Classification
 Physics Abstracts
 8.570

ÉTUDE THÉORIQUE DU COUPLAGE MAGNÉTO-ÉLASTIQUE DANS FeCl_2 . II. APPLICATIONS : PROPRIÉTÉS AU VOISINAGE DE T_N

J. A. NASSER

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,
 Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 12 juin 1973, révisé le 10 septembre 1973)

Résumé. — Nous développons le potentiel thermodynamique G du cristal en puissance des ε_α , les composantes du tenseur des déformations, et de η , le paramètre d'ordre de la transition antiferromagnétique. A partir de ce développement, nous discutons les effets du couplage magnéto-élastique dans FeCl_2 au voisinage de T_N , en l'absence de champ magnétique. Nous montrons que dans l'approximation de champ moléculaire, les dérivées par rapport à la température des paramètres cristallins et des constantes élastiques subissent une discontinuité finie à T_N . Nous explicitons la dépendance de T_N avec une pression hydrostatique et une tension uniaxiale, et l'expression de la déformation du cristal entre la phase paramagnétique et la phase antiferromagnétique saturée.

Abstract. — We expand the crystal free energy, $G(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$, in powers of ε_α 's, the crystal deformations, and of η , the order parameter of the antiferromagnetic transition. Assuming the validity of this expansion, we discuss the effects of the magneto-elastic coupling in FeCl_2 near T_N in zero-applied magnetic field. We show that, in the molecular field approximation, the temperature derivatives of the crystalline parameters and the elastic constants have a finite discontinuity at T_N . We explicitly worked out the dependence of T_N with an hydrostatic and an axial pressure, and the variation of the crystal deformations between the paramagnetic and the saturated antiferromagnetic phases.

1. Introduction. — Dans un précédent article [1], nous avons étudié les effets magnéto-élastiques prévisibles ou observés [2], [3], [4] à très basse température dans FeCl_2 , cristal qui présente au-dessous d'une température critique, T_N , un ordre antiferromagnétique [5], [6]. Pour cette étude, nous avons établi et discuté une expression approchée du potentiel thermodynamique G du cristal. Nous nous proposons de l'utiliser dans cet article pour étudier le couplage magnéto-élastique au voisinage de $T_N \approx 24$ K et en l'absence de champ magnétique.

A une température donnée, T , G est fonction des déformations du cristal, ε_α , et de deux paramètres magnétiques m et η qui sont respectivement l'aimantation moyenne et le paramètre d'ordre de la transition antiferromagnétique. Nous avons établi [1] l'expression de G dans l'approximation du champ moléculaire et en admettant que le modèle de Kanamori [7] et d'Ôno *et al.* [8] décrit correctement le cristal « rigide ». Pour cela nous avons montré que, si l'on se limite aux déformations qui respectent la symétrie rhomboédrique (3 m) du cristal, alors le couplage magnéto-élastique a pour origine les variations avec les déformations de trois paramètres de ce modèle, à savoir :

— Δ , qui caractérise la partie de symétrie rhomboédrique du champ cristallin des électrons 3d des ions Fe^{2+} ;

— $2 n_1 J_1$, qui caractérise l'interaction d'échange ferromagnétique entre les ions Fe^{2+} contenus dans un plan perpendiculaire à l'axe ternaire ;

— $2 n_2 J_2$, qui caractérise l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les ions Fe^{2+} contenus dans deux plans successifs perpendiculaires à l'axe ternaire.

Les paramètres deviennent donc dans notre étude les fonctions $\Delta(\varepsilon_\alpha)$, $2 n_1 J_1(\varepsilon_\alpha)$ et $2 n_2 J_2(\varepsilon_\alpha)$. Par contre nous avons admis que λ , le coefficient du couplage spin-orbite des électrons 3d, reste constant au cours des déformations. Nous avons en outre supposé qu'à l'équilibre thermodynamique à 0 K, dans la phase antiferromagnétique, sans contrainte mécanique ni champ magnétique extérieurs, les valeurs a_0 , $(2 n_1 J_1)_0$, $(2 n_2 J_2)_0$ des fonctions $a(\varepsilon_\alpha) = \Delta(\varepsilon_\alpha)/|\lambda|$, $2 n_1 J_1(\varepsilon_\alpha)$, $2 n_2 J_2(\varepsilon_\alpha)$ sont égales aux valeurs expérimentales des paramètres correspondants du cristal « rigide » [8], soit respectivement 1,25, 6,6 cm^{-1} et $-0,73 \text{ cm}^{-1}$ avec $|\lambda| = 95 \text{ cm}^{-1}$.

L'étude expérimentale aux neutrons [5], [6] et aux rayons X [9] montre que FeCl_2 garde la même symétrie cristalline lors de la transition antiferromagnétique. Aussi pourrions-nous utiliser la même expression de G de part et d'autre de T_N . Par ailleurs, l'étude aux neutrons [6] montre que la transition antiferromagnétique est du second ordre. Donc, η , qui est nul dans la phase paramagnétique, reste nul à T_N et varie

continûment à partir de cette valeur dans la phase antiferromagnétique.

L'article comprend trois parties. Dans la première, nous calculons au voisinage de T_N , le développement de $G(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$ en puissance de ε_α et de η . Dans la seconde partie, nous écrivons les équations de minimisation de G dont les solutions sont les valeurs de η et de ε_α à l'équilibre thermodynamique à une température donnée, T , et en présence ou non de contraintes mécaniques qui respectent la symétrie du cristal. Dans la dernière partie, nous discutons quelques aspects caractéristiques des résultats obtenus du point de vue des propriétés cristallines et magnétiques.

2. Développement de $G(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$, au voisinage de T_N , en puissance de η et de ε_α . — En l'absence de champ magnétique ($m = 0$) l'énergie libre du cristal par unité de volume, $G(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$, a pour expression :

$$G(T, \varepsilon_\alpha, \eta) = F_R(T, \varepsilon_\alpha) + NE(\varepsilon_\alpha) + G_{mc}(T, \varepsilon_\alpha, \eta), \quad (1)$$

avec

$$F_R(T, \varepsilon_\alpha) = F_R^0(T) + t_1(T)(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + t_2(T)\varepsilon_3 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} C_{\alpha\alpha'}(T) \varepsilon_\alpha \varepsilon_{\alpha'} + \dots \quad (2)$$

et

$$G_{mc}(T, \varepsilon_\alpha, \eta) = N(U - TS). \quad (3)$$

Dans l'approximation de champ moléculaire :

$$U = Du - \frac{1}{2} B\eta^2 \quad (3')$$

$$S = -\frac{k}{2} \left[-2 \log 2 + 2u \log 2u + (1-u+\eta) \log(1-u+\eta) + (1-u-\eta) \log(1-u-\eta) \right] \quad (3'')$$

$$u(T, \varepsilon_\alpha, \eta) = [1 + 2 e^{\beta D(\varepsilon_\alpha)} \operatorname{ch} \beta B(\varepsilon_\alpha) \eta]^{-1}. \quad (3''')$$

Pour la suite, nous poserons :

$$u_0(T, \varepsilon_\alpha) = u(T, \varepsilon_\alpha, \eta = 0) = [1 + 2 e^{\beta D(\varepsilon_\alpha)}]^{-1}.$$

Dans ces expressions :

- $\beta = 1/kT$,
- N est le nombre d'ions Fe^{2+} par unité de volume,
- k est la constante de Boltzmann,
- ε_α sont les composantes du tenseur des déformations. Ces déformations sont repérées par rapport à une position $\mathbf{R}_0$ des noyaux de fer et de chlore définie dans [1].

— $C_{\alpha\alpha'}(T)$ sont les composantes d'un tenseur de rang 4, leurs relations de « symétrie » étant celles du tenseur d'élasticité rhomboédrique ($\bar{3}m$) [10].

$C_{\alpha\alpha'}(T)$ et ε_α sont ici transcrites en notations matricielles, et sont définies sur trois axes orthogonaux $Ox_1 x_2 x_3$ tels que Ox_3 soit confondu avec l'axe ternaire du cristal. Pour les questions d'élasticité, nous adoptons les notations et convention de Nye [10]. Puisqu'on ne traite que les déformations qui respectent la symétrie du cristal, les axes $Ox_1 x_2 x_3$ sont les axes principaux de la quadrique des déformations et $\alpha', \alpha = 1, 2$ ou 3 .

— $t_\alpha(T)$, rend compte de la dilatation thermique du cristal lorsqu'on néglige la partie de symétrie rhomboédrique du potentiel cristallin ainsi que les interactions magnétiques.

— $E(\varepsilon_\alpha)$ et $D(\varepsilon_\alpha)$ ne dépendent que de $a(\varepsilon_\alpha)$ pour λ fixé. $D(\varepsilon_\alpha)$ caractérise l'anisotropie des propriétés magnétiques de FeCl_2 .

$$B(\varepsilon_\alpha) = J_1(\varepsilon_\alpha) - J_2(\varepsilon_\alpha) \text{ avec}$$

$$J_1(\varepsilon_\alpha) = g_z'^2(\varepsilon_\alpha) 2 n_1 J_1(\varepsilon_\alpha)$$

et

$$J_2(\varepsilon_\alpha) = g_z'^2(\varepsilon_\alpha) 2 n_2 J_2(\varepsilon_\alpha),$$

$g_z'(\varepsilon_\alpha)$ ne dépend que de $a(\varepsilon_\alpha)$.

Pour simplifier les calculs, nous supposons que dans nos conditions de travail $a(\varepsilon_\alpha)$, $2 n_1 J_1(\varepsilon_\alpha)$ et $2 n_2 J_2(\varepsilon_\alpha)$ sont des fonctions linéaires des déformations. On a par définition :

$$Q(\varepsilon_\alpha) = Q(0) + \sum_{\alpha=1}^3 \varepsilon_\alpha \frac{\partial Q}{\partial \varepsilon_\alpha} = Q(0) + \delta Q,$$

$Q(\varepsilon_\alpha)$ représentant l'une des trois fonctions précédentes. Par raison de symétrie, on a toujours :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon_1} - \frac{\partial}{\partial \varepsilon_2} \right)_{\mathbf{R}_0} Q(\varepsilon_\alpha) = 0.$$

Le fait de prendre une expression linéaire pour $a(\varepsilon_\alpha)$, $2 n_1 J_1(\varepsilon_\alpha)$ et $2 n_2 J_2(\varepsilon_\alpha)$ est compatible avec la linéarité des résultats des mesures faites sur FeCl_2 sous pression [2], [3], [4].

Le développement de $G(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$ (éq. (1)) en puissance de ε_α et de η nécessite la connaissance de celui de $G_{mc}(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$ (éq. (3) à (3''')). Or $G_{mc}(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$ est une fonction paire de η qui peut donc se développer sous la forme :

$$G_{mc}(T, \varepsilon_\alpha, \eta) = \gamma_0(T, \varepsilon_\alpha) + \eta^2 \gamma_2(T, \varepsilon_\alpha) + \eta^4 \gamma_4(T, \varepsilon_\alpha) + \dots \quad (4)$$

avec

$$\gamma_0(T, \varepsilon_\alpha) = G_{mc}(T, \varepsilon_\alpha, \eta = 0) = -NkT \log [2 + e^{-\beta D(\varepsilon_\alpha)}] \quad (4')$$

$$\gamma_2(T, \varepsilon_\alpha) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_{mc}}{\partial \eta^2} \right)_{\eta=0} = \frac{N}{2} \left[-B(\varepsilon_\alpha) + \frac{kT e^{-\beta D(\varepsilon_\alpha)}}{2 u_0} \right] \quad (4'')$$

$$\gamma_4(T, \varepsilon_\alpha) = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 G_{mc}}{\partial \eta^4} \right)_{\eta=0} = \frac{NkT}{4!} \left[-3 \beta^2 B^2(\varepsilon_\alpha) e^{-\beta D(\varepsilon_\alpha)} + 6 e^{\beta D(\varepsilon_\alpha)} \beta^4 B^4(\varepsilon_\alpha) u_0^3 + \frac{1}{4} e^{-3\beta D(\varepsilon_\alpha)} u_0^{-3} \right]. \quad (4''')$$

En développant en ε_α les fonctions $\gamma_0(T, \varepsilon_\alpha)$, $\gamma_2(T, \varepsilon_\alpha)$, $\gamma_4(T, \varepsilon_\alpha)$, etc..., de la relation (4), et à partir des éq. (1) et (2), on obtient le développement en ε_α et η de $G(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$. Nous allons d'abord discuter le coefficient du terme en $\varepsilon_\alpha \varepsilon_{\alpha'}$ de ce développement.

2.1 CONSTANTES ÉLASTIQUES DU CRISTAL. — Les constantes élastiques $C'_{\alpha\alpha'}$ du cristal sont les coefficients du terme en $\varepsilon_\alpha \varepsilon_{\alpha'}$ dans le développement de $G(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$ (éq. (1)). Elles ont pour expression :

$$C'_{\alpha\alpha'}(T) = C_{\alpha\alpha'}(T) + N \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_{\alpha'}} + \left(\frac{\partial^2 \gamma_0}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_{\alpha'}} \right)_{\varepsilon_\alpha=0} + \\ + \eta^2 \left(\frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_{\alpha'}} \right)_{\varepsilon_\alpha=0} + \eta^4 \left(\frac{\partial^2 \gamma_4}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_{\alpha'}} \right)_{\varepsilon_\alpha=0} + \dots \quad (5)$$

Les expressions du deuxième, troisième et quatrième terme de la relation (5) sont données dans l'Appendice 1.

Le premier terme de $C'_{\alpha\alpha'}$ est la constante élastique obtenue en négligeant la partie trigonale du champ cristallin des électrons 3d des ions Fe²⁺ ainsi que les interactions magnétiques [1]. Les autres termes de la relation (5) contiennent la dépendance des constantes élastiques du cristal avec :

- i) la partie trigonale du champ cristallin : terme 2 et 3,
- ii) l'ordre magnétique : terme en η^2 , η^4 , etc...

Dans l'approximation du champ moléculaire, qui est celle que nous avons employée pour calculer $G_{me}(T, \varepsilon_\alpha, \eta)$ (éq. (3)), η est proportionnel à $(T - T_N)^{1/2}$ au voisinage de T_N . Donc, à T_N , les constantes élastiques du cristal (éq. (5)) sont continues, mais leurs dérivées premières par rapport à la température ont une discontinuité finie proportionnelle à $(d/dT) \eta^2$.

Pour C'_{33} , nous avons estimé à quelques bar l'ordre de grandeur du coefficient du terme en η^2 ainsi que l'ordre de grandeur des deuxième et troisième termes de l'expression (5). Pour cette évaluation nous avons calculé numériquement pour $a = a_0 = 1,25$ les dérivées premières et secondes par rapport à a des fonctions $E(a)$, $D(a)$ et $g'_z(a)$ (voir Appendice 2), et nous avons utilisé les résultats expérimentaux suivants :

$$(R1) \left\{ \begin{array}{l} N = 1,5 \times 10^{22} \text{ ions Fe}^{++}/\text{cm}^3, \quad (\text{réf. [11]}), \\ \frac{\partial a}{\partial \varepsilon_3} = 0,56, \quad \frac{\partial(2 n_2 J_2)}{\partial \varepsilon_3} = + 0,16 \text{ cm}^{-1}, \\ \frac{\partial(2 n_1 J_1)}{\partial \varepsilon_3} = 0 \quad (\text{hypothèse}) (\text{réf. [1] ou [4]}). \end{array} \right.$$

Nous pensons que l'ordre de grandeur est le même pour les termes correspondants de $(C'_{11} + C'_{12})$ et C'_{13} .

Or, nous avons trouvé expérimentalement [4] :

$$(R2) \left\{ \begin{array}{l} C'_{33}(300 \text{ K}) \neq C'_{33}(4,2 \text{ K}) \neq 10^4 \text{ bar} \\ \text{et} \\ C'_{11} + C'_{12} \simeq 10 C'_{13} \text{ à } 300 \text{ K}. \end{array} \right.$$

Il est par ailleurs raisonnable de penser que $C'_{11} + C'_{12}$ est du même ordre de grandeur que C'_{33} (le cristal doit être moins compressible dans un plan perpendiculaire à l'axe trigonal que suivant l'axe). On peut donc conclure que les contributions à $C'_{\alpha\alpha'}$ des termes autres que $C_{\alpha\alpha'}$ sont négligeables. On a donc

$$C'_{\alpha\alpha'} \neq C_{\alpha\alpha'}. \quad (5')$$

Pour la suite, nous identifierons les constantes élastiques du cristal aux coefficients $C_{\alpha\alpha'}$, et nous admettrons que, comme C_{33} , elles ne dépendent pas de la température.

2.2 EXPRESSION DU DÉVELOPPEMENT EN ε_α ET η DU POTENTIEL THERMODYNAMIQUE DU CRISTAL AU VOISINAGE DE T_N ET EN PRÉSENCE D'UNE PRESSION HYDROSTATIQUE, P . — En présence de contraintes mécaniques extérieures qui respectent la symétrie du cristal, le potentiel thermodynamique devient la fonction $g^*(T, P, \varepsilon_\alpha, \eta)$ définie par :

— en pression hydrostatique, P :

$$g^*(T, P, \varepsilon_\alpha, \eta) = G(T, \varepsilon_\alpha, \eta) + P(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \quad (6)$$

— en pression uniaxiale P appliquée suivant l'axe trigonal

$$g^*(T, P, \varepsilon_\alpha, \eta) = G(T, \varepsilon_\alpha, \eta) + P\varepsilon_3. \quad (6')$$

Dans la suite nous ne traiterons que le cas d'une pression hydrostatique.

A partir des éq. (6), (1), (2), (4) à (4'') et (5'), le développement de $g^*(T, P, \varepsilon_\alpha, \eta)$ en puissance de ε_α et η au voisinage de T_N peut s'écrire :

$$g^*(T, P, \varepsilon_\alpha, \eta) = g_0^*(T) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'=1}^3 C_{\alpha\alpha'} \varepsilon_\alpha \varepsilon_{\alpha'} + \\ + \sum_{\alpha=1}^3 \pi_\alpha \varepsilon_\alpha + \eta^2 \gamma_2(T, \varepsilon_\alpha=0) + \eta^4 \gamma_4(T, \varepsilon_\alpha=0) + \dots \quad (7)$$

avec

$$\pi_\alpha = p_\alpha + P + \lambda_\alpha \eta^2 + \mu_\alpha \eta^4 \quad (7')$$

$$p_\alpha = N \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\alpha} + t_\alpha(T) + \left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{\varepsilon_\alpha=0} \quad (7'')$$

$$\lambda_\alpha = \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{\varepsilon_\alpha=0} \quad \text{et} \quad \mu_\alpha = \left(\frac{\partial \gamma_4}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{\varepsilon_\alpha=0}. \quad (7''')$$

Par raison de symétrie $\pi_1 = \pi_2$.

Nous allons utiliser l'expression (7) pour étudier le cristal à l'équilibre thermodynamique.

3. Minimisation du potentiel thermodynamique $g^*(T, P, \varepsilon_\alpha, \eta)$. — A T , P et η donnés, les déformations qui correspondent à un équilibre stable sont celles qui minimisent $g^*(T, P, \varepsilon_\alpha, \eta)$ (éq. (7)). Ces défor-

mations, $\varepsilon_\alpha^{\text{eq}}(T, P, \eta)$, sont des fonctions de T, P et η et vérifient :

$$\left. \begin{aligned} (C_{11} + C_{12}) \varepsilon_1^{\text{eq}}(T, P, \eta) + C_{13} \varepsilon_3^{\text{eq}}(T, P, \eta) + \pi_1 &= 0 \\ 2 C_{13} \varepsilon_1^{\text{eq}}(T, P, \eta) + C_{33} \varepsilon_3^{\text{eq}}(T, P, \eta) + \pi_3 &= 0 \\ \varepsilon_1^{\text{eq}}(T, P, \eta) &= \varepsilon_2^{\text{eq}}(T, P, \eta) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Les solutions des éq. (8) sont :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1^{\text{eq}}(T, P, \eta) &= -\frac{C_{33}}{K} \pi_1 + \frac{C_{13}}{K} \pi_3 \\ \varepsilon_3^{\text{eq}}(T, P, \eta) &= -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} \pi_3 + \frac{2 C_{13}}{K} \pi_1 \\ \varepsilon_1^{\text{eq}}(T, P, \eta) &= \varepsilon_3^{\text{eq}}(T, P, \eta) \end{aligned} \right\} \quad (8')$$

avec

$$K = C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2 C_{13}^2.$$

En remplaçant dans l'éq. (7) les $\varepsilon_\alpha^{\text{eq}}(T, P, \eta)$ par leurs expressions (éq. (8')) on obtient un potentiel thermodynamique $g(T, P, \eta)$ qui, à T et P fixés, ne dépend que de η . D'où l'expression de $g(T, P, \eta)$:

$$g(T, P, \eta) = g_0(T) + \eta^2 g_2(T, P) + \eta^4 g_4(T, P) + \dots \quad (9)$$

avec :

$$g_2(T, P) = \gamma_2(T, \varepsilon_\alpha = 0) + \sum_\alpha \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{\varepsilon_\alpha=0} \varepsilon_\alpha^{\text{eq}}(T, P, \eta=0) \quad (9')$$

$$\begin{aligned} g_4(T, P) &= \gamma_4(T, \varepsilon_\alpha = 0) + \\ &+ \sum_\alpha \left(\frac{\partial \gamma_4}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{\varepsilon_\alpha=0} \varepsilon_\alpha^{\text{eq}}(T, P, \eta=0) - \frac{C_{33}}{K} (\lambda_1)^2 \\ &+ \frac{2 C_{13}}{K} \lambda_1 \lambda_3 - \frac{C_{11} + C_{12}}{2 K} (\lambda_3)^2. \end{aligned} \quad (9'')$$

A T et P fixés, la valeur de η qui correspond à l'équilibre stable du cristal est celle qui minimise $g(T, P, \eta)$ (éq. (9)). On rappelle les résultats de cette minimisation :

- i) pour $T > T_N$ $\eta \equiv 0$, phase paramagnétique,
- ii) T_N est défini par $g_2(T_N, P) = 0$,
- iii) l'ordre de la transition dépend du signe de $g_4(T_N, P)$.

Ainsi la température de transition et l'ordre de la transition dépendent de P .

Nous allons à présent indiquer les aspects du couplage magnéto-élastique contenus dans les éq. (8'), (9') et (9'').

4. Effets cristallins et magnétiques du couplage magnéto-élastique. — 4.1 EFFETS CRISTALLINS. — A partir des éq. (8'), nous allons faire apparaître certains aspects caractéristiques du couplage magnéto-élastique susceptibles d'être observés expérimentalement.

4.1.1 Déformations à l'équilibre thermodynamique à $T \geq T_N$ et $P = 0$. — Dans la phase paramagnétique et à $P = 0$, les déformations à l'équilibre thermodynamique s'obtiennent en faisant $\eta = 0$ et $P = 0$ dans $\varepsilon_\alpha^{\text{eq}}(T, P, \eta)$ (éq. (8')). Les déformations, $\varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T)$, ont pour expression :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1^{\text{th}}(T) &= \varepsilon_1^{\text{eq}}(T, P=\eta=0) = -\frac{C_{33}}{K} p_1 + \frac{C_{13}}{K} p_3 \\ \varepsilon_3^{\text{th}}(T) &= \varepsilon_3^{\text{eq}}(T, P=\eta=0) = -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} p_3 + \frac{2 C_{13}}{K} p_1 \\ \varepsilon_1^{\text{th}}(T) &= \varepsilon_2^{\text{th}}(T) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= N \left[\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_1} + \frac{e^{-\beta D(0)}}{2 + e^{-\beta D(0)}} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_1} \right] + t_1(T) \\ p_3 &= N \left[\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_3} + \frac{e^{-\beta D(0)}}{2 + e^{-\beta D(0)}} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_3} \right] + t_3(T) \end{aligned} \right\} \quad (10')$$

L'étude de la dilatation thermique du cristal au voisinage de T_N dans la phase paramagnétique, à $P = 0$, permet d'obtenir deux relations dans lesquelles interviennent $t_\alpha(T)$ et $\partial D / \partial \varepsilon_\alpha$.

4.1.2 Déformations à l'équilibre thermodynamique à $T < T_N$ ($T \neq T_N$) et $P = 0$. — Dans la phase anti-ferromagnétique et à $P = 0$, les déformations à l'équilibre stable s'obtiennent en faisant $P = 0$ dans $\varepsilon_\alpha^{\text{eq}}(T, P, \eta)$ (éq. (8')). Ces déformations sont les $\varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T)$ (éq. (11)) auxquelles il faut ajouter $\Delta \varepsilon_\alpha(\eta^2)$ définies par :

$$\left. \begin{aligned} \Delta \varepsilon_1(\eta^2) &= \left[-\frac{C_{33}}{K} \lambda_1 + \frac{C_{13}}{K} \lambda_3 \right] \eta^2 \\ \Delta \varepsilon_3(\eta^2) &= \left[-\frac{C_{11} + C_{12}}{K} \lambda_3 + \frac{2 C_{13}}{K} \lambda_1 \right] \eta^2 \\ \Delta \varepsilon_1(\eta^2) &= \Delta \varepsilon_2(\eta^2) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{N}{2} \left[-\frac{\partial B}{\partial \varepsilon_1} - \frac{1}{2} e^{-\beta D(0)} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_1} \right] \\ \lambda_3 &= \frac{N}{2} \left[-\frac{\partial B}{\partial \varepsilon_3} - \frac{1}{2} e^{-\beta D(0)} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_3} \right] \end{aligned} \right\} \quad (11')$$

Au voisinage de T_N on a négligé les termes en η^4 devant ceux en η^2 .

Dans l'approximation de champ moléculaire $\eta \propto (T_N - T)^{0.5}$. Donc à T_N les paramètres de la maille cristalline varient continûment tandis que leurs dérivées par rapport à T ont une discontinuité finie proportionnelle à $(d/dT) \eta^2$.

Le calcul de λ_3 à partir des résultats rapportés précédemment en (R1), (R2) et dans l'Appendice 2 montre que $\lambda_3 < 0$. Si l'on néglige dans $\Delta \varepsilon_3(\eta^2)$ (éq. (11)) C_{13} devant $C_{11} + C_{12}$ (cf. (R2)), on voit que $\Delta \varepsilon_3(\eta^2) \propto (+) \eta^2$. Donc au voisinage de T_N ,

le paramètre cristallin suivant l'axe trigonal varie comme (+) η^2 . Nous avons vérifié expérimentalement [9] le résultat concernant le signe (+).

En fait, au voisinage de T_N , la comparaison des formules (11) et (11') et des résultats expérimentaux ne peut être au mieux que qualitative, car la théorie du champ moléculaire ne donne pas les bons exposants critiques.

Birgeneau *et al.* [6] ont trouvé expérimentalement que $\eta \propto (T_N - T)^\beta$ avec $\beta = 0,29$. Si l'on adopte pour β sa valeur expérimentale alors $(d/dT) \eta^2$ est infini à T_N . Cependant, *a priori* on ne peut pas en conclure qu'à T_N les dérivées par rapport à la température des constantes élastiques et des paramètres cristallins ont une discontinuité infinie. En effet, les relations (5) et (11) n'ont été démontrées que dans le cadre de la théorie du champ moléculaire.

4.1.3 *Magnétostriction entre $T > T_N$ et $T \neq 0$ K.* — Les déformations à l'équilibre thermodynamique dans la phase antiferromagnétique pour $P = 0$ et $kT \ll 12 \text{ cm}^{-1}$ ont été calculées dans la référence [1]. Ces déformations $\varepsilon_\alpha^0 + \varepsilon_\alpha^{\text{eq}}(T)$ ont pour expression (réf. [1], éq. (6) et (7)) :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1^0 + \varepsilon_1^{\text{eq}}(T) &= -\frac{C_{33}}{K} p'_1 + \frac{C_{13}}{K} p'_3 \\ \varepsilon_3^0 + \varepsilon_3^{\text{eq}}(T) &= -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} p'_3 + \frac{2C_{13}}{K} p'_1 \\ \varepsilon_1^0 + \varepsilon_1^{\text{eq}}(T) &= \varepsilon_2^0 + \varepsilon_2^{\text{eq}}(T) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} p'_1 &= N \left[\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial \varepsilon_1} \right] + t_1(T) \\ p'_3 &= N \left[\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_3} - \frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial \varepsilon_3} \right] + t_3(T) \end{aligned} \right\} \quad (12')$$

La mesure de la déformation de la maille cristalline entre une température située dans la phase paramagnétique et une autre prise dans la phase antiferromagnétique et telle que $kT \ll 12 \text{ cm}^{-1}$ permet, à partir des éq. (10), (10'), (12) et (12'), d'obtenir deux relations entre les paramètres introduits dans notre modèle. La contribution des interactions magnétiques à cette déformation est le terme en $\partial B / \partial \varepsilon_\alpha$ des éq. (12').

Appelons C_1 et C_3 les paramètres de la maille cristalline repérée dans le système hexagonal [11], C_3 étant le paramètre suivant l'axe ternaire ($C_1 \neq 3,6 \text{ \AA}$ et $C_3 \neq 17,5 \text{ \AA}$). On peut déduire des relations (10), (10'), (12) et (12') les expressions des variations relatives, soit $\Delta C_1 / C_1$ et $\Delta C_3 / C_3$, de ces paramètres entre T_N et 4,2 K. Ces expressions sont :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_1}{C_1} &= -\frac{C_{33}}{K} (p_1 - p'_1) + \frac{C_{13}}{K} (p_3 - p'_3) \\ \frac{\Delta C_3}{C_3} &= -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} (p_3 - p'_3) + \frac{2C_{13}}{K} (p_1 - p'_1) \end{aligned}$$

p_1 et p_3 sont calculés pour $T = T_N$, et p'_1 et p'_3 pour $T = 4,2 \text{ K}$. Si l'on suppose $(p_3 - p'_3) \sim (p_1 - p'_1)$ on peut écrire en utilisant les résultats (R2) :

$$\frac{\Delta C_3}{C_3} \neq -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} (p_3 - p'_3).$$

Si l'on néglige dans cette relation $t_3(T_N) - t_3(4,2 \text{ K})$, on déduit des résultats (R1) et (R2) que $(p_3 - p'_3) \sim 5 \text{ bar}$ et que $\Delta C_3 / C_3 \sim -5 \times 10^{-4}$. Ainsi, quand la température croît de 4,2 K à T_N , C_3 diminue en valeur relative de 5×10^{-4} par suite de la magnétostriction.

4.1.4 *Déformation à l'équilibre thermodynamique en présence d'une pression hydrostatique P .* — Les déformations à l'équilibre stable sont les déformations $\varepsilon^{\text{th}}(T)$ ou $\varepsilon^{\text{th}}(T) + \Delta \varepsilon(\eta^2)$ précédemment calculées, auxquelles s'ajoutent des déformations supplémentaires $\delta \varepsilon_\alpha(P)$. Puisque les constantes élastiques sont indépendantes de l'ordre magnétique (relation (5')), les $\delta \varepsilon_\alpha(P)$ sont les mêmes dans les deux phases et sont définies par :

$$\left. \begin{aligned} \delta \varepsilon_1(P) &= -\frac{C_{33}}{K} P + \frac{C_{13}}{K} P \\ \delta \varepsilon_3(P) &= -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} P + \frac{2C_{13}}{K} P \\ \delta \varepsilon_1(P) &= \delta \varepsilon_2(P) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Lorsqu'on applique une tension uniaxiale P (compression), parallèle à l'axe ternaire, ces relations deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \delta \varepsilon_1(P) &= \delta \varepsilon_2(P) = \frac{C_{13}}{K} P \\ \delta \varepsilon_3(P) &= -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} P \end{aligned} \right\} \quad (13')$$

On en conclut qu'à l'équilibre thermodynamique, à la température T , en présence d'une contrainte extérieure P , les déformations sont :

$$\left. \begin{aligned} &\text{— dans la phase paramagnétique :} \\ &\quad \varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T) + \delta \varepsilon_\alpha(P) = \varepsilon^{\text{eq}}(T, P, \eta = 0) \\ &\text{— dans la phase antiferromagnétique} \\ &\quad (T \neq T_N) \\ &\quad \varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T) + \delta \varepsilon_\alpha(P) + \Delta \varepsilon_\alpha(\eta^2). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

4.2 EFFETS MAGNÉTIQUES DU COUPLAGE MAGNÉTO-ÉLASTIQUE A T_N . — Les effets magnétiques du couplage magnéto-élastique sont, en champ magnétique nul, la possibilité de modifier par l'action d'une contrainte

mécanique extérieure P (pression hydrostatique ou uniaxiale parallèle à l'axe ternaire) :

- i) la température de transition T_N ,
- ii) l'ordre de la transition.

Nous ne traiterons pas le second effet dont les calculs sont compliqués. Bean et Rodbell [12] ont étudié cet effet pour le cas d'un cristal ferromagnétique composé de spins $\frac{1}{2}$ placés dans un réseau cubique.

4.2.1 Variation de T_N avec une pression hydrostatique P . — Dans l'éq. (9), la température de transition est la valeur T_N de T qui annule le coefficient $g_2(T, P)$ du terme en η^2 . D'après l'éq. (9') $g_2(T, P)$ est une fonction linéaire des déformations ε_α . On a en effet :

$$g_2(T, \varepsilon_\alpha) = \gamma_2(T) + \sum_\alpha \lambda_\alpha(T) \varepsilon_\alpha, \quad (15)$$

avec, d'après (9') et (4'') :

$$\begin{aligned} \gamma_2(T) &= \gamma_2(T, \varepsilon_\alpha = 0) \\ &= \frac{N}{2} \left[-B(0) + \frac{kT}{2} (2 + e^{-\beta D(0)}) \right] \end{aligned} \quad (15')$$

et d'après (9'), (11') et (7''') :

$$\lambda_\alpha(T) = \frac{N}{2} \left[-\frac{\partial B}{\partial \varepsilon_\alpha} - \frac{1}{2} e^{-\beta(0)} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_\alpha} \right].$$

Pour $P = 0$, les déformations à l'équilibre sont $\varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T)$ (éq. (14)), et T_N est défini par :

$$g_2(T_N, \varepsilon^{\text{th}}(T)) = 0.$$

Pour $P \neq 0$, les déformations à l'équilibre sont $\varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T) + \delta\varepsilon_\alpha(P)$, et $T_N + \delta T_N$ est défini par :

$$g_2(T_N + \delta T_N, \varepsilon^{\text{th}}(T) + \delta\varepsilon_\alpha(P)) = 0.$$

D'où en différentiant (15), on trouve la relation entre δT_N et $\delta\varepsilon_\alpha(P)$, soit au premier ordre

$$\begin{aligned} \delta T_N \left[\left(\frac{d\gamma_2}{dT} \right)_{T_N} + \sum_\alpha \left(\frac{d\lambda_\alpha}{dT} \right)_{T_N} \varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T) \right] + \\ + \sum_\alpha \lambda_\alpha(T_N) \delta\varepsilon_\alpha(P) = 0. \end{aligned}$$

Dans le crochet, on peut négliger le deuxième terme à cause de $\varepsilon_\alpha^{\text{th}}(T)$. D'où la relation :

$$\begin{aligned} \frac{k \delta T_N}{2} \left[2 + e^{-\beta_N D(0)} \left(1 + \frac{D(0)}{kT_N} \right) \right] + \\ + \sum_\alpha \left[-\frac{\partial B}{\partial \varepsilon_\alpha} - \frac{1}{2} e^{-\beta_N D(0)} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_\alpha} \right] \delta\varepsilon_\alpha(P) = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Dans cette expression, $\beta_N = (kT_N)^{-1}$ et $\delta\varepsilon_\alpha(P)$ est donné par les relations (13).

A partir des relations (13') et des résultats (R1) et (R2) on peut calculer $\delta T_N/T_N$ lorsque l'échantillon est soumis à une tension uniaxiale P (compression), parallèle à l'axe ternaire. En effet, de (13') et de (R2) on déduit :

$$\delta\varepsilon_1(P) = \delta\varepsilon_2(P) \ll \delta\varepsilon_3(P) = -\frac{C_{11} + C_{12}}{K} P.$$

D'où, en négligeant $\delta\varepsilon_1(P)$ devant $\delta\varepsilon_3(P)$ on déduit de la relation (16) et des résultats (R1) et (R2) que :

$$\frac{\delta T_N}{T_N} \neq -1 \times 10^{-5}$$

pour 1 bar uniaxial (compression).

Il est intéressant de souligner que si nous n'avions pas tenu compte de la variation du champ cristallin en fonction des déformations nous aurions trouvé $\delta T_N/T_N \neq 2 \times 10^{-6}$ pour 1 bar uniaxial.

5. Conclusion. — Appliquée au voisinage de T_N , notre méthode d'étude du couplage magnéto-élastique nous permet de prévoir une discontinuité à T_N des dérivées par rapport à la température des paramètres cristallins et des constantes élastiques. Cependant, nous ne pouvons pas interpréter quantitativement ces discontinuités dans l'approximation du champ moléculaire, qui est celle que nous avons employée.

Par ailleurs, les résultats établis dans cet article montre l'intérêt de l'étude expérimentale :

— de la dilatation thermique du cristal entre une température de la phase paramagnétique ($T \simeq 30$ K) et une température très basse dans la phase antiferromagnétique ($kT \ll 12$ cm⁻¹) ;

— et de la variation de T_N avec une pression hydrostatique et une pression uniaxiale.

Ces mesures, associées à des mesures faites à basse température sur la variation avec une pression uniaxiale et hydrostatique des grandeurs magnétiques (susceptibilité perpendiculaire à l'axe ternaire et champ seuil de la transition antiferro ~ paramagnétique saturé), doivent permettre la détermination numérique des paramètres introduits dans notre modèle.

Enfin, nous n'avons traité que des effets statiques qui apparaissent à l'équilibre thermodynamique, le cristal gardant la même symétrie cristalline. Cette étude pourrait être complétée par celle des aspects dynamiques du couplage magnéto-élastique (couplage magnon-phonon) en prenant comme point de départ les résultats que nous venons de présenter.

Nous tenons à remercier M. J. Hammann d'avoir relu notre manuscrit et de nous avoir aidé à le corriger.

APPENDICE 1

Nous donnons ci-dessous l'expression de certaines fonctions de T intervenant dans les constantes élastiques du cristal (relation (5)) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \gamma_0}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right)_{\varepsilon_\alpha = 0} &= \\ &= N u_0(\varepsilon_\alpha = 0) \left[\frac{\partial^2 D}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} - \beta(1 - u_0(\varepsilon_\alpha = 0)) \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_\alpha} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_\beta} \right] \\ \left(\frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right)_{\varepsilon_\alpha = 0} &= \\ &= \frac{N}{2} \left[- \frac{\partial^2 B}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} - \frac{1}{2} e^{-\beta D(0)} \left(\frac{\partial^2 D}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} - \beta \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_\alpha} \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_\beta} \right) \right] \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} &= N \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \frac{\partial a}{\partial \varepsilon_\alpha} \frac{\partial a}{\partial \varepsilon_\beta}. \end{aligned}$$

Pour établir ces expressions nous avons supposé que $a(\varepsilon_\alpha)$, $2 n_1 J_1(\varepsilon_\alpha)$ et $2 n_2 J_2(\varepsilon_\alpha)$ sont des fonctions linéaires de ε_α (voir texte).

APPENDICE 2

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons pour quelques valeurs de a les valeurs correspondantes de $E(a)/|\lambda|$, $D(a)/|\lambda|$ et $g'_z(a)$. Pour FeCl_2 , $a_0 = 1,25$ et $|\lambda| = 95 \text{ cm}^{-1}$.

a	0,000	1,000	1,253	1,500
$E(a)/ \lambda $	- 3,000	- 3,085	- 3,120	- 3,160
$D(a)/ \lambda $	0,000	0,106	0,133	0,160
$g'_z(a)$	1,500	1,637	1,666	1,693

A partir des valeurs de ce tableau, nous calculons de façon approchée pour $a = 1,13$ et $1,377$ les dérivées premières de $E(a)/|\lambda|$, etc...

Pour $a = 1,13$

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\lambda|} \frac{dE}{da} &= - 1,38 \times 10^{-1} & \frac{1}{|\lambda|} \frac{dD}{da} &= 1,07 \times 10^{-1} \\ \frac{dg'_z}{da} &= 1,15 \times 10^{-1}. \end{aligned}$$

Pour $a = 1,377$

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\lambda|} \frac{dE}{da} &= - 1,62 \times 10^{-1} & \frac{1}{|\lambda|} \frac{dD}{da} &= 1,09 \times 10^{-1} \\ \frac{dg'_z}{da} &= 1,09 \times 10^{-1}. \end{aligned}$$

D'où on peut calculer de façon approchée les dérivées secondes, pour $a = 1,25$, soient

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\lambda|} \frac{d^2 E}{da^2} &= - 9,6 \times 10^{-2} & \frac{1}{|\lambda|} \frac{d^2 D}{da^2} &= 1,74 \times 10^{-2} \\ \frac{d^2 g'_z}{da^2} &= - 2,15 \times 10^{-2}. \end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] NASSER, J. A., *J. Physique*, **34** (1973) 891.
- [2] NARATH, A., SCHIRBER, J. E., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 1124.
- [3] HAMMAN, J., NASSER, J. A., *Phys. Stat. Sol. (b)* **56** (1973) 95.
- [4] NASSER, J. A., soumis à *J. Phys. & Chem. Solids*.
- [5] WILKINSON, M. K., CABLE, J. W., WOLLAN, E. O., KOEHLER, W. C., *Phys. Rev.* **113** (1959) 497.
- [6] YELON, W. B., BIRGENEAU, R. J., *Phys. Rev.* **B 5** (1972) 2615.
- [7] KANAMORI, J., *Progr. Theor. Phys.* **20** (1958) 890.
- [8] ÔNO, K., ITO, A., FUJITA, T., *J. Phys. Soc. Japan* **19** (1964) 2119.
- [9] FUJITA, T., ITO, A., ÔNO, K., *J. Phys. Soc. Japan* **27** (1969) 1143.
- [9] KLEINBERGER, R., NASSER, J. A., à publier.
- [10] NYE, J. F., *Propriétés élastiques des cristaux*, traduit par D. Blanc et T. Pujol (Dunod, Paris) 1961, 87 à 115, 138 à 157, Appendice B.
- [11] WYCKOFF, R. W. G., *Crystal Structures*, 2nd Ed., **1** (John Wiley and Sons), 170 à 272 et 268.
- [12] BEAN, C. P., RODBELL, D. S., *Phys. Rev.* **126** (1962) 104.