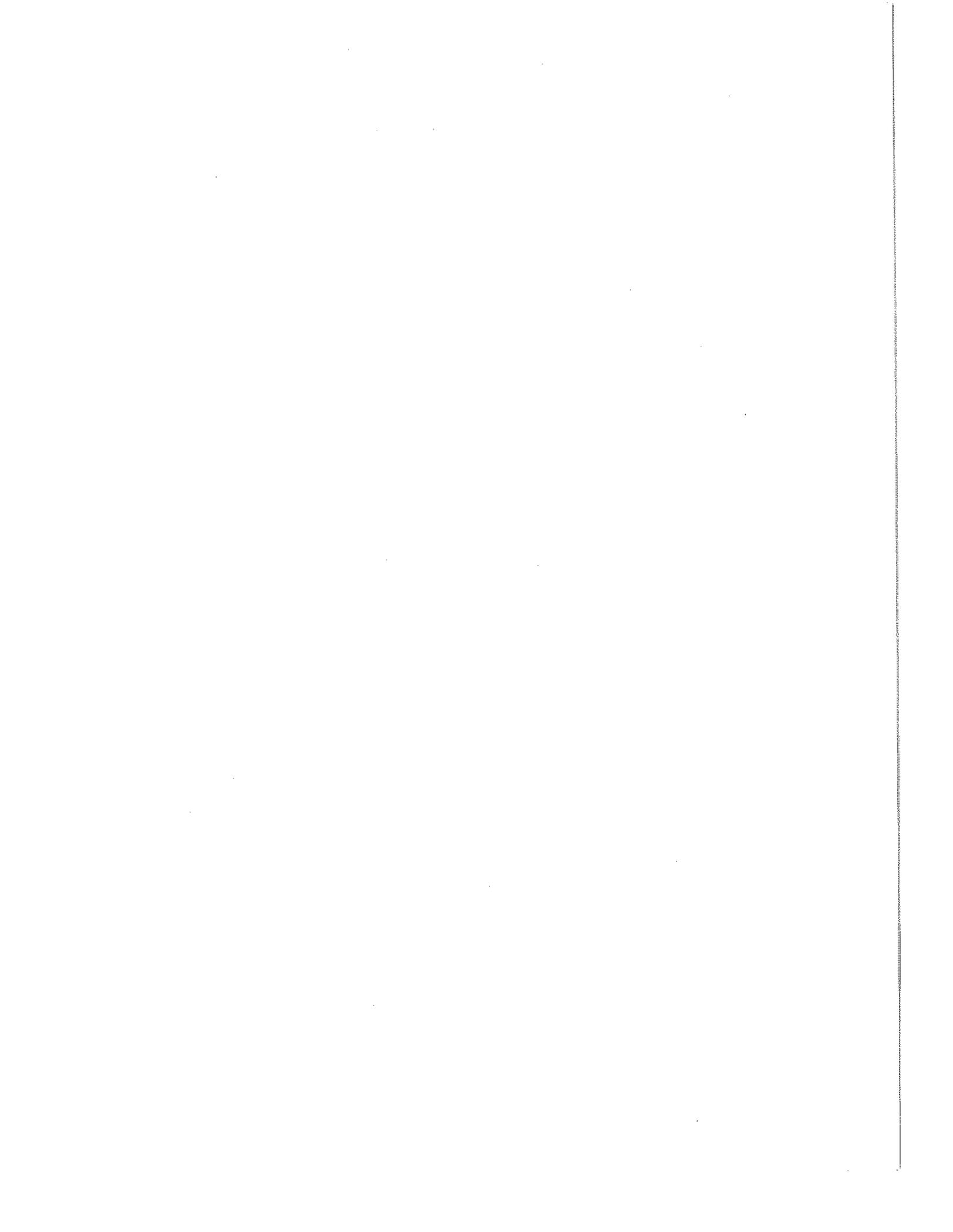


TABLEAU VIII

Mode	Raie	H	K	L ⁻	$I_{Alg} / (c^2 \cdot f^2)$
D	A	0	0	0 ⁻	$2.S_D^2 \cdot (a^2 + c^2) \cdot 2$
	D	0	2	0 ⁻	$2.S_D^2 \cdot (a^2 + c^2) \cdot (I + \cos(8\pi\gamma))$
	E	0	-2	0 ⁻	$2.S_D^2 \cdot (a^2 + c^2) \cdot (I + \cos(-8\pi\gamma))$
	G	0	0	I ⁻	$2.S_D^2 \cdot (a^2 + 0,96.b^2 + 0,03.c^2) \cdot (I - \cos 0)$
	L	I	I	0 ⁻	$2.S_D^2 \cdot (0,05.a^2 + 0,95.b^2 + c^2) \cdot (I + \cos(4\pi\gamma))$
	J	0	2	I ⁻	$2.S_D^2 \cdot (a^2 + 0,69.b^2 + 0,31.c^2) \cdot (I - \cos(8\pi\gamma))$
	M	I	-I	0 ⁻	$2.S_D^2 \cdot (0,26.a^2 + 0,74.b^2 + c^2) \cdot (I + \cos(-8\pi\gamma))$
D̄	B	0	I	0 ⁻	$2.S_{D̄}^2 \cdot (\bar{a}^2 + \bar{c}^2) \cdot 2$
	C	0	-I	0 ⁻	$2.S_{D̄}^2 \cdot (\bar{a}^2 + \bar{c}^2) \cdot (I + \cos(-8\pi\gamma))$
	F	0	3	0 ⁻	$2.S_{D̄}^2 \cdot (\bar{a}^2 + \bar{c}^2) \cdot (I + \cos(8\pi\gamma))$
	H	0	I	I ⁻	$2.S_{D̄}^2 \cdot (\bar{a}^2 + 0,95.\bar{b}^2 + 0,05.\bar{c}^2) \cdot (I - \cos 0)$
	K	I	0	0 ⁻	$2.S_{D̄}^2 \cdot (0,032.\bar{a}^2 + 0,967.\bar{b}^2 + \bar{c}^2) \cdot (I + \cos(-4\pi\gamma))$
	I	0	-I	I ⁻	$2.S_{D̄}^2 \cdot (\bar{a}^2 + 0,723.\bar{b}^2 + 0,277.\bar{c}^2) \cdot (I - \cos(-8\pi\gamma))$
	N	I	2	0 ⁻	$2.S_{D̄}^2 \cdot (0,29.\bar{a}^2 + 0,71.\bar{b}^2 + \bar{c}^2) \cdot (I + \cos(4\pi\gamma))$

* Valeurs très imprécises dues à l'empiètement de réflexions intenses.

* * Raies formant un paquet dont l'intensité est imprécise.

* * * Valeur imprécise comprise entre 3 et 5.

. Le problème se réduit donc à la détermination des variables : S_D , $S_{\bar{D}}$, a , \bar{a} , b , \bar{b} , c , \bar{c} à l'aide des intensités observées, problème qui est résolu aisément en utilisant les formules énoncées plus haut. Ce travail est résumé par le tableau VIII.

. Pour avoir un modèle à moments magnétiques constants, exigence raisonnable dans des composés ioniques telle que les solutions solides $UFexCr_{1-x}O_4$, on essaiera de trouver des modes D et \bar{D} à modules constants et qui soient toujours perpendiculaires entre eux ; ces deux conditions sont à imposer du fait que les moments quadratiques S_D et $S_{\bar{D}}$ moyens ne sont pas les mêmes :

$$S_D = 1,13 \mu_B \quad \text{et} \quad S_{\bar{D}} = 2,06 \mu_B$$

Le mode \bar{D} est un mode simple vu que $\bar{a} = 0$ et $\bar{b} = \bar{c} = 1$, le mode \bar{D} est donc à module constant si $\bar{\beta} = \bar{\gamma} \pm \pi/2$; quant au mode D, il faut que les phases α , β et γ vérifient les formules du Tableau VI. (page 10). De toute façon, le mode \bar{D} sera une "cycloïde" dans le plan yOz (\vec{b} , \vec{c}) et le mode D une configuration de moments magnétiques tournant régulièrement dans un plan oblique (0,1,1).

Il est donc impossible d'obtenir par un mélange de ces deux modes une structure à module constant quel que soit le déphasage choisi entre α et $\bar{\beta}$ (par exemple).

Comme les relations les plus gênantes pour obtenir l'orthogonalité simultanée de S_{1D} avec $S_{1\bar{D}}$ et de S_{2D} avec $S_{2\bar{D}}$ sont les équations.

$$\alpha_1 = \alpha_2, \quad \beta_1 = \beta_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2, \quad \bar{\alpha}_1 = \bar{\alpha}_2, \quad \bar{\beta}_1 = \bar{\beta}_2, \quad \bar{\gamma}_1 = \bar{\gamma}_2.$$

et comme elles proviennent de l'inobservation des raies G et H et des rapports voisins de 2 entre les raies A et D, A et E, B et C, B et F alors que les raies E et F sont évaluées avec très peu de précision, il est possible que les relations citées plus haut ne soient que grossièrement approchées.

Nous allons donc construire le modèle le moins défavorable possible du point de vue de la variation des modules. Ce modèle est le modèle représenté par la figure 7 pour lequel :

$$\frac{(\vec{SI}_D, \vec{SI}_D) + (\vec{S2}_D, \vec{S2}_D)}{2} = 90^\circ$$

et aussi :

$$\frac{(\vec{S3}_D, \vec{S3}_D) + (\vec{S4}_D, \vec{S4}_D)}{2} = 90^\circ$$

Les moments magnétiques dessinés sur la figure 7 ont été ramenés à la cote $y = 0$ pour la clarté du dessin ; ainsi

$$\vec{SI}_D(0) = \vec{MI}_D + \vec{MI}_D^* , \quad \vec{S2}_D(0) = \vec{M2}_D + \vec{M2}_D^* ,$$

$$\vec{SI}_D(0) = \vec{MI}_D + \vec{MI}_D^* , \quad \vec{S2}_D(0) = \vec{M2}_D + \vec{M2}_D^* .$$

II - AFFINEMENT ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE

La figure 7 représente cette structure ramenée à la cote $y = 0$ et projetée sur la plan $y = 0$ z (\vec{b} , \vec{c}). Le TABLEAU IX donne les valeurs numériques des composantes a , b , c , α , β , γ des quatre vecteurs \vec{M}_j qui correspondent à la figure, à ceci près que l'on a rendu tous les modules égaux en conservant les directions (ce module est de $2,8 \mu_B$).

TABLEAU IX

\vec{M}_j	$Sa/\sqrt{2}$	$Sb/\sqrt{2}$	$Sc/\sqrt{2}$	α	β	γ
$\vec{M1}$	0,2	0,48	0,48	0,0	-83,0	-173,0
$\vec{M2}$	0,2	0,48	0,48	0,0	-48,0	-138,0
$\vec{M3}$	0,2	0,48	0,48	0,0	48,0	-42,0
$\vec{M4}$	0,2	0,48	0,48	0,0	83,0	-7,0

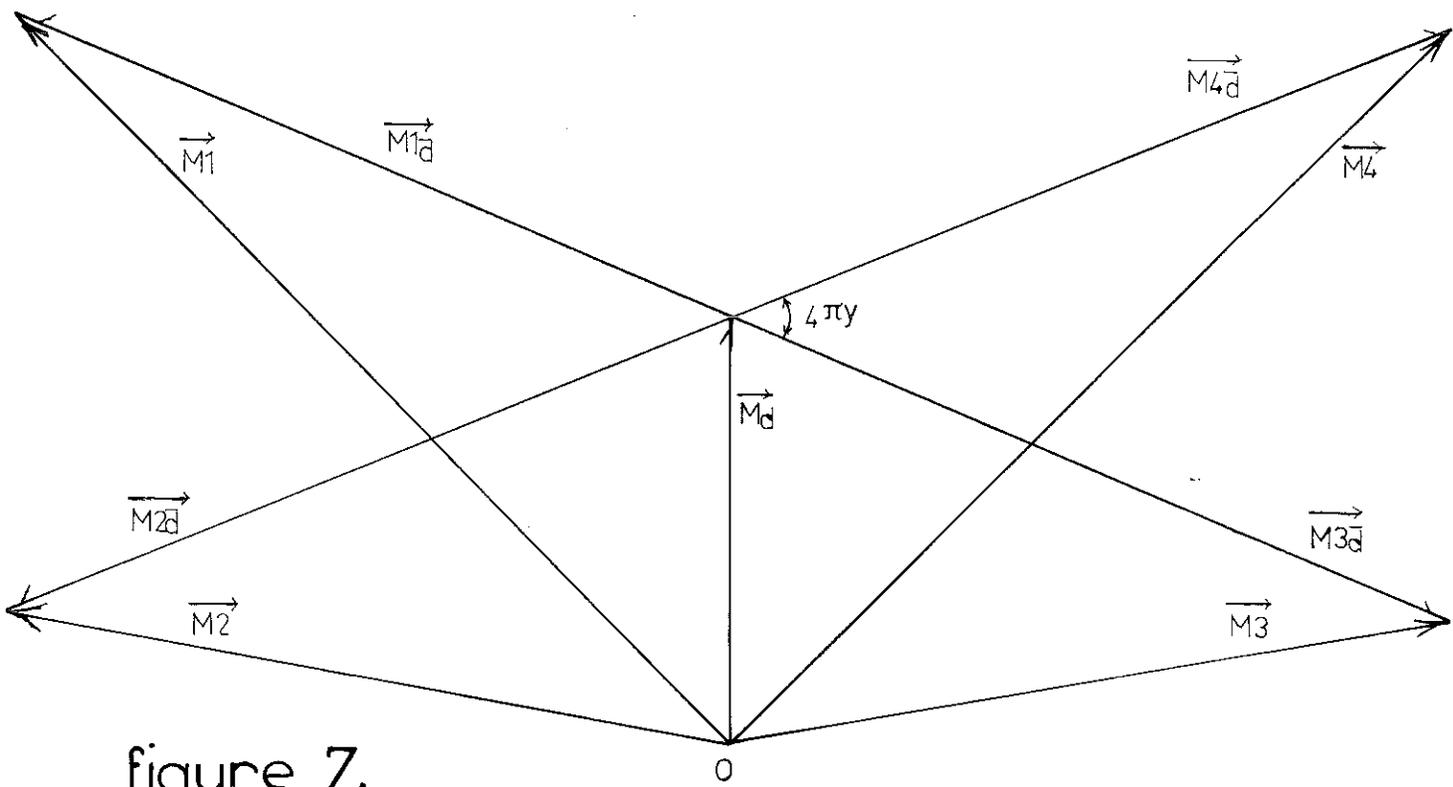


figure 7.

MODELE APPROCHE DEDUIT DE LA METHODE DES
 MODES D ET \bar{D} DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{UFe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_4$.

Ce modèle donne un résidu de 33%, mais en appliquant la méthode du gradient-simplex décrite dans l'annexe A II (calculs faits à la CAE 510 du C.N.R.S.), il a convergé vers celui qui est représenté par le TABLEAU X qui correspond à un résidu de 11,6%. Ce modèle néglige, comme tous les précédents, la contribution de l'uranium. Si on se limite aux seules réflexions connues avec une précision égale ou inférieure à 15%, le résidu cristallographique est de

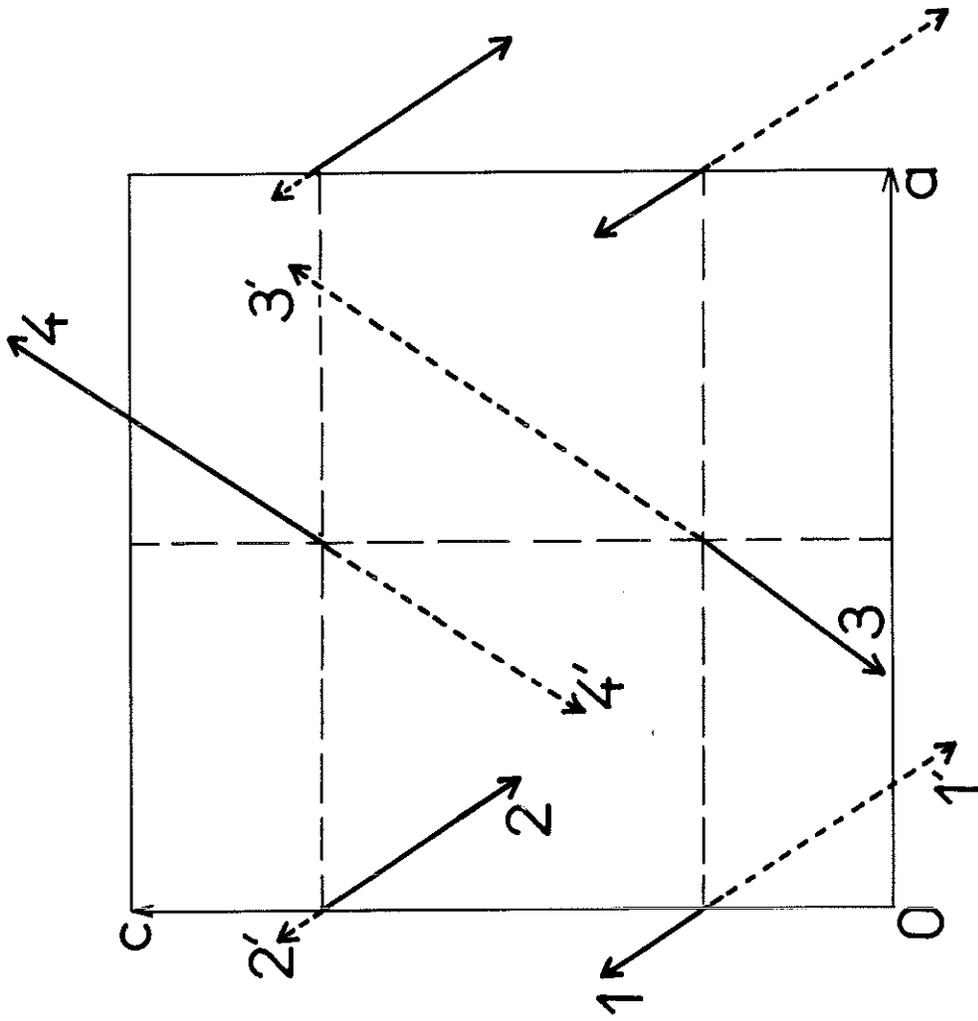
$$R = 7,7\%$$

TABLEAU X

\vec{M}_j	$S_a/\sqrt{2}$	$S_b/\sqrt{2}$	$S_c/\sqrt{2}$	α	β	γ
\vec{M}_1	0,285I	0,6304	0,4620	35,4	35,4-90°	35,4-180°
\vec{M}_2	0,285I	0,6304	0,4620	7,19	7,19-90°	7,19-180°
\vec{M}_3	0,285I	0,6304	0,4620	1,38	1,38+90°	1,38
\vec{M}_4	0,285I	0,6304	0,4620	-39,31	-39,31+90°	-39,31

L'examen du TABLEAU X montre que les moments des atomes (Fe, Cr) des familles (1,2) d'une part et (3,4) d'autre part, se trouvent dans des plans parallèles au vecteur de propagation, plans dont les normales font respectivement un angle voisin de +30° et de -30° avec \vec{a} . La figure 8, qui représente ce modèle magnétique en projection selon \vec{b} , montre bien cette caractéristique de la structure de $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$.

D'autre part, le TABLEAU XI où sont groupées les composantes des vecteurs $S_1, S_{1'}, S_2, S_{2'}, S_3, S_{3'}, S_4$ et $S_{4'}$, montre bien le pseudo-parallélisme entre les moments des proches voisins. La figure 9 montre la structure en projection selon \vec{a} ; on y retrouve les caractéristiques citées plus haut. Les figures 10 A et 10 B représentent les moments magnétiques 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part, dans leurs plans de rotation respectifs.



STRUCTURE MAGNETIQUE DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ EN
 PROJECTION SELON \vec{b} .
 figure 8 .

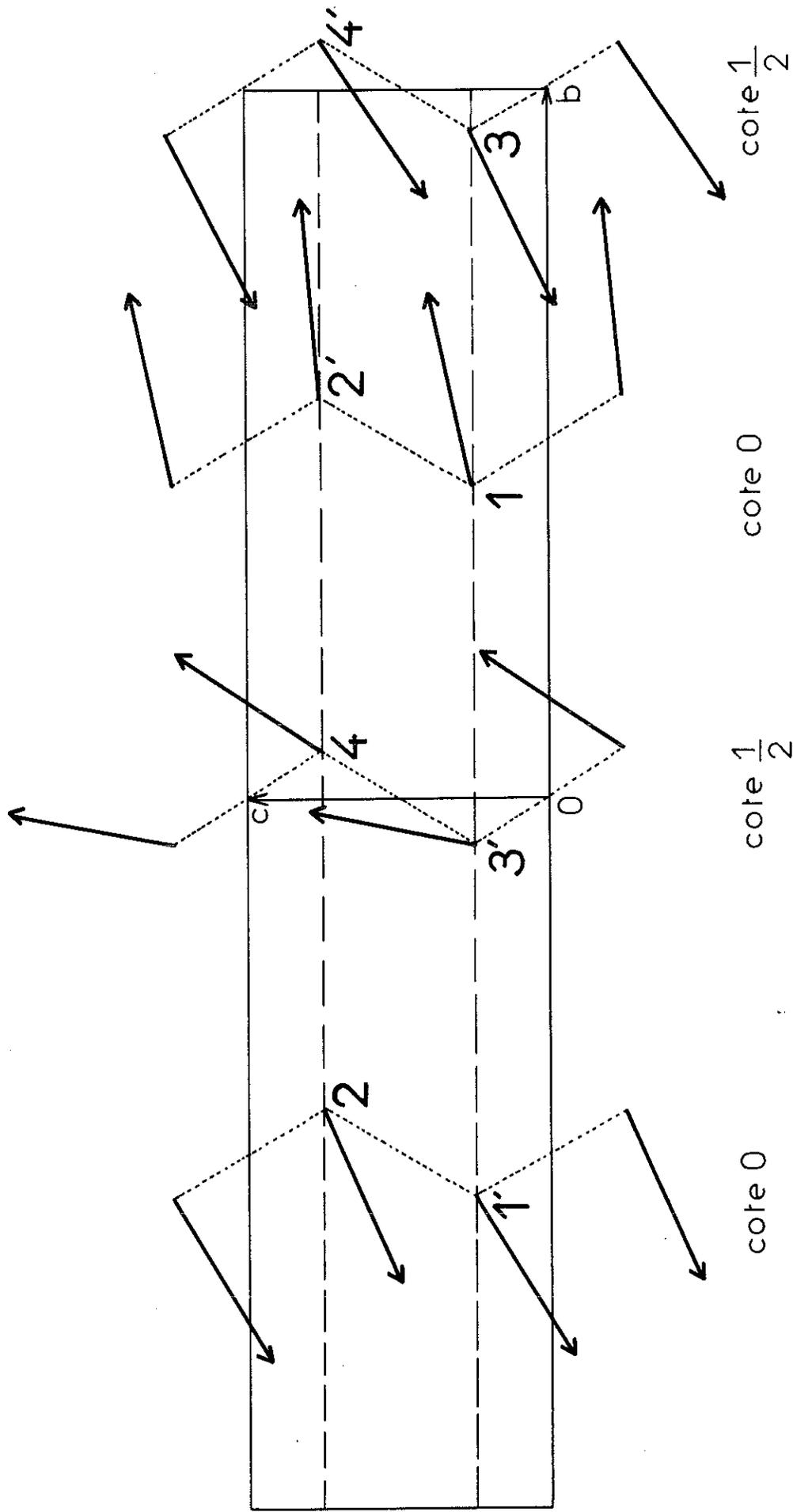


figure 9.
 STRUCTURE MAGNETIQUE DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ EN PROJECTION
 SELON \vec{a} .

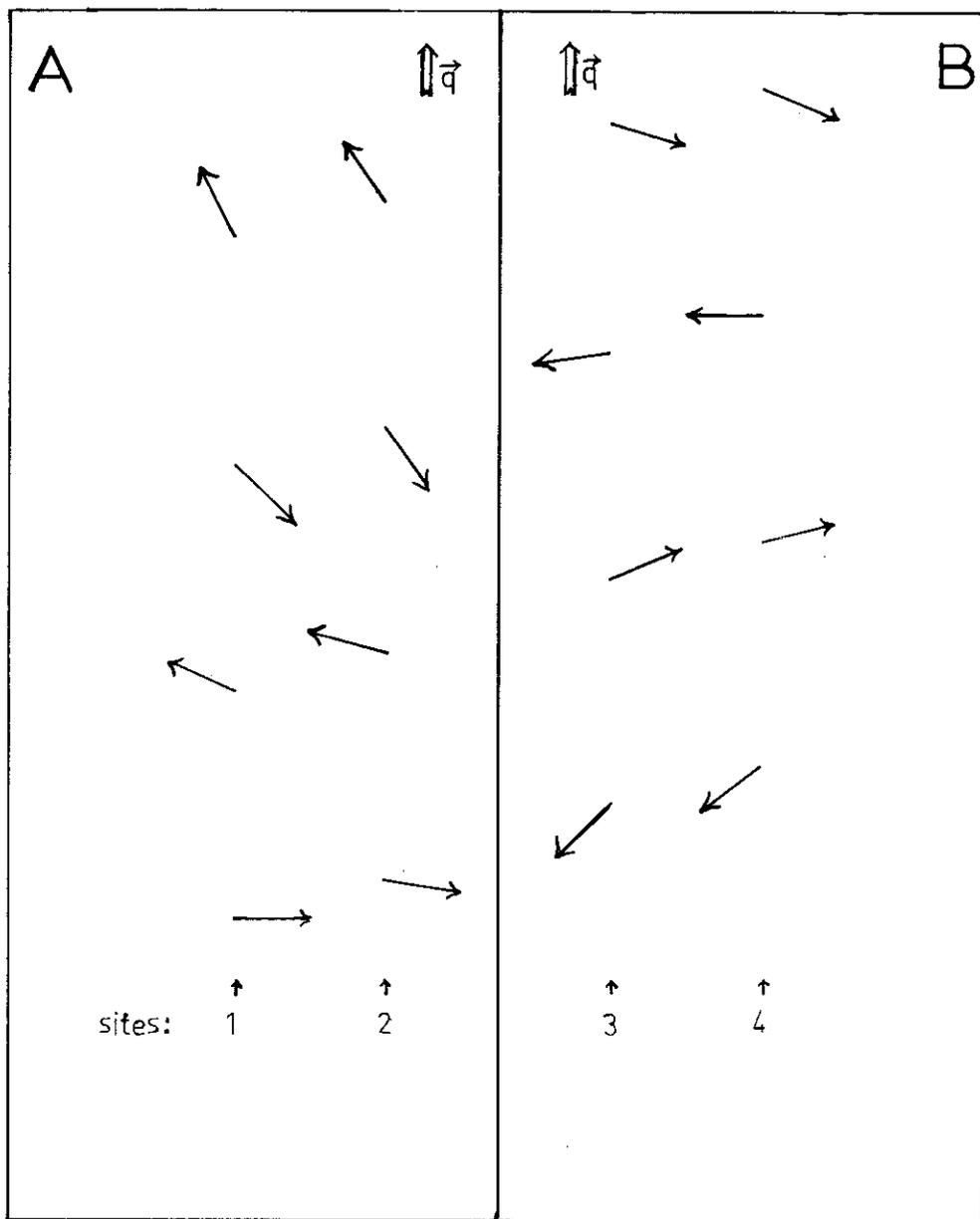


figure 10 .

MOMENTS MAGNETIQUES DES ATOMES 1, 2 ET 3, 4
 DANS LEURS PLANS DE PROPAGATION RESPECTIFS A ET B .

Le module du moment magnétique de l'atome moyen (Fe, Cr) est :

$$\mu(\text{Fe,Cr}) = 3,3 \mu_B$$

La figure 11 représente la structure en perspective (projection selon 111).

TABLEAU XI

atome	Composante en μ_B selon		
	a	b	c
1(0 y $\frac{1}{4}$)	-0,46	3,19	0,71
2(0 \bar{y} $\frac{3}{4}$)	0,84	-2,92	-1,29
3($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}+y$ $\frac{1}{4}$)	-0,89	-2,86	-1,38
4($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}-y$ $\frac{3}{4}$)	1,56	1,62	2,40
1'(0 y-1 $\frac{1}{4}$)	1,07	-2,66	-1,64
2'(0 1-y $\frac{3}{4}$)	-0,19	3,28	0,30
3'($\frac{1}{2}$ y- $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$)	1,78	0,48	2,74
4'($\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}-y$ $\frac{3}{4}$)	-1,13	-2,57	-1,74

Les moments magnétiques des atomes d'uranium n'ont pu être déterminés du fait de l'imprécision des mesures de diffraction neutronique, imprécision des mesures de diffraction neutronique, imprécision due surtout à la faiblesse des intensités magnétiques devant le fond continu et devant les réflexions dues aux longueurs d'onde $\lambda/2$ et $\lambda/3$ ($\lambda = 2,015 \text{ \AA}$).

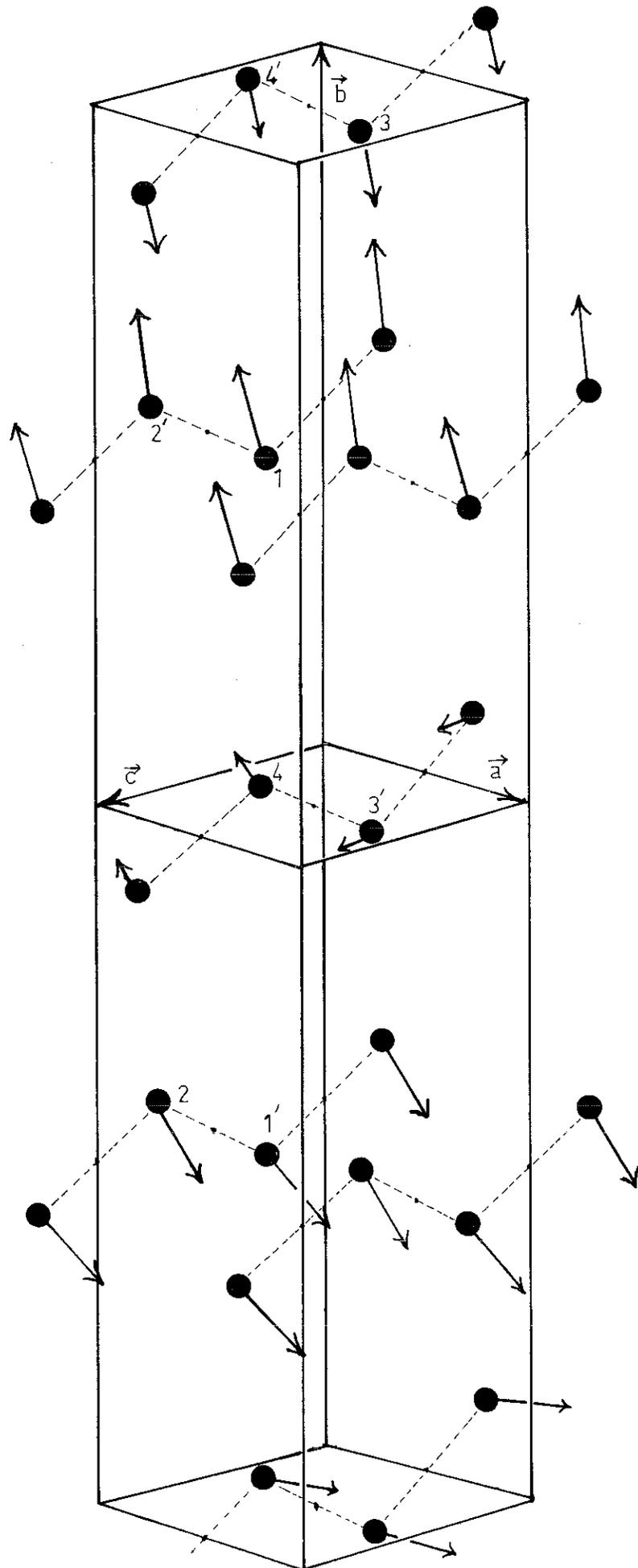


figure 11.

STRUCTURE MAGNETIQUE
 DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ EN
 PERSPECTIVE .

Le TABLEAU XII montre l'accord observé en négligeant la contribution de l'uranium) entre les intensités observées et calculées.

TABLEAU XII

h k l	Intensités	
	observées	calculées
0 0 0 [±]	0,91	0,79
0 1 0 ⁻	1,70	1,73
0 1 0 ⁺	0,86	0,91
0 2 0 ⁻	0,35	0,58
0 0 1 [±]	non obs.	0,14
0 1 1 ⁻	non obs.	0,04
0 2 0 ⁺	0,3	0,14
1 0 0 [±]	5,8	5,8
1 1 0 ⁻	*	1,04
0 3 0 ⁻	*	0,5
0 1 1 ⁺	1,4	1,5
0 2 1 ⁻	1,8	0,28
1 1 0 ⁺		0,86
1 2 0 ⁻	**	3,47

* valeurs très imprécises dues à l'empiètement de réflexions intenses.

** valeur imprécise comprise entre 3 et 5.

XII - STRUCTURE MAGNETIQUE DE $UFe_{0,9}Cr_{0,1}O_4$

L'examen du diagramme différence (fig. 5) fait apparaître d'une part des satellites analogues à ceux observés pour $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ et d'autre part une composante ferromagnétique notable sur la raie (110).

La partie "spirale" a été déterminée à l'aide de la méthode gradient-simplex (annexe A II) en partant d'un modèle voisin du modèle trouvé pour $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$. Le modèle obtenu est décrit par le TABLEAU XIII. Le moment magnétique attribué à la partie spirale est $4,1 \mu_B$ (il s'agit du moment quadratique moyen) ; le résidu cristallographique étant de 7,7%.

La partie ferromagnétique a été évaluée à environ $1 \mu_B$; vu que les moments magnétiques ont toujours été trouvés dans des plans obliques faisant des angles dièdres de $\pm 30^\circ$ avec le plan $y 0 z$ il est vraisemblable qu'il en soit de même ici ; nous supposerons que les moments magnétiques ont des directions faisant des angles de $\pm 30^\circ$ avec l'axe z dans le plan $x 0 z$ et que, en conséquence, il apparaît aussi un mode C_x ($++--$) dont les intensités de diffraction n'ont pu être détectées et dont le module serait $S_x = 0,5 \mu_B$.

Le TABLEAU XIV montre que cette hypothèse est raisonnable.

Le couplage des deux parties ne s'impose pas, il se peut en effet que les deux structures coexistent avec le module $4,28 \mu_B$ pour les deux, et les proportions de 92% pour la spirale et 8% pour la structure $C_x F_z$ (correspondant aux concentrations de fer et chrome à peu de chose près (0,9 et 0,1)). En couplant les deux structures, on doit s'attendre à obtenir une configuration analogue à celle d'une structure de type spirale dans un champ magnétique. Le moment total observé est toujours de l'ordre de $2,28 \mu_B$. Dans ce cas, il doit nécessairement exister des spirales correspondant aux vecteurs de propagation $2\vec{q}$, $3\vec{q}$, etc... que nous appellerons des harmoniques et qui sont couplées avec les deux "sous-structures" que nous avons mises en évidence, ceci afin de préserver la constance du module des moments magnétiques. Etant donné leur faible amplitude, ces harmoniques n'ont pu être détectées.

TABLEAU XIII

\vec{M}_j	$Sa/\sqrt{2}$	$Sb/\sqrt{2}$	$Sc/\sqrt{2}$	α	β	γ
\vec{M}_1	0,423	0,761	0,548	0°	-90°	-180°
\vec{M}_2	0,423	0,761	0,548	17°2	17°2-90°	17°2-180°
\vec{M}_3	0,423	0,761	0,548	34°4	34°4+90°	34°4
\vec{M}_4	0,423	0,761	0,548	51°6	51°6+90°	51°6

TABLEAU XIV

h k l	± Spirale Fz Ferro. Cx Anti-ferro.	Intensités	
		obs.	cal.
0 0 0 ⁺		1,62	1,66
0 1 0 ⁻		2,38	2,42
0 1 0 Cx		non obs.	0,435
0 1 0 ⁺		2,0	1,65
0 2 0 ⁻		0,95	0,94
0 2 0 Fz		*	0,87
0 0 1 ⁺		non obs.	0,061
0 1 1 ⁻		non obs.	0,374
1 0 0 ⁺	}	10,45	9,36
1 1 0 ⁻			1,93
1 1 0 Fz		3	3

(*) Partie magnétique trop faible devant la partie nucléaire et le fond continu.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ DANS LE CADRE DE LA THEORIE MACROSCOPIQUE (14)

I - REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES OBTENUES PAR LA METHODE D'OLBRYCHSKI (15)

Nous avons vu que le groupe d'espace cristallographique des solutions solides $UFe_xCr_{1-x}O_4$ est le groupe orthorhombique Pbcn.

Les sites de la position 4c de Pbcn (sites dans lesquels se trouvent tous les atomes magnétiques) sont numérotés comme suit :

(1)	0	y	1/4	(2)	0	\bar{y}	3/4
(3)	1/2	1/2+y	1/4	(4)	1/2	1/2-y	3/4

Le vecteur de propagation est du type \vec{q} (0, q, 0).

Les éléments générateurs (5) du groupe Pbcn sont :

$$\begin{aligned}2_{1x} &= (2x | 1/2 \ 1/2 \ 0) \\ 2_y &= (2y | 0 \ 0 \ 1/2) \\ \bar{1} &= (\bar{1} | 0 \ 0 \ 0) ;\end{aligned}$$

de plus, on a les éléments :

$$2_{1z} = (2z|1/2 \ 1/2 \ 1/2) = (2x|1/2 \ 1/2 \ 0) \cdot (2y|0 \ 0 \ 1/2) \cdot (e|0 \ 0 \ 1),$$

$$b = (2x|1/2 \ 1/2 \ 0) \cdot (\bar{1}|0 \ 0 \ 0), \quad c = (2y|0 \ 0 \ 1/2) \cdot (\bar{1}|0 \ 0 \ 0),$$

$$n = (2z|1/2 \ 1/2 \ 1/2) \cdot (\bar{1}|0 \ 0 \ 0).$$

Etudions l'action de ces différents opérateurs sur le vecteur polaire $\vec{q} = (0, q, 0)$, on a

$$2_{1x}\vec{q} = -\vec{q}, \quad 2_y\vec{q} = \vec{q}, \quad 2_{1z}\vec{q} = -\vec{q}, \quad b\vec{q} = m_x\vec{q} = \vec{q},$$

$$c\vec{q} = m_y\vec{q} = -\vec{q}, \quad n\vec{q} = m_z\vec{q} = \vec{q}.$$

Seuls les éléments 2_y , b et n conservent le vecteur \vec{q} , le groupe du vecteur \vec{q} (¹⁶) est donc le groupe $Pb2n$ (\vec{q} et $-\vec{q}$ ne sont pas équivalents à un vecteur du réseau réciproque près).

Les relations

$$b^2 = (e|0 \ I \ 0), \quad 2_y^2 = (e|0 \ 0 \ 0), \quad n^2 = (e|I \ I \ 0), \quad b \cdot 2_y = 2_y \cdot b,$$

$$b \cdot n = n \cdot b.$$

(en négligeant les translations (100) et (001)) nous conduisent aux représentations du TABLEAU XV.

TABLEAU XV

$\Gamma^{(*)}$	e	b	2_y	n
Γ_1^+	I	β	I	β
Γ_2^+	I	β	-I	$-\beta$
Γ_1^-	I	$-\beta$	I	$-\beta$
Γ_2^-	I	$-\beta$	-I	β

(*) $\beta = \exp(i\pi q)$; $\Gamma_1^{*+}, \Gamma_2^{*+}, \Gamma_1^{*-}, \Gamma_2^{*-}$ sont aussi des représentations irréductibles de $Pb2n$.

II - VECTEURS DE BASE DES REPRÉSENTATIONS IRREDUCTIBLES DU GROUPE $Pb2n$

Le TABLEAU XVI (*) indique les correspondances entre les sites (1), (2), (3), (4) de la position 4c.

TABLEAU XVI

e	2_y	b	n
1	1	3	3
2	2	4	4
3	3	1+ [010]	1+ [010]
4	4	2+ [010]	2+ [010]

Les vecteurs de base ont été obtenus par la méthode de l'opérateur de projection

$$P_{ij}(\phi) = \sum_{R \in G} \Gamma_{ij}^*(R) \cdot R(\phi)$$

où ϕ est une fonction et où $\Gamma_{ij}^*(R)$ désigne le conjugué complexe de l'élément $\Gamma_{ij}(R)$ de la représentation $\Gamma(R)$ de l'opérateur R dans la représentation Γ .

Le TABLEAU XVII groupe tous les vecteurs de base des diverses représentations de $Pb2n$ (les représentations conjuguées complexes des représentations Γ_1^\pm et Γ_2^\pm donnant des vecteurs de base conjugués complexes n'y figurent pas).

* Nous avons négligé les translations $\pm(001)$ et $\pm(100)$ dont les représentatives sont des matrices unité.

TABLEAU XVII

Représentations	Vecteurs de base		
	X	Y	Z
Γ_1^+	0	$\begin{cases} S1_y + \beta^* . S3_y \\ S2_y + \beta^* . S4_y \end{cases}$	0
Γ_1^-	0	$\begin{cases} S1_y - \beta^* . S3_y \\ S2_y - \beta^* . S4_y \end{cases}$	0
Γ_2^+	$\begin{cases} S1_x - \beta^* . S3_x \\ S2_x - \beta^* . S4_x \end{cases}$	0	$\begin{cases} S1_z + \beta^* . S3_z \\ S2_z + \beta^* . S4_z \end{cases}$
Γ_2^-	$\begin{cases} S1_x + \beta^* . S3_x \\ S2_x + \beta^* . S4_x \end{cases}$	0	$\begin{cases} S1_z - \beta^* . S3_z \\ S2_z - \beta^* . S4_z \end{cases}$

III - DISCUSSION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ DANS LE
 CADRE DE LA THEORIE MACROSCOPIQUE (14)

La structure trouvée pour $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ ne correspond à aucune des représentations dont les vecteurs de base sont donnés dans le TABLEAU XVI ; en effet, la structure trouvée n'est ni une hélice d'axe normal du plan xOz, ni une structure colinéaire sinusoïdale selon \vec{b} . Pour justifier une structure telle que celle que nous avons observée, il nous faut donc coupler entre elles des représentations comme Γ_1^+ et Γ_2^+ , Γ_1^- et Γ_2^- , Γ_1^+ et Γ_2^- , Γ_1^- et Γ_2^+ ; la règle à respecter est l'orthogonalité des fonctions S_{xj} et S_{yj} d'une part, S_{zj} et S_{yj} d'autre part, autrement dit :

$$\sum_{j,p}^{\infty} Sx_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j) . Sy_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j) = 0 ,$$

$$\sum_{j,p}^{\infty} Sz_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j) . Sy_j(\vec{R}_p + \vec{r}_j) = 0 .$$

Les notations prises ici sont les mêmes que celles du chapitre II.

Ces notations étant respectées, les termes du second ordre de l'hamiltonien couplant S_x et S_y d'une part, S_z et S_y d'autre part seront nuls. La seule façon de réaliser ces conditions est d'écrire les vecteurs \vec{M}_j (voir chapitre II, II, 1) :

$$\vec{M}_j = \frac{S}{2} \cdot (a_j \vec{X} + b_j i \vec{Y} + c_j \vec{Z}) \cdot \exp(i\phi_j) ,$$

ce qui d'après les formules de constance des modules (chapitre II, II, 1) donne $b_j = \pm 1$ et $a_j^2 + c_j^2 = 1$.

On voit donc que la présence de l'axe de symétrie $2y$ impose aux moments magnétiques d'être dans des plans parallèles à l'axe \vec{b} .

Ceci justifie que les plans des cycloïdes de la solution solide $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ soient parallèles à \vec{b} , mais ne justifie pas du tout les différences de phase entre les atomes 1, 2, 3 et 4.

Ces phases ont les valeurs expérimentales suivantes :

$$\phi_1 = 35;40 \quad , \quad \phi_2 = 7;19 \quad ,$$

$$\phi_3 = 1;38 \quad , \quad \phi_4 = -39;31 ;$$

donc

$$\phi_1 - \phi_3 = 34^\circ \quad \text{et} \quad \phi_2 - \phi_4 = 33^\circ .$$

Si on modifie les phases ϕ_3 et ϕ_4 de telle façon que $\phi_1 - \phi_3 = \phi_2 - \phi_4 = 33^\circ$ et que l'on calcule les intensités de diffraction, on s'aperçoit qu'elles sont inchangées. Donc, il y a lieu de chercher à justifier cette relation par la théorie des groupes.

La structure observée correspond aux vecteurs $\vec{M}_1, \vec{M}_2, \vec{M}_3, \vec{M}_4$ suivants :

$$\begin{aligned}\vec{M}_1 &= S/2.(\vec{aX} - i\vec{Y} - \vec{cZ}).\exp(i\phi_1) , \\ \vec{M}_2 &= S/2.(\vec{aX} - i\vec{Y} - \vec{cZ}).\exp(i\phi_2) , \\ \vec{M}_3 &= S/2.(\vec{aX} + i\vec{Y} + \vec{cZ}).\exp(i\phi_3) , \\ \vec{M}_4 &= S/2.(\vec{aX} + i\vec{Y} + \vec{cZ}).\exp(i\phi_4) ;\end{aligned}$$

si on avait $\phi_1 - \phi_3 = \phi_2 - \phi_4 = 0$, on aurait alors

$$\begin{aligned}S^3_{qX} &= \beta.SI_{qX} , \quad S^4_{qX} = \beta.S2_{qX} ; \quad S^3_{qY} = -\beta.SI_{qY} , \quad S^4_{qY} = -\beta.S2_{qY} , \\ S^3_{qZ} &= -\beta.SI_{qZ} , \quad S^4_{qZ} = -\beta.S2_{qZ} \quad (\text{avec } \beta = \exp i\pi q) .\end{aligned}$$

cela correspondrait aux vecteurs de base du couplage des représentations Γ_1^{-*} et Γ_2^{-*} (voir TABLEAU XV) ; et il est clair que si on avait $\phi_1 - \phi_3 = \phi_2 - \phi_4 = \pi$ on aurait alors un modèle correspondant au couplage Γ_1^{+*} , Γ_2^{+*} .

Nous allons maintenant étudier le couplage entre les couples de représentations Γ_1^{-*} , Γ_2^{-*} et Γ_1^{+*} et Γ_2^{+*} (14).

Les vecteurs de base pour Γ^{+*} peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}M1X &= M3X, \quad M1Y = -M3Y, \quad M1Z = -M3Z, \\ M2X &= M4X, \quad M2Y = -M4Y, \quad M2Z = -M4Z,\end{aligned}$$

tandis que pour Γ^{-*} , ils peuvent s'écrire

$$\begin{aligned}M1X &= -M3X, \quad M1Y = M3Y, \quad M1Z = +M3Z, \\ M2X &= -M4X, \quad M2Y = M4Y, \quad M2Z = +M4Z.\end{aligned}$$

On peut donc écrire les modes correspondants ainsi :

$$\begin{aligned}\text{Pour le couple } \Gamma^+ \quad \vec{M}_1^+ &= S/2.(\vec{aX} - i\vec{Y} - \vec{cZ}).\exp(i\phi_1^+) \\ \vec{M}_3^+ &= S/2.(\vec{aX} + i\vec{Y} + \vec{cZ}).\exp(i\phi_3^+) \\ \vec{M}_2^+ &= S/2.(\vec{aX} - i\vec{Y} - \vec{cZ}).\exp(i\phi_2^+) \\ \vec{M}_4^+ &= S/2.(\vec{aX} + i\vec{Y} + \vec{cZ}).\exp(i\phi_4^+)\end{aligned}$$

et pour le couple Γ^-

$$\begin{aligned}\vec{M1}^- &= S/2.(\vec{aX} - i\vec{Y} - c\vec{Z}).\exp(i\phi_1^-) \\ \vec{M3}^- &= S/2.(-\vec{aX} - i\vec{Y} - c\vec{Z}).\exp(i\phi_1^-) \\ \vec{M2}^- &= S/2.(\vec{aX} - i\vec{Y} - c\vec{Z}).\exp(i\phi_2^-) \\ \vec{M4}^- &= S/2.(-\vec{aX} - i\vec{Y} - c\vec{Z}).\exp(i\phi_2^-)\end{aligned}$$

Posons $\vec{Mj} = \vec{Mj}^+ \cos\tau + \vec{Mj}^- \sin\tau$ avec $\vec{Mj}^+ \cdot \vec{Mj}^- = 0$,

ceci afin que tous les termes de l'hamiltonien relatif au couple Γ^+ , Γ^- soient nuls. La relation $\vec{Mj}^+ \cdot \vec{Mj}^- = 0$ peut être vérifiée en posant $\phi_j^- = \phi_j^+ + \pi/2$. Si on écrit alors les \vec{Mj} , on aura :

$$\begin{aligned}\vec{M1} &= \frac{S}{2}.(\vec{aX} - i\vec{Y} - c\vec{Z}).\exp(i(\phi_1 + \tau)) , \\ \vec{M3} &= \frac{S}{2}.(\vec{aX} + i\vec{Y} + c\vec{Z}).\exp(i(\phi_1 - \tau)) , \\ \vec{M2} &= \frac{S}{2}.(\vec{aX} - i\vec{Y} - c\vec{Z}).\exp(i(\phi_2 + \tau)) , \\ \vec{M4} &= \frac{S}{2}.(\vec{aX} + i\vec{Y} + c\vec{Z}).\exp(i(\phi_2 - \tau)) .\end{aligned}$$

On constate donc que $\phi_1 - \phi_3 = \phi_2 - \phi_4 = 2\tau$.

Remarquons que l'on ne peut pas justifier le fait que les plans de propagation des atomes proches voisins soient parallèles ; chose que nous essayerons de clarifier dans le paragraphe suivant.

Le groupe magnétique de la solution solide $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ est le groupe P1 mais le groupe de symétrie de l'hamiltonien est le groupe Pb2n.

IV - CONSTRUCTION DE L'HAMILTONIEN DU SECOND ORDRE (17)

Calculons les invariants du second ordre dans le groupe Pb2n pour $\vec{q} = (0, q, 0)$. Pour cela nous appliquons l'opérateur de projection P à

la représentation identité sur les fonctions $\langle V_i | V_j \rangle$ où $|V_i\rangle$ et $|V_j\rangle$ sont des vecteurs de base d'une même représentation. Si à chaque invariant, nous affectons un coefficient propre, nous obtenons l'hamiltonien représenté sous forme matricielle dans le TABLEAU XVIII (la liste des invariants se trouve dans l'annexe A III, ainsi que la justification exacte du contenu du TABLEAU XVIII).

Les nombres qui y figurent A, B, C, D, E, F, J, K, L, M, N, P, α , β , γ et δ sont des réels. L'énergie a pour expression

$$\langle \psi | H | \psi \rangle$$

où la fonction ψ est la collection des composantes des différents vecteurs M_j . Ainsi :

$$\langle \psi | = \{ M1X^*, M1Y^*, M1Z^*, M2X^*, M2Y^*, M2Z^*, M3X^*, M3Y^*, M3Z^*, M4X^*, M4Y^*, M4Z^* \}$$

$\langle \psi |$ est donc un vecteur Bra tandis que $|\psi\rangle$ est le vecteur Ket correspondant (vecteur colonne tel que $\langle \psi | \psi \rangle = 1$).

V - ETUDE DE L'HAMILTONIEN DU SECOND ORDRE :

En écrivant l'action de la matrice H du TABLEAU XIII sur les vecteurs de base des couples r^+ et r^- qui sont respectivement

$$\langle \psi^+ | = \{ M1X^*, M1Y^*, M1Z^*, M2X^*, M2Y^*, M2Z^*, -M1X^*, +M1Y^*, +M1Z^*, -M2X^*, +M2Y^*, +M2Z^* \}$$

$$\text{et } \langle \psi^- | = \{ M1X^*, M1Y^*, M1Z^*, M2X^*, M2Y^*, M2Z^*, +M1X^*, -M1Y^*, -M1Z^*, +M2X^*, -M2Y^*, -M2Z^* \}$$

on obtient les hamiltoniens simplifiés du TABLEAU XIX,

TABLEAU XVIII

H =

	1			2			3			4			
X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z		
A α	O	C	J γ	O	L	D α	O	F	M γ	O	P	X	
O	B	O	O	K	O	O	E	O	O	N	O	Y I	
C	O	A β	L	O	J δ	-F	O	-D β	-P	O	M δ	Z	
J γ	O	L	A α	O	C	M γ	O	P	D α	O	F	X	
O	K	O	O	B	O	O	N	O	O	E	O	Y 2	
L	O	J δ	C	O	A β	-P	O	M δ	-F	O	-D β	Z	
D α	O	-F	M γ	O	-P	A α	O	-C	J γ	O	-L	X	
O	E	O	O	N	O	O	B	O	O	K	O	Y 3	
F	O	-D β	P	O	M δ	-C	O	A β	-L	O	J δ	Z	
M γ	O	-P	D α	O	-F	J γ	O	-L	A α	O	-C	X	
O	N	O	O	E	O	O	K	O	O	B	O	Y 4	
P	O	M δ	F	O	-D β	-L	O	J δ	-C	O	A β	Z	

TABLEAU XIX

H^+	$(A-D)\alpha$	0	C+F	$(J-M)\gamma$	0	L+P	$ M1X\rangle$
	0	B+E	0	0	K+N	0	$ M1Y\rangle$
	C+F	0	$(A-D)\beta$	L+P	0	$(J+M)\delta$	$ M1Z\rangle$
	$(J-M)\gamma$	0	L+P	$(A-D)\alpha$	0	C+F	$ M2X\rangle$
	0	K+N	0	0	B+E	0	$ M2Y\rangle$
	L+P	0	$(J+M)\delta$	C+F	0	$(A-D)\beta$	$ M2Z\rangle$
H^-	$(A+D)\alpha$	0	C-F	$(J+M)\gamma$	0	L-P	$ M1X\rangle$
	0	B-E	0	0	K-N	0	$ M1Y\rangle$
	C-F	0	$(A+D)\beta$	L-P	0	$(J-M)\delta$	$ M1Z\rangle$
	$(J+M)\gamma$	0	L-P	$(A+D)\alpha$	0	C-F	$ M2X\rangle$
	0	K-N	0	0	B-E	0	$ M2Y\rangle$
	L-P	0	$(J-M)\delta$	C-F	0	$(A+D)\beta$	$ M2Z\rangle$

Si les deux couples (r_1^+, r_2^+) et (r_1^-, r_2^-) sont couplés. Les valeurs propres de H^+ et de H^- doivent alors être identiques donc :

$$D = F = M = P = E = N = 0.$$

D'autre part, les valeurs propres de l'hamiltonien réduit concernant les composantes Y des vecteurs M_j sont égales à celles de l'hamiltonien réduit concernant les composantes X et Z.

Les valeurs propres de l'hamiltonien réduit concernant les composantes y sont :

$$\mu_1 = B - K \quad \text{avec le vecteur propre } |v_1\rangle = \begin{vmatrix} M_{1Y} \\ -M_{1Y} \end{vmatrix}$$

$$\text{et } \mu_2 = B + K \quad \text{avec le vecteur propre } |v_2\rangle = \begin{vmatrix} M_{1Y} \\ M_{1Y} \end{vmatrix}$$

L'hamiltonien réduit concernant les composantes X et Z peut s'écrire :

$$H = \begin{vmatrix} A\alpha & C & J\gamma & L \\ C & A\beta & L & J\delta \\ J\gamma & L & A\alpha & C \\ L & J\delta & C & A\beta \end{vmatrix}$$

Enfin l'énergie E du système concernant les composantes X et Z peut s'écrire, en posant :

$$M_{1X} = a_1 \exp(i\phi_1), \quad M_{2X} = a_2 \exp(i\phi_2),$$

$$M_{1Z} = c_1 \exp(i\phi_1), \quad M_{2Z} = c_2 \exp(i\phi_2).$$

$$E = 2A\alpha(a_1^2 + a_2^2) + 2C(a_1 c_1 + a_2 c_2) + 2J\gamma a_1 a_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \\ + 2A\beta(c_1^2 + c_2^2) + 2J\delta c_1 c_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) + 2L(a_1 c_2 + a_2 c_1) \cdot \cos(\phi_1 - \phi_2).$$

En minimisant l'énergie, on trouve que $a_1 = c_1$ et $a_2 = c_2$ si $\alpha = \beta$; dans ce cas en posant $a_1 = a_2 = a = \mu \cos \theta$ et $c_1 = c_2 = c = \mu \sin \theta$, la valeur de θ est donnée par la formule

$$-L \sin 2\theta = \frac{J}{2}(\gamma - \delta) \cdot (\cos 2\theta - 1) + J\delta \quad \text{avec} \begin{cases} C < 0, J/L < 0 \\ \text{dans le cas où} \\ \gamma - \delta = 0. \end{cases}$$

La valeur de $\phi_1 - \phi_2$ n'est alors pas fixée.

Les valeurs des coefficients ϕ_1, ϕ_2 et $\phi_1 - \phi_3$ ne peuvent donc être expliquées que par un hamiltonien du 4^o ordre qui jouerait le rôle de perturbation vis à vis de l'hamiltonien du 2^o ordre que nous venons d'étudier brièvement.

CHAPITRE V

ETUDE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$

I - COURBE D'AIMANTATION ET SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE (18)

Les courbes d'aimantation obtenues par enregistrement continu (17) sont rassemblées sur les figures 12 et 13. De la courbe $1/\chi = f(T)$ (fig. 14), on déduit la température d'ordre $T_N = 40\text{K}$ et un moment magnétique de $3,84\mu_B$ à comparer avec la valeur de $3,3\mu_B$ trouvée lors de l'étude de la structure magnétique (chap. III).

Les courbes d'aimantation dans le domaine ordonné ont le même aspect que celles de MnAu_2 , dont la structure est en hélice (18). On peut y définir un champ seuil et un champ limite; leurs variations respectives en fonction de la température sont représentées par la figure 15. De plus, la courbe de désaimantation est différente de la courbe d'aimantation et, en champ nul, nous observons une aimantation rémanente ce qui pourrait indiquer, soit un léger ferromagnétisme, soit un phénomène de relaxation l'aimantation disparaissant au bout d'un certain temps. C'est pour trancher ce dernier point que nous avons réalisé l'expérience décrite ci-dessous.

II - DIFFRACTION NEUTRONIQUE SOUS CHAMP

Afin de connaître l'effet exact d'un champ magnétique sur la structure magnétique de $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, nous avons fait une étude de diffraction de

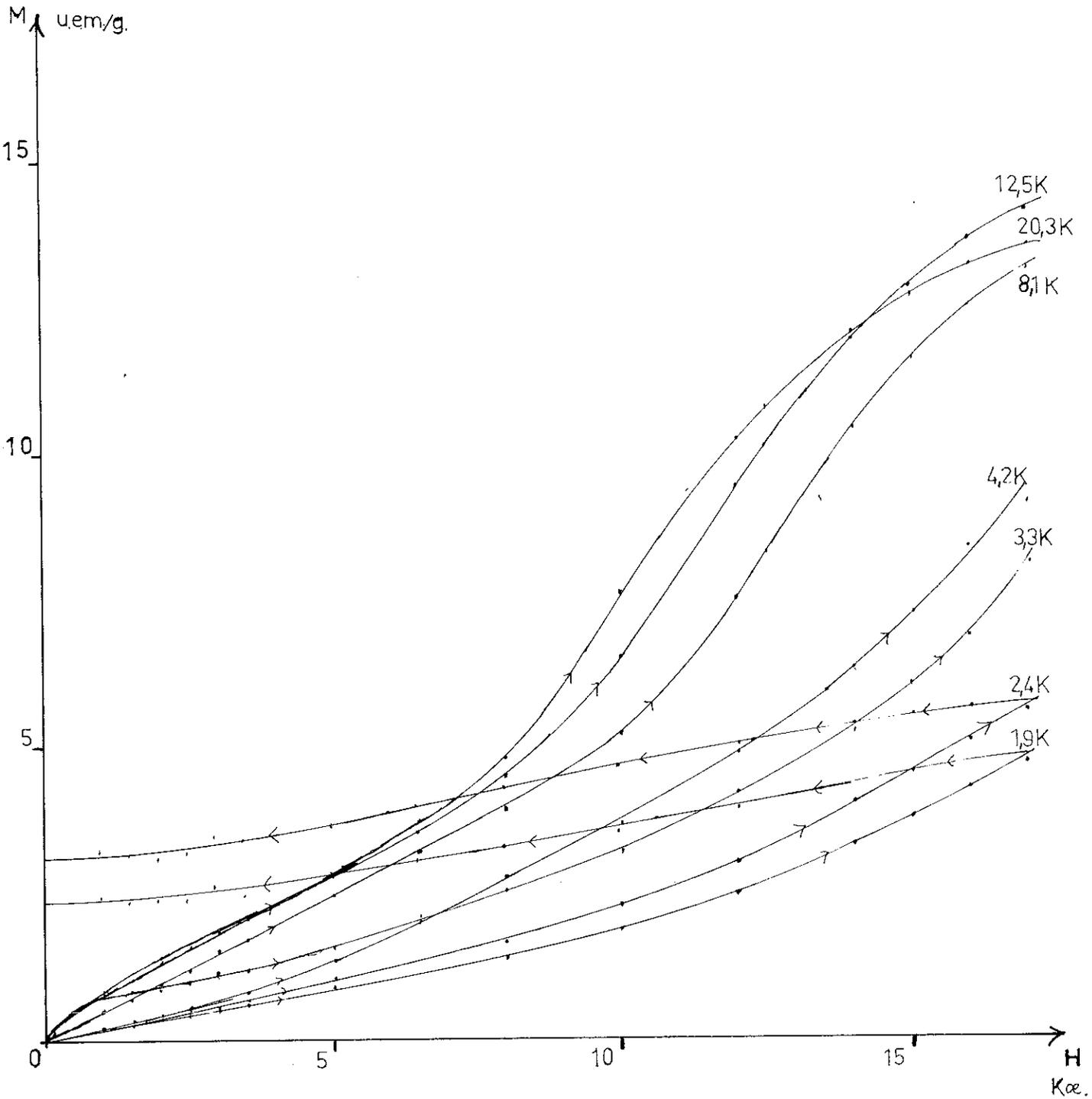


figure 12.

COURBES D'AIMANTATION DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$
 A BASSE TEMPERATURE (de 1,9 à 20,3 K.).

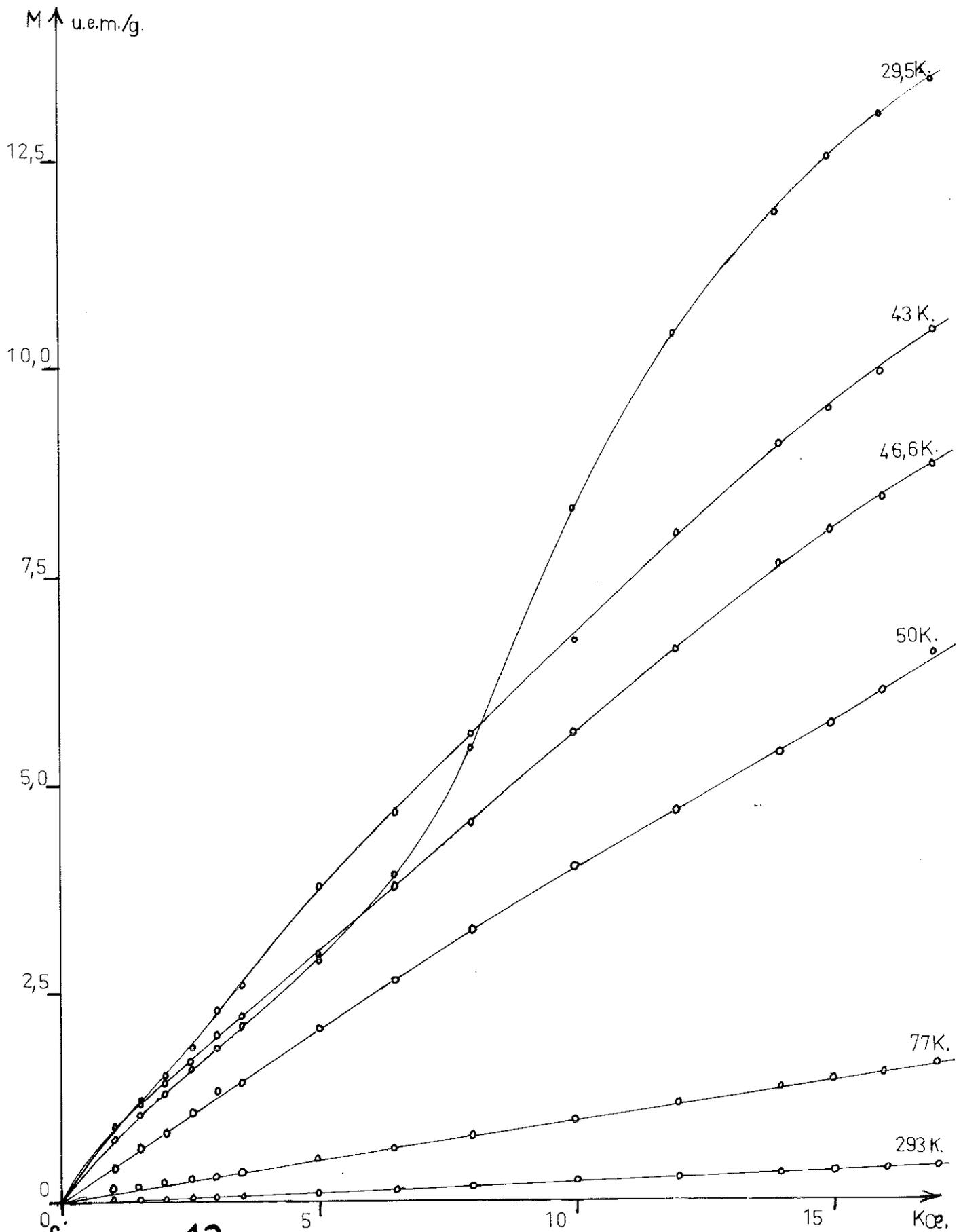


figure 13.

COURBES D'AIMANTATION DE $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$
 A HAUTE TEMPERATURE (de 29,5 à 293 K.) .

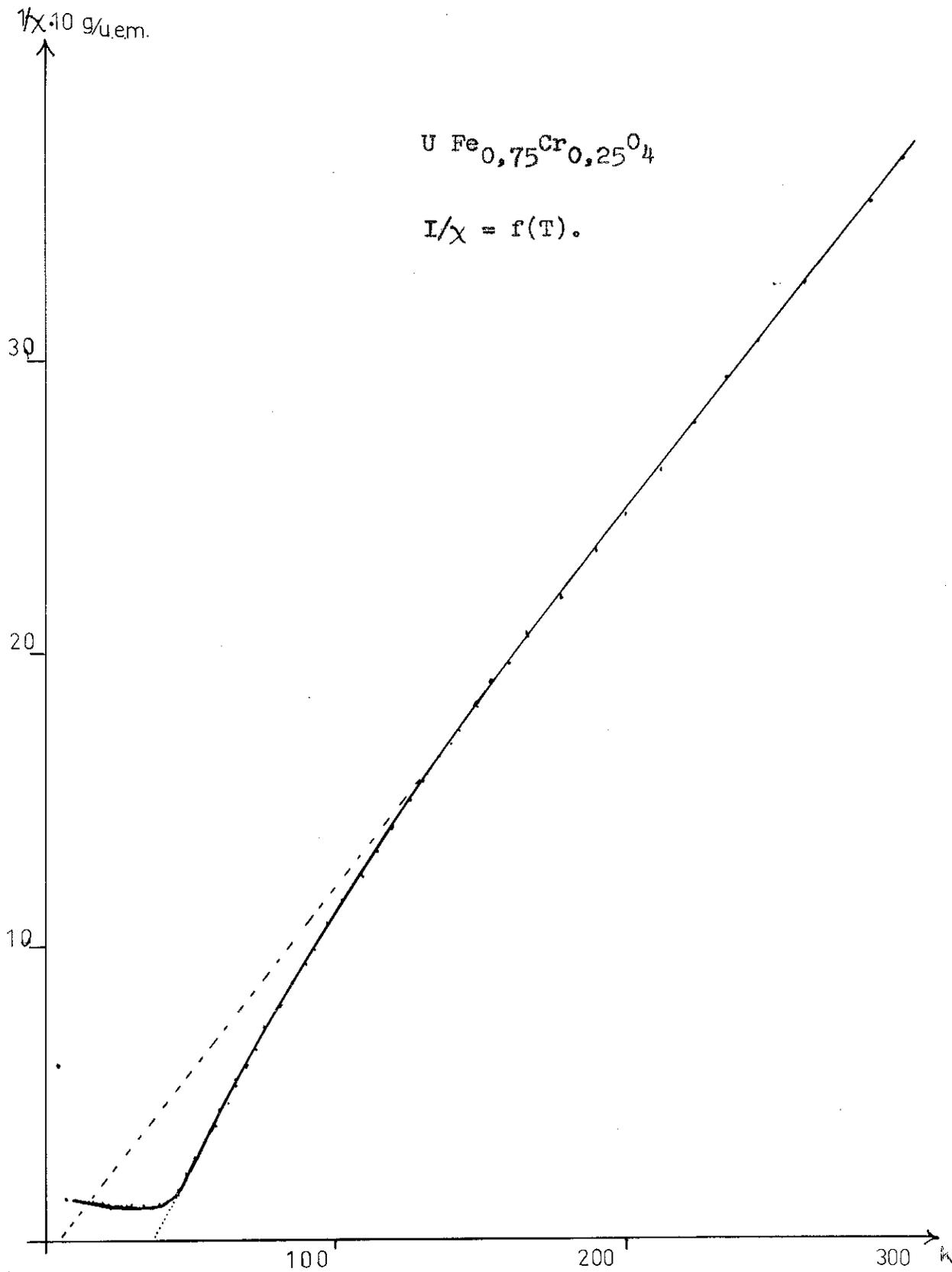


figure 14 .

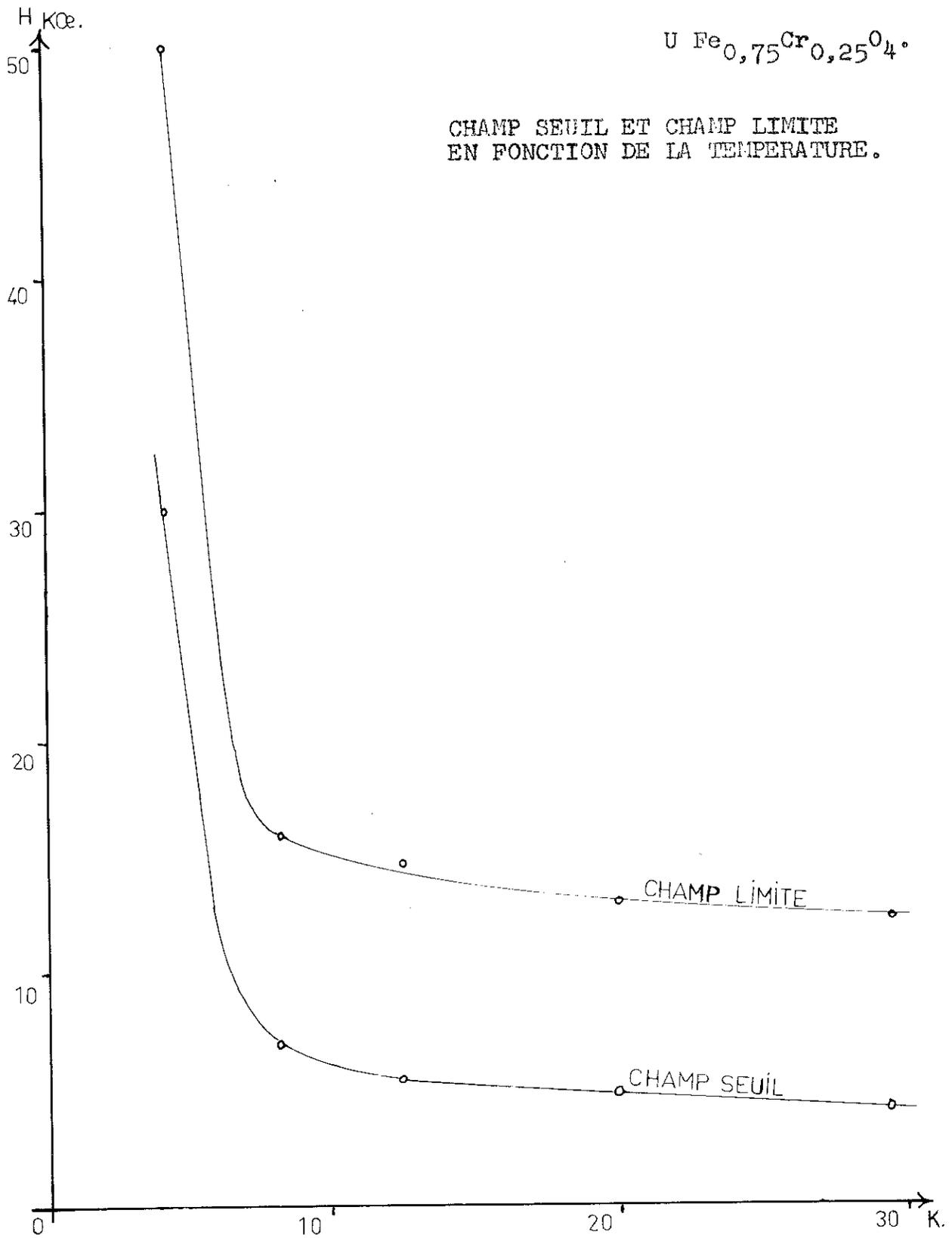


figure 15

neutrons. Le champ magnétique a été disposé verticalement selon l'axe du goniomètre, il est produit par deux bobines supra-conductrices à l'intérieur d'un cryostat en aluminium. La température de fonctionnement choisie était de 4.2K (hélium liquide) afin de simplifier la manipulation. La figure 16 représente schématiquement le dispositif utilisé. L'échantillon étant pulvérisant, nous avons observé des phénomènes d'orientation (nous ne disposons pas d'échantillon fritté). Ces phénomènes n'ont pu être évalués.

Une brève étude de la variation de l'intensité des deux premiers satellites en fonction du champ H (fig. 17) a permis d'évaluer le champ-seuil et le champ limite, champs qui n'ont pu être atteints avec l'appareillage utilisé pour les courbes d'aimantation. Le champ-seuil est de l'ordre de 30.000 oe et le champ limite de l'ordre de 50.000 oe.

Les spectres de diffraction obtenus successivement pour des champs de 30.000 oe, 50.000 oe et en champ nul ont mis en évidence l'apparition d'une structure à vecteur d'onde nul sous champ ainsi qu'une diminution du fond continu au voisinage du faisceau direct. Les intensités trouvées sont regroupées dans le TABLEAU XX et les diagrammes représentés par la figure 18.

Les diagrammes à 30.000 oe et 50.000 oe n'ont pu être exploités quantitativement du fait des phénomènes d'orientation ;

TABLEAU XX

h k l	INTENSITES			
	H = 0	H = 30 KOe.	H = 50 KOe.	H = 0
0 0 0 ⁺	0,91	0,91	0	1,03
0 1 0 ⁻	1,7	0,85	0	1,85
0 1 0	0	8,35	8,35	3,44
0 2 0	6	23,3	35,6	11,7
1 1 0	32	44,4	138	35,4
1 1 1	158	126	92	129

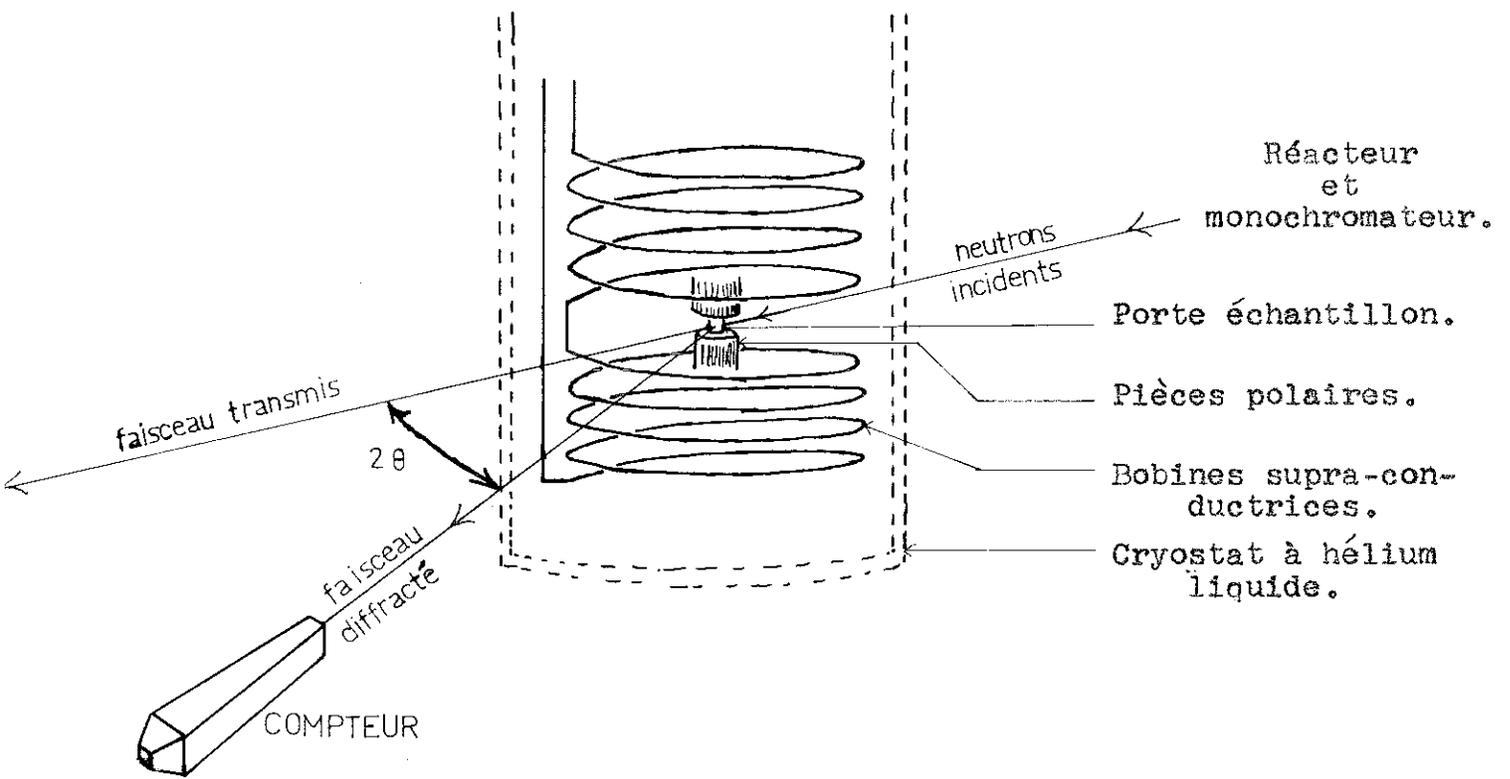
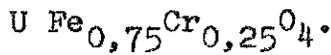


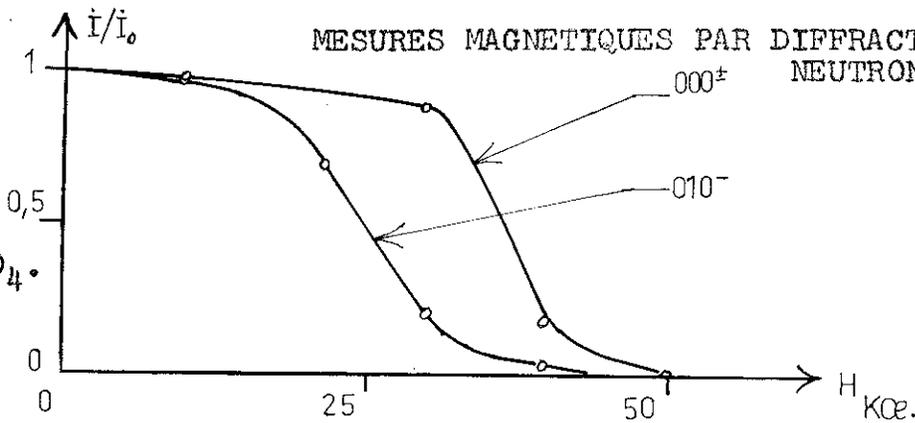
figure 16.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE DIFFRACTION
NEUTRONIQUE SOUS CHAMP MAGNETIQUE VERTICAL.

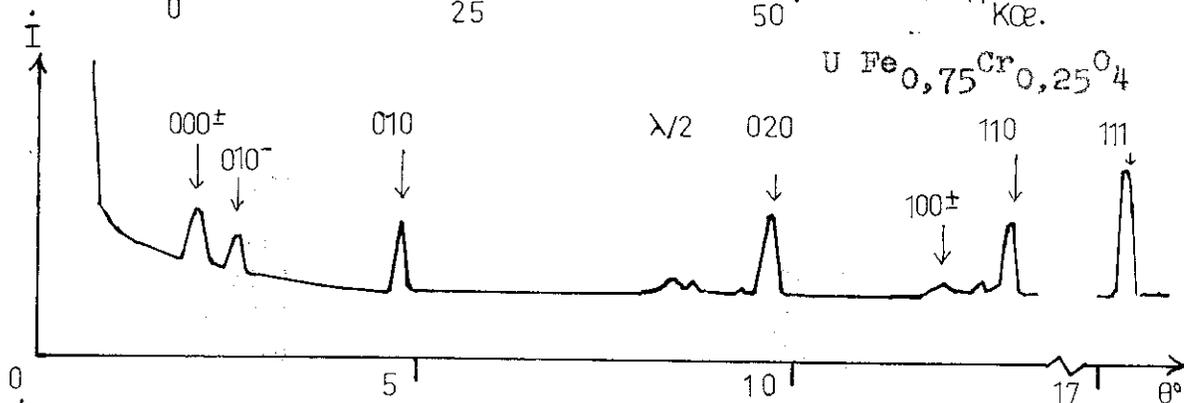
Variation des réflexions satellites avec le champ magnétique pour



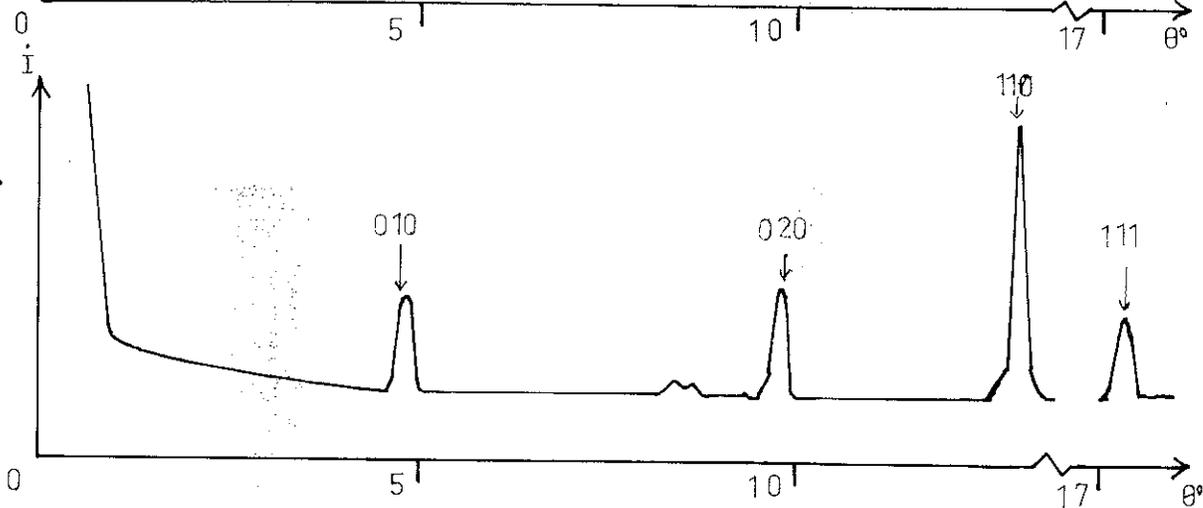
MESURES MAGNETIQUES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE.



$\lambda = 2 \text{ \AA}$,
 $H = 30 \text{ Koe}$.



$\lambda = 2 \text{ \AA}$,
 $H = 50 \text{ Koe}$.



$\lambda = 2 \text{ \AA}$,
 $H = 0 \text{ Koe}$
 (après aimantation à 50 Koe.).

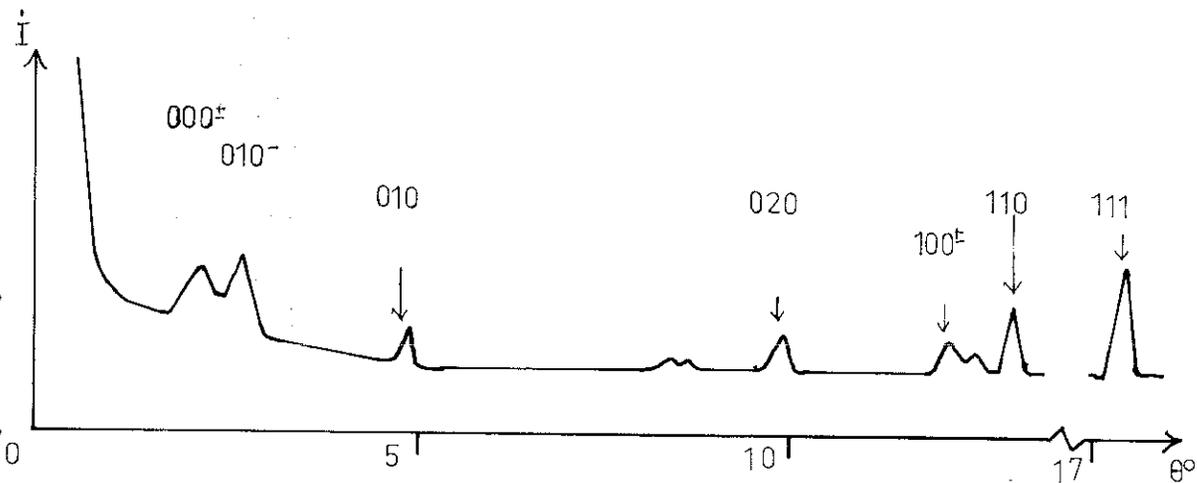


figure 17.

On peut néanmoins en déduire l'existence d'un mode C par la présence d'une raie (0 1 0) et d'un mode F responsable des réflexions (0 2 0) et (1 1 0). D'après des considérations de théorie des groupes ⁽⁵⁾, on déduit que les arrangements possibles sont F_x , C_z ou $C_x F_z$. Dans notre cas, il semble que le diagramme réalisé avec un champ de 30.000 oe soit dû à une structure du type $F_x C_z$ et celui à 50.000 oe du type $C_x F_z$.

La mesure permanente du sommet de la raie (110) pendant la décroissance du champ (lente dans des bobines supra-conductrices) a montré que l'intensité de la réflexion devenait égale à l'intensité nucléaire quand le champ s'annulait (35,4 pour 32 nucléaire).

Le diagramme obtenu en champ nul présente une raie (0 1 0) notable, ce qui correspond à un mode C selon x ou z. La raie (0 2 0) indiquant une composante F_x ou F_z , probablement F_x car la partie magnétique de la raie (1 1 0) est pratiquement nulle (à l'orientation uniaxiale des cristallites près, orientation qui doit de nouveau être relativement faible du fait du champ démagnétisant).

Il semble donc qu'il existe une structure ferro-magnétique stable en champ nul, couplée avec la structure spirale qui n'apparaît qu'après une aimantation préalable. Il se peut que cette structure magnétique ne soit que passagère, mais, dans ce cas, le temps de relaxation est important (la raie (0 2 0) a été mesurée 4 h 25' après que le champ ait été coupé).

R E S U M E
C O N C L U S I O N

A l'aide d'expériences de diffraction de neutrons thermiques sur poudres, nous avons déterminé les structures magnétiques des solutions solides $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ et $UFe_{0,9}Cr_{0,1}O_4$ isomorphes de $UFeO_4$ et $UCrO_4$ qui cristallisent dans le groupe $Pbcn - D_{2h}^{14}$. Les diagrammes obtenus à basse température ne montrent aucune corrélation avec les diagrammes correspondants des composants $UFeO_4$ et $UCrO_4$ (qui sont respectivement ferromagnétique non colinéaire (C_xF_z) et antiferromagnétique colinéaire (A_y)) : des satellites magnétiques y apparaissent indiquant une maille magnétique non rationnelle. Les positions angulaires des réflexions satellites ont conduit aux vecteurs de propagation.

$$\vec{q} = (0 \ 0,44 \ 0) \quad \text{pour } UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$$

$$\text{et } \vec{q} = (0 \ 0,47 \ 0) \quad \text{pour } UFe_{0,90}Cr_{0,10}O_4 .$$

Par une méthode de séparation des variables, nous avons pu trouver un modèle approché de la structure de $UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$ (fig. 6). Ce modèle a été affiné par une méthode de minimisation (Annexe A II) apparentée à la méthode du gradient ⁽⁷⁾ et du simplex ⁽²¹⁾, spécialement mise au point en cette occasion.

Cet affinement nous a conduit au modèle finalement retenu ⁽²⁰⁾, dont le facteur de véracité est $R = 7,7\%$.

L'examen de la structure magnétique proposée montre que les moments des atomes (Fe, Cr) des familles de proches voisins (2 sites par familles : 1,2 et 3,4) se trouvent dans des plans parallèles au vecteur de propagation

dont les normales font respectivement un angle voisin de $+30^\circ$ et de -30° avec \vec{a} (fig. 8). Ces plans de facile aimantation sont tout-à-fait analogues à ceux observés pour le composé UFeO_4 lorsque $T < 42\text{K}$.

Dans les chaînes qui se développent selon \vec{c} (voir figure 1), on retrouve la prédominance de l'échange positif Fe-O-Fe à angle droit entre proches voisins, observé dans UFeO_4 (fig. 3 et 4).

Nous avons montré (chap. IV) qu'une telle structure est compatible avec la théorie des groupes (14) ; le groupe magnétique est P1 et la transformation des moments magnétiques obéit au couplage des 4 représentations du petit groupe associé au vecteur q ($\text{Pb}2n$), sous groupe de Pbcn.

La structure magnétique de la solution solide $\text{UFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ a été déterminée de la même façon. Elle présente le même aspect que celle de $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ à la différence près, qu'une faible composante ferromagnétique vient s'ajouter à la structure de type spirale. Le TABLEAU XXI résume les analogies entre les structures magnétiques des trois composés $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{UFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ et UFeO_4 . La figure 18 représente schématiquement l'évolution de la structure magnétique dans le domaine de concentration étudié.

Des mesures magnétiques ont permis d'évaluer le point de Néel ($T_N = 40\text{K}$), le champ seuil et le champ limite (fig. 15) de la spirale ainsi qu'un léger ferromagnétisme rémanent.

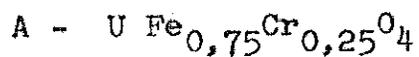
Nous avons suivi l'évolution de la structure magnétique de $\text{UFe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ en présence d'un champ magnétique en utilisant le dispositif décrit figure 16. Nous avons pu mettre en évidence la transformation progressive de la structure spirale ("double cycloïde") en une structure du type ferromagnétique non colinéaire (combinaison de modes F et C) ainsi qu'une structure rémanente qui semble stable. Ces différentes structures sous champ n'ont pas pu être précisées du fait de l'importance des phénomènes d'orientation provenant d'un échantillon pulvérulent (nous ne disposons pas d'échantillon fritté).

TABLEAU XXI

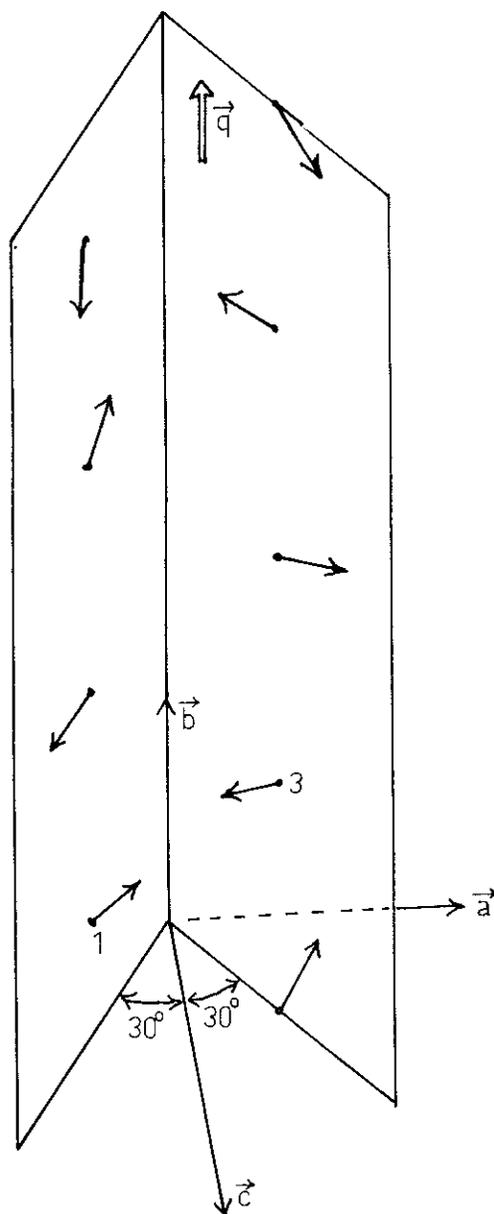
	$UFe_{0,75}Cr_{0,25}O_4$	$UFe_{0,90}Cr_{0,10}O_4$	$UFeO_4$ (5)
Angles entre les plans des moments magnétiques et le plan yOz.	$\pm 28^\circ$	$\pm 40^\circ$	$\pm 28^\circ$
Moment magnétique de la "double-cycloïde".	3,3 μ_B	4,1 μ_B	0
Moment anti-ferromagnétique	non observé	0,5 μ_B ? non observé	2 μ_B
Moment ferromagnétique	non observé	1 μ_B	4 μ_B

Dans toute cette étude, nous avons été limité en précision par la faiblesse des intensités des réflexions satellites devant le fond continu. Pour améliorer les résultats, une nouvelle étude à l'aide de neutrons polarisés serait nécessaire. Elle permettrait en effet de mesurer les réflexions magnétiques et nucléaires indépendamment ; nous pourrions alors évaluer la contribution magnétique de l'uranium. De plus des mesures de diffraction neutronique sous champ sur des échantillons frittés permettraient de nous affranchir des phénomènes d'orientation et d'obtenir des résultats quantitatifs sur l'évolution des structures.

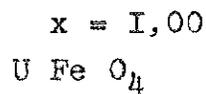
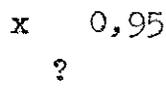
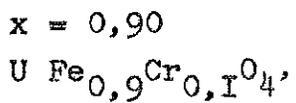
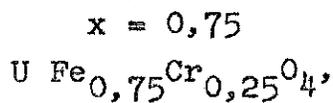
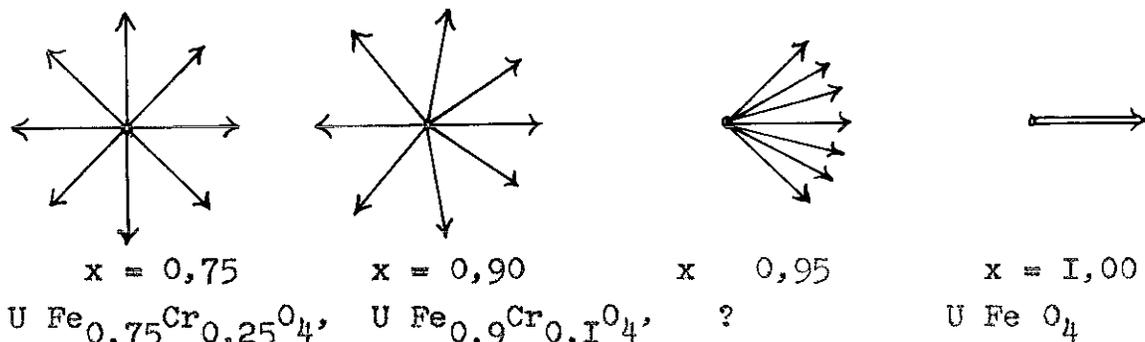
figure 18.



MOMENTS MAGNETIQUES
DES ATOMES 1 ET 3.



B - REPARTITION DES MOMENTS MAGNETIQUES DANS LES PLANS DE FACILE



Spirale pure,

Spirale + Ferromagnetisme,

Ferromagnetisme.

AIMANTATION EN FONCTION DE x .

Avec ces différents moyens expérimentaux, nous pourrions construire le diagramme de phase magnétique et étudier l'évolution des différents termes de l'hamiltonien en fonction de la concentration x .

Peut-être alors pourrions nous expliquer l'ordre magnétique dans les solutions solides $UFe_xCr_{1-x}O_4$ dans le cadre d'une théorie des amas,⁽²¹⁾ généralisée à des voisinages cristallins complexes (dans les solutions solides $UFe_xCr_{1-x}O_4$ les trois premiers voisins doivent être pris en considération).

A N N E X E S

A-I. - METHODE de MINIMISATION DITE "METHODE DU PARABOLOÏDE OSCULATEUR" (7) .-

Soit une fonction de n variables q_i

$$R(q_1, \dots, q_n)$$

dont nous recherchons le minimum (en supposant qu'il n'y en ait qu'un seul). Le minimum est caractérisé par les n relations

$$\frac{\partial}{\partial q_i} R(q_1, \dots, q_n) = 0 .$$

De façon générale, nous ne savons pas résoudre un tel système d'équations, mais si nous savons calculer des dérivées premières et secondes de $R(q_1, \dots, q_n)$ au point (q_1, \dots, q_n) nous pouvons prendre le développement de Taylor au point (q_{10}, \dots, q_{n0}) , limité à l'ordre 1 de $\frac{\partial}{\partial q_i} R(q_1, \dots, q_n) = 0$, on obtient alors le système linéaire

$$\sum_j \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} R(q_1, \dots, q_n) \right)_{(q_{10}, \dots, q_{n0})} \cdot \delta q_j - \left(\frac{\partial}{\partial q_i} R(q_1, \dots, q_n) \right)_{(q_{10}, \dots, q_{n0})} = 0 .$$

La résolution de ce système par la méthode de Gauss nous donnera les n accroissements δq_i des n variables q_i . Les nouvelles valeurs des variables q_i seront alors

$$q_i = q_{i0} + \delta q_i .$$

On peut démontrer que cette méthode revient à calculer les coordonnées de l'extremum du paraboloïde osculateur à la fonction $R(q_1, \dots, q_n)$ au point (q_{10}, \dots, q_{n0}) .

Du point de vue convergence, cette méthode utilisée par itération successive converge d'autant plus rapidement que les dérivées secondes de R sont importantes devant les dérivées d'ordre supérieur (il faut donc être loin des points d'inflexion).

Dans le cas de l'application à l'affinement du vecteur de propagation q , la fonction de véracité choisie est :

$$R(q_i) = \sum_{p=1}^{\ell} (\sin^2 \theta_{OBS}(p) - \sin^2 \theta_{CALC}(p))^2 \cdot \text{tg } \theta_{OBS}(p),$$

où ℓ est le nombre de raies satellites observées. Si on pose

$$R(p) = (\sin^2 \theta_{OBS}(p) - \sin^2 \theta_{CALC}(p))^2 \cdot \text{tg } \theta_{OBS}(p)$$

l'écart quadratique moyen de la $i^{\text{ème}}$ variable s'écrit :

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{\ell-n} \cdot \sum_{p=1}^{\ell} R_{(p)}^2 / \left(\frac{\partial}{\partial q_i} R_p(q_1, \dots, q_n) \right)^2.$$

A-II.- METHODE DU GRADIENT-SIMPLEX.-

Soit la fonction $R(q_1, \dots, q_n)$ que nous voulons minimiser.
Soit \vec{E} le vecteur unitaire

$$\vec{E} = -\vec{\text{grad}} R / |\vec{\text{grad}} R|$$

et une variable t telle que :

$$\forall i \in [1, n], \quad q_i = q_{i0} + E_i \cdot t.$$

Une méthode de Simplex* agissant sur t seulement permet de converger vers le minimum de R dans la direction définie par le vecteur \vec{E} . Une fois ce minimum atteint, on évalue à nouveau le vecteur \vec{E} , on fait à nouveau un simplexe, et ainsi de suite jusqu'à ce que $|\overrightarrow{\text{grad}} R|$ soit inférieur à une valeur donnée au départ.

Cette méthode combinée de gradient et de simplexe possède les caractéristiques suivantes :

a) Par rapport au simplexe classique⁽²¹⁾, la convergence est beaucoup plus rapide ;

b) Par rapport à la méthode des moindres carrés, elle possède l'avantage d'avoir un très vaste domaine de convergence, mais elle est moins rapide.

c) Elle est assez compliquée à mettre en oeuvre, en particulier le procédé "d'évasion" des minima secondaires a été délicat dans sa mise au point.

Dans l'utilisation que nous en avons faite pour affiner les structures magnétiques, la fonction de véracité est

$$R = \frac{\sum_{p=1}^{\ell} (I_{\text{OBS}}(p) - I_{\text{CAL.}}(p))^2}{\sum_{p=1}^{\ell} (I_{\text{OBS}}(p))^2},$$

ℓ étant le nombre total d'observations ; nous avons admis que le minimum était atteint pour des valeurs de $|\overrightarrow{\text{grad}} R|$ inférieures à 10^{-4} .

A-III.- INVARIANTS D'ORDRE 2 DANS $Pb2n$.

L'opérateur de projection fournit les invariants suivants :

* méthode d'essai-erreur.

INVARIANTS

$$\begin{aligned}
\dot{i}_1 &= |M1X|^2 + |M3X|^2 + (M1X \cdot M3X^* + M1X^* \cdot M3X) \\
\dot{i}_2 &= |M1X|^2 + |M3X|^2 - (M1X \cdot M3X^* + M1X^* \cdot M3X) \\
\dot{i}_3 &= |M1Y|^2 + |M3Y|^2 + (M1Y \cdot M3Y^* + M1Y^* \cdot M3Y) \\
\dot{i}_4 &= |M1Y|^2 + |M3Y|^2 - (M1Y \cdot M3Y^* + M1Y^* \cdot M3Y) \\
\dot{i}_5 &= |M1Z|^2 + |M3Z|^2 + (M1Z \cdot M3Z^* + M1Z^* \cdot M3Z) \\
\dot{i}_6 &= |M1Z|^2 + |M3Z|^2 - (M1Z \cdot M3Z^* + M1Z^* \cdot M3Z) \\
\dot{i}_7 &= \begin{pmatrix} (M1X \cdot M1Z^* + M1X^* \cdot M1Z) \\ - (M1X \cdot M3Z^* + M1X^* \cdot M3Z) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} (M3X \cdot M3Z^* + M3X^* \cdot M3Z) \\ + (M3X \cdot M1Z^* + M3X^* \cdot M1Z) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_8 &= \begin{pmatrix} (M1X \cdot M1Z^* + M1X^* \cdot M1Z) \\ + (M1X \cdot M3Z^* + M1X^* \cdot M3Z) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} (M3X \cdot M3Z^* + M3X^* \cdot M3Z) \\ - (M3X \cdot M1Z^* + M3X^* \cdot M1Z) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_9 &= \begin{pmatrix} (M1X \cdot M2X^* + M1X^* \cdot M2X) \\ + (M1X \cdot M4X^* + M1X^* \cdot M4X) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (M3X \cdot M4X^* + M3X^* \cdot M4X) \\ + (M2X \cdot M3X^* + M2X^* \cdot M3X) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_{10} &= \begin{pmatrix} (M1X \cdot M2X^* + M1X^* \cdot M2X) \\ - (M1X \cdot M4X^* + M1X^* \cdot M4X) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (M3X \cdot M4X^* + M3X^* \cdot M4X) \\ - (M2X \cdot M3X^* + M2X^* \cdot M3X) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_{11} &= \begin{pmatrix} (M1Y \cdot M2Y^* + M1Y^* \cdot M2Y) \\ + (M1Y \cdot M4Y^* + M1Y^* \cdot M4Y) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (M3Y \cdot M4Y^* + M3Y^* \cdot M4Y) \\ + (M2Y \cdot M3Y^* + M2Y^* \cdot M3Y) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_{12} &= \begin{pmatrix} (M1Y \cdot M2Y^* + M1Y^* \cdot M2Y) \\ - (M1Y \cdot M4Y^* + M1Y^* \cdot M4Y) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (M3Y \cdot M4Y^* + M3Y^* \cdot M4Y) \\ - (M2Y \cdot M3Y^* + M2Y^* \cdot M3Y) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_{13} &= \begin{pmatrix} (M1Z \cdot M2Z^* + M1Z^* \cdot M2Z) \\ + (M1Z \cdot M4Z^* + M1Z^* \cdot M4Z) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (M3Z \cdot M4Z^* + M3Z^* \cdot M4Z) \\ + (M2Z \cdot M3Z^* + M2Z^* \cdot M3Z) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_{14} &= \begin{pmatrix} (M1Z \cdot M2Z^* + M1Z^* \cdot M2Z) \\ - (M1Z \cdot M4Z^* + M1Z^* \cdot M4Z) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (M3Z \cdot M4Z^* + M3Z^* \cdot M4Z) \\ - (M2Z \cdot M3Z^* + M2Z^* \cdot M3Z) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_{15} &= \begin{pmatrix} (M1X \cdot M2Z^* + M1X^* \cdot M2Z) \\ - (M1X \cdot M4Z^* + M1X^* \cdot M4Z) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} (M3X \cdot M4Z^* + M3X^* \cdot M4Z) \\ + (M3X \cdot M2Z^* + M3X^* \cdot M2Z) \end{pmatrix} \\
\dot{i}_{16} &= \begin{pmatrix} (M1X \cdot M2Z^* + M1X^* \cdot M2Z) \\ + (M1X \cdot M4Z^* + M1X^* \cdot M4Z) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} (M3X \cdot M4Z^* + M3X^* \cdot M4Z) \\ - (M3X \cdot M2Z^* + M3X^* \cdot M2Z) \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

REPRESENTATIONS

$$\begin{aligned}
&\Gamma_2^- \\
&\Gamma_2^+ \\
&\Gamma_1^- \\
&\Gamma_1^+ \\
&\Gamma_2^- \\
&\Gamma_2^- \\
&\Gamma_2^+ \\
&\Gamma_2^+ \\
&\Gamma_2^- \\
&\Gamma_2^+ \\
&\Gamma_1^+ \\
&\Gamma_1^- \\
&\Gamma_2^+ \\
&\Gamma_2^- \\
&\Gamma_2^- \\
&\Gamma_2^+
\end{aligned}$$

Comme nous observons un mélange des représentations Γ_1^+ , Γ_1^- et Γ_2^+ , Γ_2^- , choisissons des invariants plus simples qui sont des parties des invariants obtenus précédemment:

$$e_{xx}^I = I/2 \cdot (i_1 + i_2) \quad , \quad e_{xx}^2 = I/2 \cdot (i_1 - i_2) \quad ,$$

$$e_{yy}^I = I/2 \cdot (i_3 + i_4) \quad , \quad e_{yy}^2 = I/2 \cdot (i_3 - i_4) \quad ,$$

$$e_{zz}^I = I/2 \cdot (i_5 + i_6) \quad , \quad e_{zz}^2 = I/2 \cdot (i_5 - i_6) \quad ,$$

$$e_{xz}^I = I/2 \cdot (i_7 + i_8) \quad , \quad e_{xz}^2 = I/2 \cdot (i_7 - i_8) \quad ,$$

$$g_{xx}^I = I/2 \cdot (i_9 + i_{10}) \quad , \quad g_{xx}^2 = I/2 \cdot (i_9 - i_{10}) \quad , \quad g_{yy}^I = I/2 \cdot (i_{11} + i_{12}) \quad ,$$

$$g_{yy}^2 = I/2 \cdot (i_{11} - i_{12}) \quad , \quad g_{zz}^I = I/2 \cdot (i_{13} + i_{14}) \quad , \quad g_{zz}^2 = I/2 \cdot (i_{13} - i_{14}) \quad ,$$

$$g_{xz}^I = I/2 \cdot (i_{15} + i_{16}) \quad , \quad g_{xz}^2 = I/2 \cdot (i_{15} - i_{16}) \quad .$$

Les termes e^1 correspondent aux interactions anisotropes à un ion du modèle $a \cdot s_{1x}^2 + b \cdot s_{1y}^2 + c \cdot s_{1z}^2 + d \cdot s_{1x} \cdot s_{1z}$.

Les termes g^1 correspondent aux interactions d'échange entre proches voisins du type :

$$a \cdot S_{1x} \cdot S_{2x} + b \cdot S_{1y} \cdot S_{2y} + c \cdot S_{1z} \cdot S_{2z} + d \cdot (S_{1x} \cdot S_{2z} + S_{1z} \cdot S_{2x}) \quad .$$

On peut isoler dans cette expression le terme d'échange isotrope du type $J_{12} \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, les autres termes traduisant des échanges symétriques.

Les termes e^2 traduisent les interactions entre les 3^{èmes} voisins \vec{S}_1, \vec{S}_3 du type

$$a \cdot S_{1x} \cdot S_{3x} + b \cdot S_{1y} \cdot S_{3y} + c \cdot S_{1z} \cdot S_{3z} + d \cdot (S_{1x} \cdot S_{3z} - S_{1z} \cdot S_{3x}) \quad ,$$

où l'on peut aussi isoler un terme d'échange isotrope $J_{13} \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3$.

Les termes g^2 traduisent les interactions entre 2^{èmes} voisins \vec{S}_1, \vec{S}_4 du type :

$$a \cdot S_{1x} \cdot S_{4x} + b \cdot S_{1y} \cdot S_{4y} - c \cdot S_{1z} \cdot S_{4z} + d \cdot (S_{1x} \cdot S_{4z} - S_{1z} \cdot S_{4x}) \quad .$$

On peut, ici encore, isoler un terme d'échange isotrope $J_{14} \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_4$.

Si nous supposons que les proportions relatives de e_{xx}^1 et

e_{zz}^1 dans l'hamiltonien sont α et β , cette proportion doit se retrouver sur les invariants e_{xx}^2 et e_{zz}^2 ; on peut en dire autant de $g_{xx}(\gamma)$ et $g_{zz}(\delta)$ avec g_{xx}^2 et g_{zz}^2 .

De toutes ces considérations, on déduit le tableau XVIII.

R E F E R E N C E S

- (1) C. BRISI,
Atti. Accad. Sci. Torino, Cla. Sci. fis. mat. nat., 1961, 95, 534.
- (2) E.F. BERTAUT, A. DELAPALME, F. FORRAT, R. PAUTHENET,
J. Physique, 1962, 23, 477.
- (3) A.P. YOUNG,
Science U.S.A., 1966, 153, 1380.
- (4) W.H. ZACHARIASEN,
Acta Cryst., 1954, 7, 798.
- (5) M. BACMANN,
Thèse, Mars 1969, Grenoble.
- (6) D.E. COX, W.J. TAKEI, G. SHIRANE,
J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, 405.
- (7) DURAND,
Solutions Numériques des Equations Algébriques, Ed. Masson.
- (8) E.F. BERTAUT,
C.R. Acad.Sc. Paris, 1969, 268B, 625.
- (9) E.F. BERTAUT,
J. Physique, Congrès International de Magnétisme, Grenoble,
1970 (à paraître).
- (10) VAN LAAR,
Thèse, 1964, La Haye.
- (11) G.E. BACON,
Neutron Diffraction, Oxford Univ. Press, 1962, 308.

- (12) B.N. BROCKHOUSE, L.M. CORLISS, J.M. HASTING,
Phys. Rev., 1955, 98, 1721.
- (13) B.C. FRAZER, G. SHIRANE, D.E. COX, C.E. OLSEN,
Phys. Rev., 1965, 140A, 1448.
- (14) E.F. BERTAUT,
Treatise of Magnetism, Vol.III, Ed. Rado and Suhl, Academic
Press, 1963, 149.
- (15) K. OLBRYCHSKI,
Phys. Stat. Sol., 1963, 3, 1868
- (16) E.F. BERTAUT,
C. R. Acad. Sc. PARIS, 1969, 268 B, 625.
- (17) E.F. BERTAUT et J. MARESCHAL,
J. de Physique, 1968, 29, 67.
- (18) A. BLAISE,
Communication personnelle.
- (19) A. HERPIN et P. MERIEL,
J. de Physique, 1961, 22, 337.
- (20) P. WOLFERS, M. BACMANN, E.F. BERTAUT,
J. de Physique, Congrès International de Magnétisme, Grenoble
1970 (à paraître).
- (21) G. BASSI,
Communication personnelle.
- (22) P. BURLET,
Thèse, 1968, Grenoble.
-

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble