

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
« HOUARI BOUMEDIEN »  
FACULTE DE PHYSIQUE



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : **PHYSIQUE**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Par : **BOUCHOU AISSA**

**Sujet**

**ETUDE DES PROPRIETES ELASTIQUES DES TETRA FLUORROALUMINATES  
( $AA_2F_4$  ; A : Rb, K,  $NH_4$  ...)  
AU VOISINAGE DE TRANSITIONS DE PHASES STRUCTURALES**

Soutenu le 18 Avril 2009, devant le jury composé de :

Mr.D. BRADAI	Professeur (USTHB)	Président
Mr.M.DEBIECHE	Maître de Conférence (ENS Kouba)	Dteur de Thèse
M <sup>elle</sup> .B. ALILI	Maître de Conférence (USTHB)	Examineur
Mr.B. BOUZID	Maître de Conférence(USTHB)	Examineur
Mr.E. TICEMBAL	Chargé de Cours (UMBBoumèrdès)	Invité

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I : STRUCTURES ET TRANSITIONS DE PHASES DES TETRAFLUOROALUMIMATES ( $AAIF_4$ )

I. 1-	Structures idéales des tétrafluoroaluminates ( $AAIF_4$ ).....	5
I. 2-	Transitions de phases structurales	
I. 2.1 -	Introduction .....	5
I. 2.2 -	transitions, et structures des différentes phases dans le composé $RbAlF_4$ .....	8
I. 3-	Propriétés dynamiques de $RbAlF_4$	
I. 3.1-	Introduction .....	13
I. 3.2-	Spectres de phonons et modes mous dans le composé $RbAlF_4$ .....	14
I. 4-	Comportement élastique des tétrafluoroaluminates ( $AAIF_4$ ; A: $Rb, K, Tl, NH_4, \dots$ ) à l'approche des transitions.....	18

### CHAPITRE II    RAPPELS : DYNAMIQUE DU RESEAU, SYMETRIE                   ET THEORIE DES GROUPES (APPLICATION AU COMPOSE $RbAlF_4$ )

II. A-	Dynamique du réseau	
II. A.1-	Introduction.....	21
II. A.2-	Equation du mouvement.....	22
II. A. 3-	Domaine de variation du vecteur d'onde $\vec{k}$ .....	25
II. A. 4-	La matrice dynamique .....	25
II. A. 5-	Propriétés du spectre de vibration .....	27
II. A. 5.1-	Branches acoustiques .....	27
II. A. 5.2-	Branches optiques.....	27
II. B-	Milieu continu	
II. B. 1.	Equation fondamentale de l'élasto-dynamique.....	29
II. B. 1.1-	Tenseur de déformations.....	29
II. B. 1.1-	Tenseur des contraintes.....	29
II. B. 2.	Détermination des modes propres (Equation de Christoffel) .....	31
II. B. 3.	Relation entre l'énergie libre de déformation et les constantes élastiques .....	33
II. C	Symétrie	
II. C. 1.	Réduction imposée par les éléments de symétrie des cristaux .....	35
II. C. 2.	Application au groupe ponctuel $D_{4h}$ .....	36
II. C. 3.	Matrice de Christoffel des solides dont la symétrie quadratique de Groupe d'espace $D_{4h}$ .....	38

II. C. 4. Vitesses et polarisations d'ondes élastiques dans les cristaux de symétrie $D_{4h}$ .....	38
II. D Théorie des groupes	
II. D. 1. Groupe du cristal.....	41
II. D. 2. Groupe ponctuel du cristal.....	41
II. D. 3. Représentation de groupe $G_0$ .....	41
II. D. 4. Réductibilité.....	42
II. D. 5. Les caractères.....	43
II. D. 6. Projecteurs .....	44
II. E Application au composé $RbAlF_4$	
II. E. 1. Recherche des constantes élastiques susceptibles d'être affectées .....	46
II. E. 2. Recherche des sous espaces irréductibles : Opérateur de projection.....	49
II. E. 2.1 Vecteurs propres adaptés à la symétrie unidimensionnelle.....	49
II. E. 2.2 Vecteurs propres adaptés à la symétrie.....	51
II. E. 3. Energie élastique de déformation de $RbAlF_4$ .....	54

## CHAPITRE III ETUDE DES PROPRIETES ELASTIQUES DU COMPOSE

### $RbAlF_4$ AU VOISINAGE DE TRANSITIONS STRUCTURALES DANS LE CADRE DE LA THEORIE DE LANDAU

III. 1 Généralité sur la théorie de Landau	
III. 1. 1. Introduction .....	59
III. 1. 2. Paramètre d'ordre .....	60
III. 1. 3. Développement de l'énergie libre.....	60
III. 2 Le modèle de LANDAU	
III. 2. 1. Transitions du seconde ordre.....	61
III. 2. 2. Transitions du premier ordre.....	65
III. 2. 1.1- Premier type de développement.....	65
III. 2. 1.2- Deuxième type de développement.....	66
III. 3. Etude des propriétés élastiques du composé $RbAlF_4$ au voisinage de transitions structurales dans le cadre du modèle de Landau	
III. 3. 1. Introduction.....	67
III. 3. 2. Détermination de l'énergie libre de Landau de $RbAlF_4$ .....	70
III. 3. 3. Transition non ferroïque de $RbAlF_4$ ( $P4/mmm - P4/mbm$ )....	72

<u>III. 3. 3.1</u>	Energie libre de Landau de la transition .....	72
<u>III. 3. 3.2</u>	Domaine de stabilité des deux phases $I_R$ et $II_R$ de $RbAlF_4$ .....	76
<u>III. 3.3. 3.</u>	Etude des propriétés élastiques de $RbAlF_4$ à la première transition.....	77
<u>III.3.3. 3.a</u>	Evolution du paramètre d'ordre $\varphi_3$ en fonction de la température .....	80
<u>III.3.3. 3.b</u>	Evolution du carré de la fréquence en fonction de la température .....	81
<u>III.3.3. 3.c</u>	Evolution des constantes élastiques en fonction de la température.....	82
III. 3. 4	Transition ferroélastique impropre de $RbAlF_4$	
<u>III. 3. 4.1</u>	Energie libre de Landau de la transition $II_R \longrightarrow III_R$ .....	88
<u>III. 3. 4.2</u>	Domaine de stabilité des phases.....	90
III. 3. 5	Comportement élastique du $RbAlF_4$ à la transition $II_R \longrightarrow III_R$ .....	95
III. 3. 5.1	Expressions des constantes élastiques affectées par la transition .....	96
III. 3. 5.2	Evolutions des constantes élastiques en fonction de la température.....	103
Conclusion.....		110
BIBLIOGRAPHIE.....		111

## Listes d'abréviations

- $\alpha_{ij}$  : Éléments matricielles
- $\phi$  : Potentiel thermodynamique
- $D_{\alpha\beta}^{kk'}$  : Éléments de la matrice dynamique
- $\omega_j(\vec{k})$  : Fréquences des modes vibrationnels
- $\varepsilon_{ij}$  : Composantes du tenseur de déformation
- $\sigma_{ij}$  : Composantes du tenseur des contraintes
- $C_{ij}$  : Composantes du tenseur de rigidité
- $\Gamma_{ij}$  : Composantes du tenseur de Christoffel
- $\chi(A_i)$  : Caractère de l'opération de symétrie  $A_i$
- $\varphi_3$
- $\psi_1$  : Paramètres d'ordre
- $\psi_2$
- $\chi_{kl}^e$  : Composantes de susceptibilité à déformation constantes
- F : Energie libre
- U : Energie interne
- $\rho$  : Densité de masse
- $G_0$  : Groupe ponctuel des opération de symétrie
- P : Opérateur de projection

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Ecole Normale Supérieure (Kouba) au laboratoire N-corps et Structure de la matière sous la direction de Monsieur M. DEBIECHE, qui je l'adresse mes sincères remerciements pour les orientations et conseils qu'il m'a donnés avec patience et efficacité le long de cette étude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur D. BRADAI professeur à l'USTHB d'avoir bien voulu présider le jury.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mademoiselle B. ALLILI Maître de conférences à l'USTHB et à Monsieur B. BOUZID Maître de conférences à l'USTHB d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie notre invité Monsieur E. TICEMBAL (UMBBoumerdès) ainsi que les collègues Messieurs M. TALEB AHMED (Faculté de Chimie), R. TOUZALINE et R. MECHIK (Faculté de Mathématiques) de leurs soutiens, tant sur le plan informatique que sur le plan mathématiques.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin m'ont soutenu pour mener ce travail à terme.

## INTRODUCTION

Les Tétrafluoroaluminates  $AAIF_4$  ( $A : Rb, K, NH_4, \dots$ ) sont des matériaux de haute symétrie présentant un fort caractère bidimensionnel. Les études expérimentales ont révélé l'existence d'une grande variété de transitions de phase structurales dans cette famille de composés, parmi ces matériaux,  $RbAlF_4$  présente deux transitions de phase de caractère displacif, l'une du premier ordre avec chaleur latente de type non ferroïque à  $T_{C_1} = 280^\circ C$ , l'autre du second ordre de type ferroélastique à  $T_{C_2} = 9^\circ C$ . Ce type des transitions a des applications dans certains domaines industriels tel que : l'Electronique (jonction Josephson), Informatique (mémoires),...

L'écart de température entre les deux transitions est suffisamment grand  $\Delta T = 271^\circ C$  pour qu'on s'attende à ce que toute modification des propriétés liées à la première transition à  $T_{C_1} = 280^\circ C$  n'ait que peu d'incidence sur les propriétés au voisinage de la seconde transition à  $T_{C_2} = 9^\circ C$ . En particulier, l'étude des propriétés élastiques à la transition structurale d'un composé, revient à étudier l'incidence de cette transition sur les coefficients élastiques de ce composé. Cependant, l'étude des constantes élastiques de  $RbAlF_4$  est motivée par le fait que les propriétés élastiques doivent jouer un rôle important à la transition ferroélastique non ferroïque notamment, mais également à la transition ferroélastique impropre de  $RbAlF_4$ . Dans ce travail, nous avons utilisé le modèle de Landau pour interpréter les différentes propriétés élastiques de  $RbAlF_4$  à la transition structurale, qui est le but de ce mémoire et il nécessite des rappels généraux.

Au premier chapitre de ce mémoire, nous avons exposé les propriétés structurales et vibrationnelles des différentes phases du composé  $RbAlF_4$  basées sur des résultats expérimentaux disponibles.

Le chapitre II contient des rappels théoriques de dynamique de réseau, symétrie et théorie des groupes (application au composé  $RbAlF_4$ ).

Au chapitre III, nous présentons une étude des propriétés élastiques du composé  $RbAlF_4$  au voisinage de transitions structurales dans le cadre du modèle de Landau des transitions de phases, ce modèle est utilisé pour prévoir quels sont les constantes élastiques susceptibles d'être affectées à la transition. Le comportement élastique au voisinage de la transition non ferroïque et la transition ferroélastique impropre de  $RbAlF_4$  est examinée sur la base de ce modèle.

# CHAPITRE I

STRUCTURES, TRANSITIONS DE PHASES  
STRUCTURALES ET PROPRIETES  
DYNAMIQUES DES  
TETRAFLUOROALUMINATES  
( $AAI\text{E}_4$  ;  $A: Rb, K, NH_4, \dots$ )

# I. Structures et transitions de phases des tétrafluoroaluminates

## I. 1. Structure Idéale :

Les études structurales sur les tétrafluoroaluminates effectuées par Brosset en 1937 [1], ont conduit à une structure idéale de motif élémentaire constitué d'un octaèdre ( $AlF_6$ ) centré dans une maille quadratique dont les sommets sont occupés par des ions alcalins monovalents  $A^+$  (Figure I - 1a). Les ions fluors situés suivant l'axe quadratique [001] (noté  $F_{ax}$ ) appartiennent à un seul octaèdre, par contre, chaque ion fluor du plan (001) perpendiculaire à l'axe quadratique (noté  $F_{eq}$ ) est commun à deux octaèdres, de ce fait, les octaèdres ( $AlF_6$ ) sont liés rigidement entre elles suivant deux directions perpendiculaires du plan (001) seulement, déconnectés suivant l'axe quadratique [001], conduisant à une structure en couches d'octaèdre séparées par des couches d'ions alcalins  $A^+$  [2], cet arrangement en feuillets d'octaèdres (Figure I - 2) [3] se manifeste à l'échelle macroscopique par des propriétés bidimensionnelles marquées. Notons que la structure de cette phase prototype dérive de la structure Pérovskite caractérisée pour les composés  $AMF_3$ , par des octaèdres  $MF_6$  liés par leurs sommets (figure I - 1 b) [4], conduisant à un arrangement tridimensionnel qui différencie les Tétrafluoroaluminates des pérovskites. Il convient de noter que ce type structural n'est pas limité aux composés de l'aluminium ( $Al$ ) voir tableau (I -1) et que la structure idéale n'existe toutefois pas toujours pour chacun des matériaux [2].

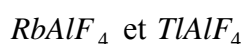
## I. 2. Transitions de phases structurales

### I. 2.1 Introduction

Une transition de phase structurale est due à la variation d'une ou plusieurs grandeurs physiques (T, P, ...), le composé change sa structure cristalline, ce type de transitions résulte de l'instabilité de la structure par rapport à un mode de vibration particulier de la phase de haute symétrie : mode mou [5].

Les études sur les tétrafluoroaluminates ( $AAlF_4$ ) ont révélé l'existence d'une grande variété de transitions de phases structurales dans cette famille de composés [2]. Le comportement en fonction de la température de ces matériaux a permis de les classer en trois catégories suivant les différents types de transitions de phases observées :

1 - Transitions mettant en jeu des rotations d'octaèdres ( $AlF_6$ ), dans les composés

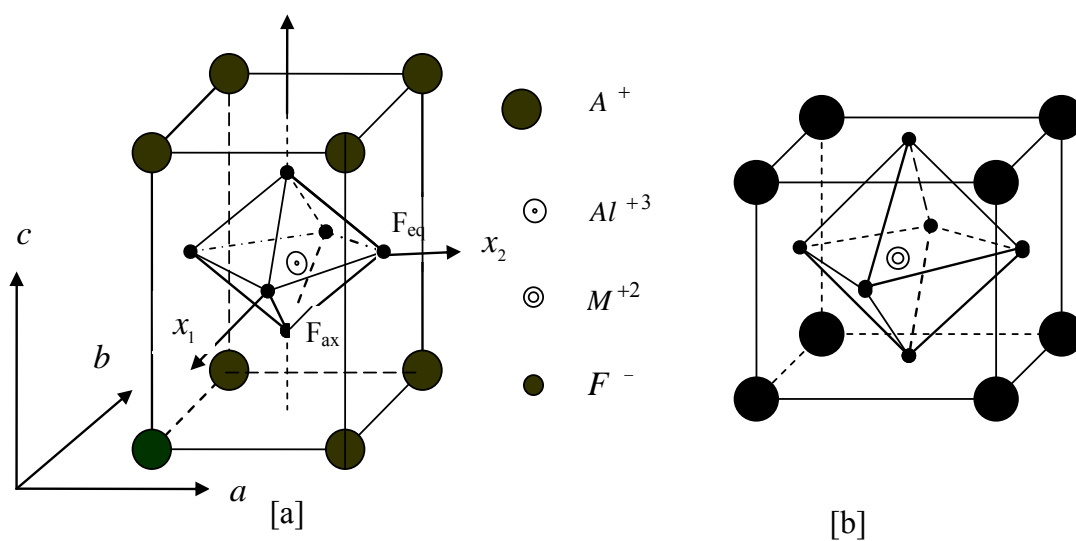


2 - Transitions par glissement des feuillets d'octaèdre ( $AlF_6$ ), dans le composé  $KAlF_4$ .

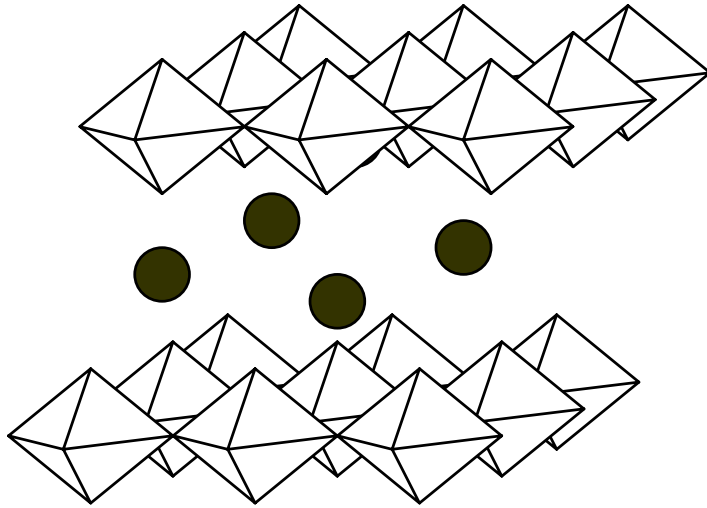
3 - Transitions par réorientation des ions  $NH_4$  sans mouvement d'octaèdres, dans le composé  $NH_4AlF_4$ .

	$A^+$ coord.VIII	$K$	$Rb$	$Tl$	$NH_4$	$Cs$
$M^+$ Coord VI	Rayons Ioniques (Angstrom)	1,51	1,61	1,59		1,74
$Al$	0,535	A B	A	A	A	C
$Cr$	0,615	C	A C	A	A	C
$Ga$	0,620		A ?		A ?	
$V$	0,640	B	A ?			A ?
$Fe$	0,645	B	A	A ?	A	A
$Mn$	0,645	A ?	A	A	A	A
$Ti$	0,670	B	A ?	A ?		A
$Sc$	0,745			C ?	A ?	
$In$	0,800	B	B	A ?		A
$Tl$	0,885		A	A		A

**Tableau I. 1 :** Structures des composés  $AMF_4$  pour des cations trivalents de rayons ioniques compris entre ceux de l'Aluminium ( $Al$ ) et du Thallium ( $Tl$ ). Les structures dérivées du type structural  $TlAlF_4$  sont désignées par la lettre A, La lettre B désigne des structures de type  $KFeF_4$  et la lettre C correspond à des types structuraux différents des deux précédents, les points d'interrogations indiquent qu'un doute subsiste quant au type structural figure (I – 1a,1b) [2].



**Figure - I - 1**  
a) Mailles des tétrafluoroaluminates b) Mailles des fluoropéroovskites  
dans leurs structures idéales [4]



**Fig - I - 2**

Mise en évidence de la structure en feuillets des tétrafluoroaluminates[2]

### **I. 2.2. Transitions et structures des différentes phases dans le composé ( $RbAlF_4$ )**

A haute température, le composé ( $RbAlF_4$ ) se cristallise (phase  $I_R$ ) avec la structure idéale (Fig. I - 1a) de paramètres de maille à 623K (tableau I - 2 a) [6]

$a_I = a_{II} ( \overset{0}{\text{Å}} )$	$c_I ( \overset{0}{\text{Å}} )$	$R_{NUC}$	$R_{PROF}$
3.6586	6.3061	10.75	16.78

**Tableau I. 2a** : Paramètres de maille mesurés à 623 K.

et de coordonnées d'atomes dans le groupe d'espace  $P 4/mmm (D_{4h})$  tableau (I - 2 b) [6] avec une unité formulaire  $Z = 1$ .

	Site	$x$	$y$	$z$
$Rb$	1( d )	0.5	0.5	0.5
$Al$	1( a )	0	0	0
$F_{eq}$	2( f )	0.5	0	0
$F_{ax}$	2( g )	0	0	0.2770

**Tableau I. 2b** : Coordonnées d'atomes dans d'espace de symétrie  $P 4/mmm$

A la température  $T_{C_1} = 280^\circ C$ , il apparaît une transition de phase structurale du premier ordre : phase  $II_R$  qui dérive de la phase  $I_R$  par rotation des octaèdres  $AlF_6$  d'un angle  $\varphi_3 = 45^\circ$  autour de l'axe quadratique [001] (Figure I - 3 a) [3], les paramètres de maille à température ambiante  $T_m = 293$  K (tableau I - 3a) [6] :

$b_{II} = a_{II} ( \overset{0}{\text{Å}} )$	$c_{II} ( \overset{0}{\text{Å}} )$	$R_{NUC}$	$R_{PROF}$
5.1227	6.2815	3.94	9.13

**Tableau I. 3a** : Paramètres de maille mesurés à température ambiante.

De groupe d'espace  $P 4/mbn$  avec unité formulaire  $Z = 2$  dont les coordonnées d'atomes sont données aux tableau (I -3 b)

	Site	$x$	$y$	$z$
$Rb$	2( c )	0	0.5	0.5
$Al$	2( a )	0	0	0
$F_{eq}$	4( g )	0.2841	0.5 - x	0
$F_{ax}$	4( e )	0	0	0.2776

**Tableau I. 3b** [6] : Coordonnées d'atomes dans d'espace de symétrie  $P 4/mbn$

Le composé ( $RbAlF_4$ ) subit une deuxième transition de phase structurale à  $T_{C_2} = 9^\circ\text{C}$  vers la phase  $III_R$  de type ferroélastique impropre, dérive de la phase  $II_R$  par deux rotations d'octaèdre  $AlF_6$ , d'angle  $\psi_1$  autour de l'axe [100] et d'angle  $\psi_2$  autour de l'axe [010] (axes parallèles aux feuillets) (Figure I - 3a) [6], de paramètres de maille à  $T = 5 \text{ K}$  (tableau I - 4a) [3] :

$a_{III} ( \overset{0}{\text{Å}} )$	$b_{III} ( \overset{0}{\text{Å}} )$	$c_{III} ( \overset{0}{\text{Å}} )$	$R_{NUC}$	$R_{PROF}$
7.2124 <sub>(2)</sub>	7.2073 <sub>(2)</sub>	6.2396 <sub>(1)</sub>	3.94	9.13

**Tableau I. 4a** : Paramètres de maille mesurés à  $T_{C_2} = 9^\circ\text{C}$

et de coordonnées d'atomes ( tableau I - 4 b ). La symétrie devient orthorhombique de groupe d'espace  $P m m n ( D_{2h}^{13} )$  avec  $Z = 4$ . On note que la maille reprend l'orientation de la phase ( $I_R$ ), et que le volume de la maille cristallographique est doublé à chaque transition (Figure I - 3 c) [2]

	Site	x	y	z
$Rb_1$	2(a)	0.25	0.25	0.480
$Rb_2$	2(b)	0.25	0.75	0.518
$Al$	4(c)	0	0	0
$F_{eq1}$	4(e)	0.25	-0.0304	-0.021
$F_{eq2}$	4(f)	0.0396	0.25	0.0330
$F_{ax}$	8(g)	0.0098	-0.0223	0.2786

**Tableau I. 4b** : Coordonnées d'atomes dans d'espace de symétrie Pmmn

On résume cette série de transition à l'aide d'une notation dérivée de celle de Glazer [9] pour les pérovskites comme suit

$$Phase (I_R) \xrightarrow{T_{C1}} Phase (II_R) \xrightarrow{T_{C2}} Phase (III_R)$$

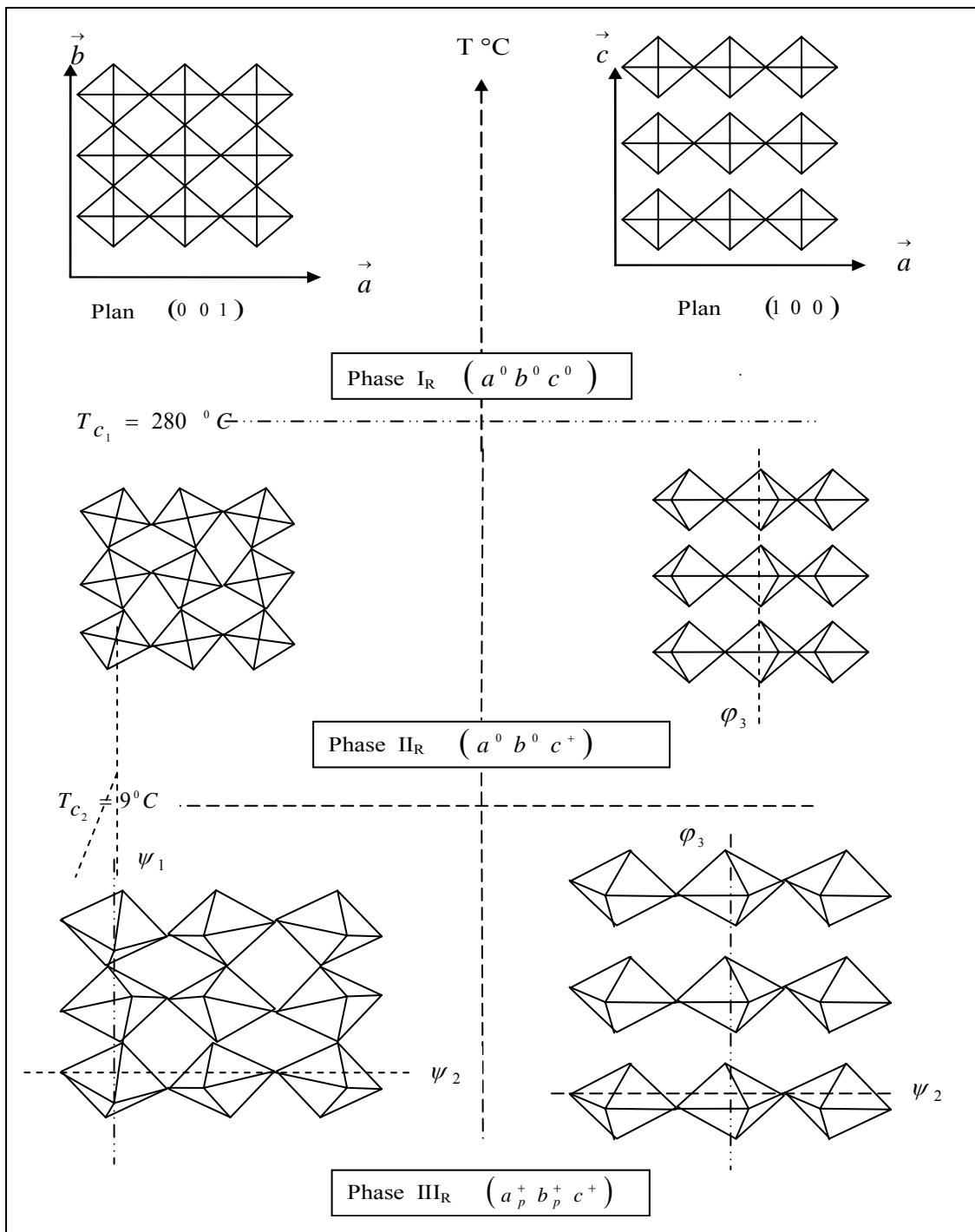
$$(a^0, b^0, c^0) \quad (a^0, b^0, c^+) \quad (a_p^+, b_p^+, c^+)$$

tels que a, b, et c sont les paramètres de maille, l'indice supérieur (0) indique qu'il n'y a pas de rotations des octaèdres  $AlF_6$  autour de cet axe, l'indice (+) indique que deux octaèdres successifs le long de cet axe tournants dans le même sens, l'indice (-) si les deux octaèdres tournant dans le sens opposé et l'indice inférieur (P) introduit par Bulou indique la rotation dans le même sens de deux octaèdres consécutifs suivant l'axe [001] [2].

On regroupe les principales caractéristiques des transitions de phases structurales du composé  $RbAlF_4$  dans le tableau (I - 5) [2], et on les schématise sur les Figures (I- 3).

Phase	Phase $III_R$ $T_{C2} = 9^0 C$	Phase $II_R$ $T_{C1} = 280^0 C$	Phase $I_R$ ( $T_f = 580^0 C$ )
Groupe d'espace	$P_{mmm} (D_{2h}^{13})$	$P 4/mbm (D_{4h}^5)$	$P 4/mmm (D_{4h}^1)$
Système de rotation	$a_p^+, b_p^+, c^+$	$a^0, a^0; c^+$	$a^0, a^0, c^0$
Ordre de transition	$2^{eme}$	$1^{er}$	
Chaleur latente (J/mol)	0	180	
Paramètre d'ordre	$\eta(\psi_1, \psi_2)$	$\eta = \varphi_3$	
Type de transition	Férotélastique impropre	Non ferroïque	
Paramètres de maille	$a_{III} = a_{II} + b_{II} = 2a_I$ $b_{III} = -a_{II} + b_{II} = 2b_I$ $c_{III} = c_{II} = c_I$	$a_{II} = a_I - b_I$ $b_{II} = a_I + b_I (b_{II} = a_{II})$ $c_{II} = c_I$	$a_I$ $b_I (b_I = a_I)$ $c_I$
Unité formulaire Z	4	2	1

**Tableau I. 5 :** Principales caractéristiques des transitions de phases structurales par rotation d'octaédres dans le composé ( $RbAlF_4$ ). Les grandeurs :  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  et  $\varphi_3$  représentent les angles de rotations des octaédres respectivement autour des axes  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ .



**Figure - I - 3a :** Représentation schématique des octaédres pour les différentes phases de  $RbAlF_4$  [3]

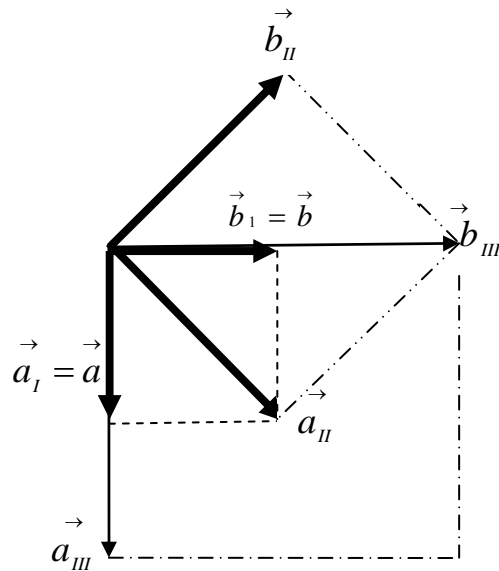


FIGURE I-3b : Relations entre les paramètres de maille dans le plan des feuillets pour les trois phases  $I_R$ ,  $II_R$  et  $III_R$  de  $RbAlF_4$

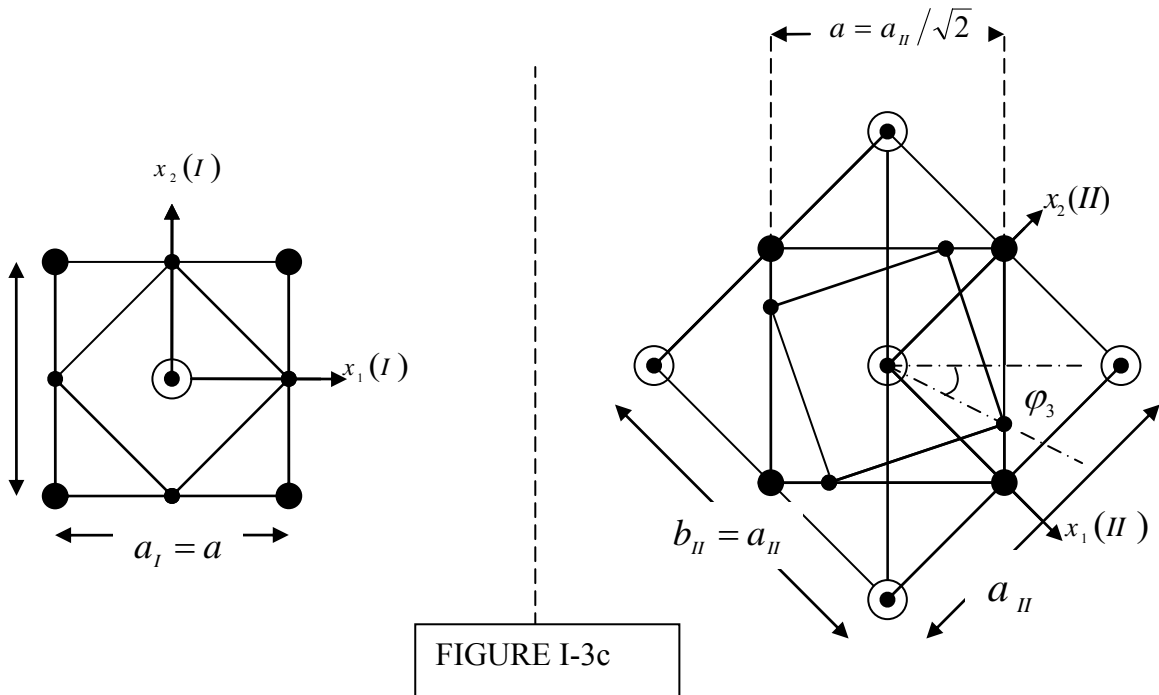


FIGURE I-3c

Projection dans le plan (001) de la maille primitive phase  $I_R$

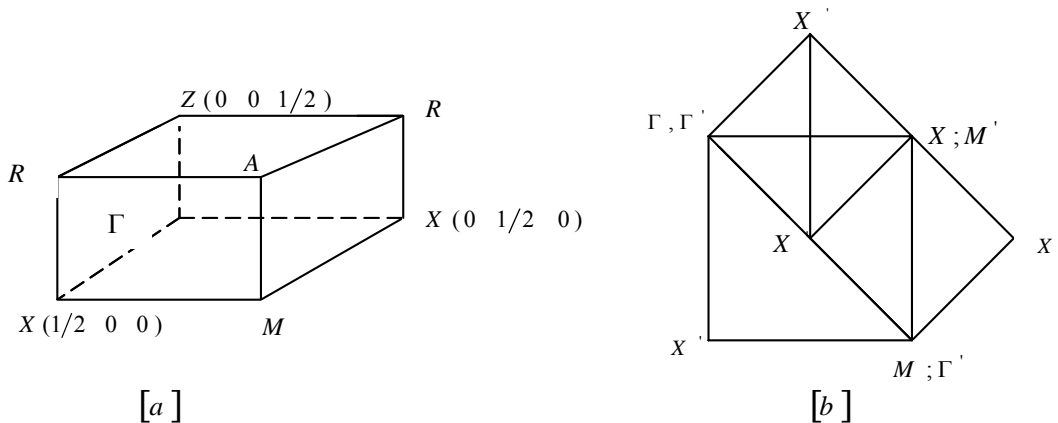
Projection dans le plan (001) de la maille élémentaire de la phase  $II_R$  [4]

### I. 3. Propriétés dynamiques de $RbAlF_4$ [2]

#### I. 3.1. Introduction :

Les transitions des phases observées dans ces matériaux peuvent être, pour la plus part, associées à la condensation de modes de vibrations de réseau au bord de la première zone de Brillouin (ZB) de la structure quadratique idéale (phonons mous) en M et en X.

La connaissance du spectre de phonons de ces composés, est une donnée importante pour la compréhension de ces transitions de phases structurales de type displacives. Dans le but de décrire la dynamique vibrationnelle (spectre de phonons) des tétrafluoroaluminates, il convient de se référer à la première zone de Brillouin (ZB) de la maille idéale de ces composés (Figure I - 4a et b), la figure [a] représente un huitième de la maille réciproque de la première zone de Brillouin, tandis que la figure [b] montre la liaison entre les points de symétrie sur cette partie de la première zone de Brillouin de la phase I et celle de la phase II (symbole prime).



**Figure I – 4 [2] :** a) Représentation des lignes et points de symétrie d’une partie de la première (ZB) de lamelle idéale  
 b) Relation entre les points et les lignes de symétrie de la première (ZB) de la phase I et ceux de la phase II (symbole prime)

Les points et les lignes de symétrie de cette zone présentés sur la figure (I – 4) pour les composés dont le groupe d’espace  $P 4/mmm (D_{4h}^1)$  sont décrits par les vecteurs d’ondes donnés dans les tableaux (I – 6a et b).

points	$\vec{K}$
$\Gamma$	$(0 \ 0 \ 0)$
$M$	$(1/2 \ 1/2 \ 0)$
$X$	$(0 \ 1/2 \ 0)$
$Z$	$(0 \ 0 \ 1/2)$
$A$	$(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$
$R$	$(0 \ 1/2 \ 1/2)$

**a) Points de symétrie**

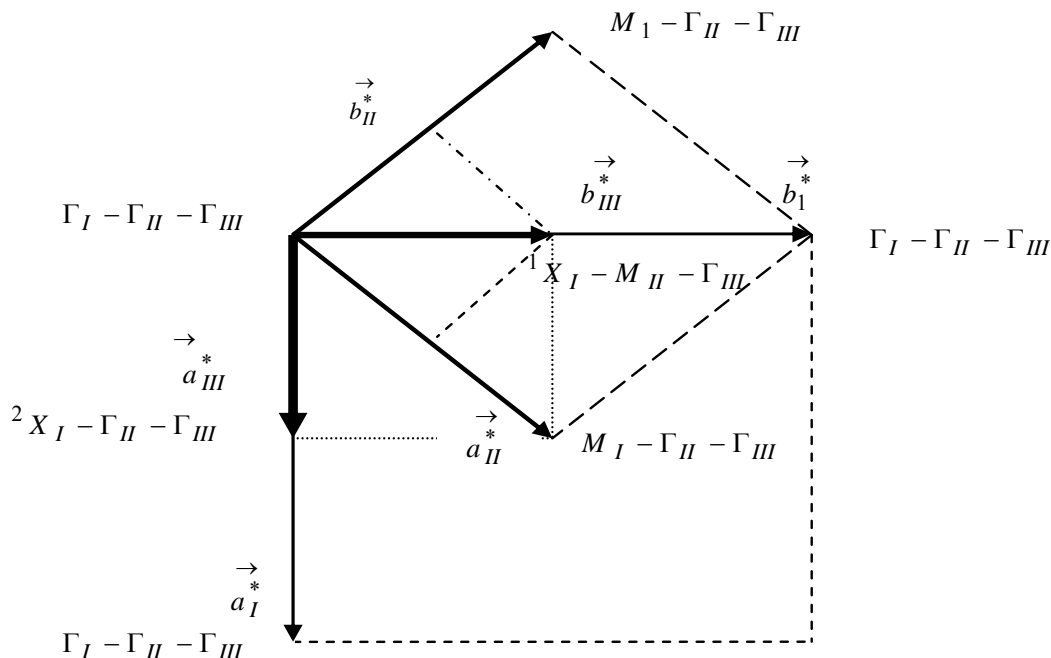
Lignes	Points extrêmes	$\vec{K}$
$\Sigma$	$\Gamma ; M$	$(\mu \ \mu \ 0)$
$\Delta$	$\Gamma ; X$	$(0 \ \mu \ 0)$
$\Lambda$	$\Gamma ; Z$	$(0 \ 0 \ \mu)$
$S$	$Z ; A$	$(\mu \ \mu \ 1/2)$
$T$	$R ; A$	$(\mu \ 1/2 \ 1/2)$
$U$	$Z ; R$	$(0 \ \mu \ 1/2)$
$V$	$M ; A$	$(1/2 \ 1/2 \ \mu)$
$W$	$X ; R$	$(0 \ 1/2 \ \mu)$
$Y$	$M ; X$	$(\mu \ 1/2 \ 0)$

**b) Lignes de symétrie**

**Tableau I. 6**

### I. 3.2. Spectres de phonons et modes mous dans le composé $RbAlF_4$

A partir des relations entre les mailles de chacune des trois phases de  $RbAlF_4$  (Fig I - 3b), on présente les relations entre les mailles des réseaux réciproques sur la (Fig I - 5) qui nous permettent de déterminer quelles sont les symétries des modes de vibrations responsables des transitions dans ce matériau.



**Figure I – 5 :** Projection dans le plan (001) des réseaux réciproques des mailles de chacune des trois phases de  $RbAlF_4$ , les deux petits carrés définissent le  $\frac{1}{4}$  des zones de Brillouin des mailles des phases  $I_R$  et  $II_R$ .

On voit d'après cette figure qu'à l'issue de la transition :  $I_R \longrightarrow II_R$  les nouveaux nœuds du réseau réciproque de la phase II ( $\Gamma_{II}$ ) correspondent aux points  $M_I$  de la phase I donc la transition à  $T_{C1} = 280^0 C$  du composé  $RbAlF_4$  provient de la condensation d'un mode de vibration au point M de la première zone de Brillouin (ZB) de la phase idéale. Le déplacement de  $F_{eq1}$  suivant (+y) et de  $F_{eq2}$  suivant (-x) pendant les rotations d'octaèdres autour de l'axe quadratique correspondent au mode propre de vibration de la symétrie  $M_3$ . La transition à  $T_{C1} = 280^0 C$  provient donc de la condensation du mode de vibration  $M_3$  de la (ZB) de la phase idéale. Les spectres de phonons de  $RbAlF_4$  dans cette phase ont été déterminés à  $400^0 C$  par spectroscopie de diffusion neutronique dans les plans  $\Gamma MX\Gamma$  et  $\Gamma XRZ\Gamma$  de la première (ZB) par A. Bulou [2] et ils sont portés sur la Figure (I - 6a). On voit que les modes  $M_3$  et  $X_3^1$  qui se condensent respectivement à  $T_{C1} = 280^0 C$  et à  $T_{C2} = 9^0 C$  ont comme prévu une fréquence peu élevée. Les études en fonction

de la température du spectre de diffusions neutroniques des modes  $M_3$  et  $X_3^1$  représentées sur la (Fig I -7) montrent que leurs fréquences tendent vers zéro à  $T_{C1}$  et  $T_{C2}$  donc se sont des modes mous. Le mode  $M_3$  est fortement sur amorti sur une large gamme de température donc il est difficile de déterminer sa fréquence avec précision, par contre, les fréquences du mode  $X_3^1$  en fonction de la température ont été mesurées par diffusion Raman et représentées sur la figure (I - 8), l'allure de cette courbe peut être décrite par une loi, fréquemment observée dans les transitions du second ordre de type :

$$\omega^2 = \alpha (T - T_C) \text{ Où } \alpha \text{ est une constante positive et } T_C \text{ la température de transition.}$$

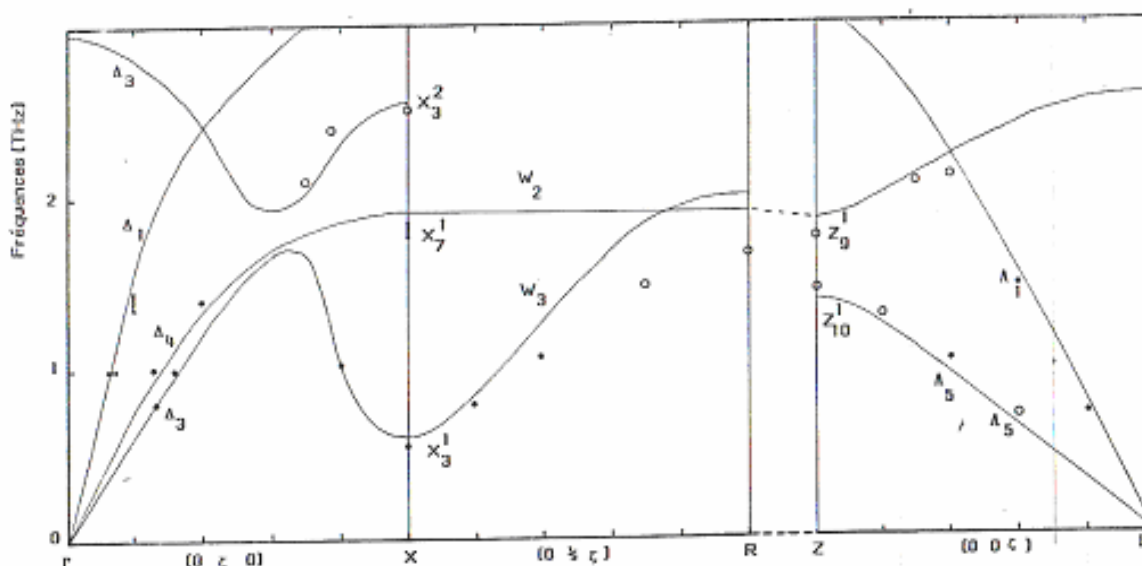
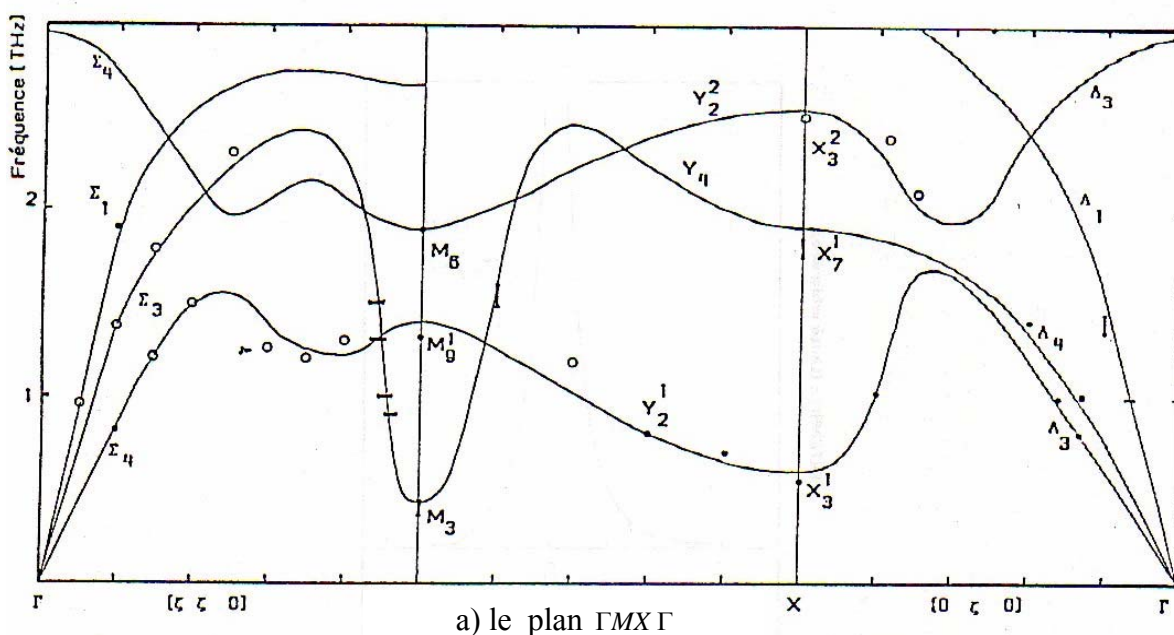
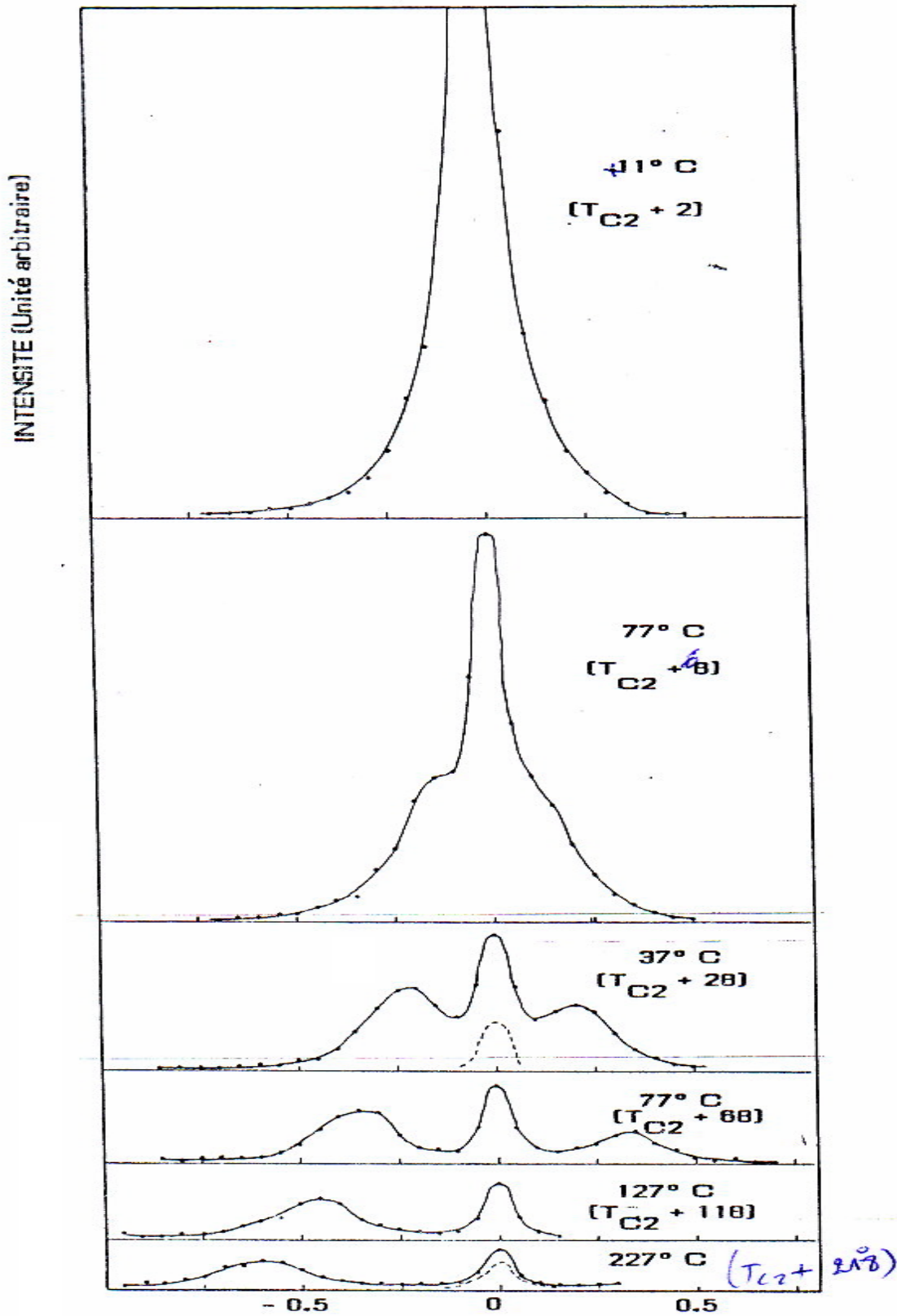
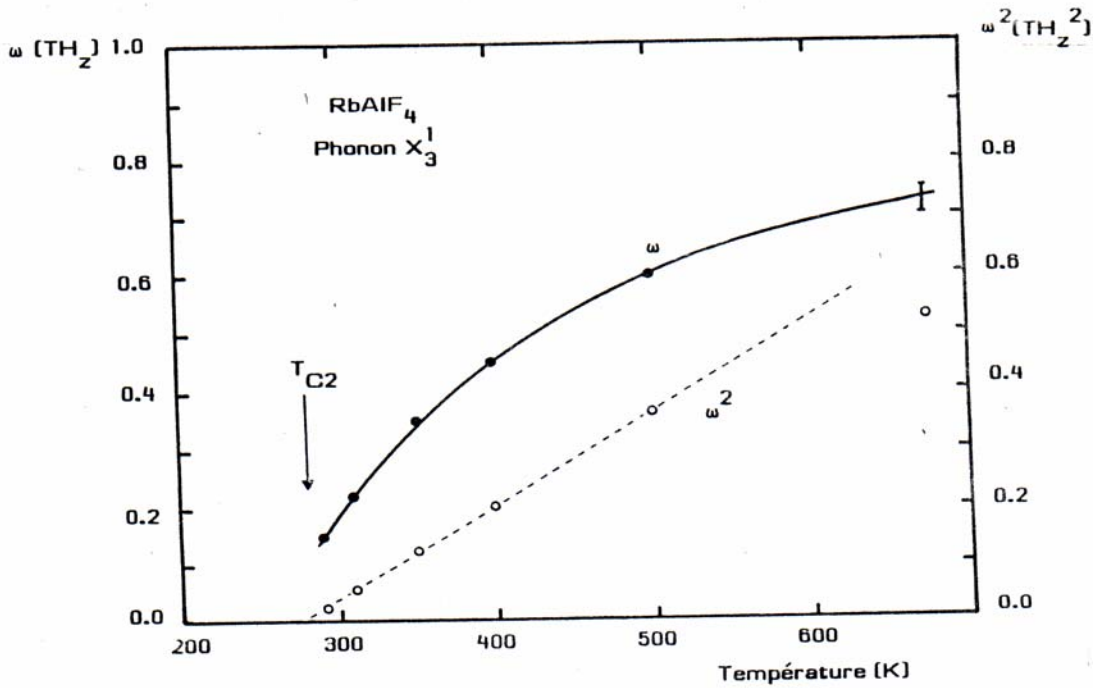


Figure I - 6 [2] : Spectres de vibration de  $RbAlF_4$  (phase I<sub>R</sub>) mesuré à 400° C dans :



**Figure I - 7 :** Spectres de diffusion de neutrons de  $RbAlF_4$  mesuré à plusieurs températures avec un filtre en graphite au point (0 0.5 3) du réseau réciproque à vecteur d'onde constant ( $k_i = 2,0 / \text{Angstrom}$ ) pour le phonon  $X_3^1$  [2].



**Figure I – 8:** Evolution de  $\omega$  en fonction de la température, du phonon  $X_3^1$  ( $RbAlF_4$ ). Les cercles clairs représentent le carré de la fréquence [2] .

#### I. 4. Comportement élastique à l'approche de la transition [8]

Dans ce qui précède, on a observé que les transitions structurales du  $RbAlF_4$ , qui représentent la famille des composés Tétrafluoroaluminates ( $AAIF_4$ ), étant de nature displacive (modes mous), alors qu'à l'approche de ces transitions des effets doivent apparaître au niveau des propriétés élastiques de ces composés.

Les mesures des constantes élastiques effectuées sur monocristaux par diffusion Brillouin et par ultrason aux températures pré transitionnelles, sont exprimés par référence au système d'axes cristallographiques de la phase idéale, menant au même résultat. On constate, d'après les résultats expérimentaux sur des monocristaux de  $RbAlF_4$ , que quelques constantes élastiques décroissent régulièrement sur une large gamme de température jusqu'à la transition, et autres constantes élastiques montrent un très faible abaissement (l'ordre de 2%) et on les considère qu'elles restent insensibles au changement de la structure. Par contre, le reste des coefficients élastiques, ont un comportement normal au cours de descente en température, même au très près de la transition.

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique du comportement des constantes élastiques du composé  $RbAlF_4$  à l'approche des transitions structurales. Pour cela, nous avons choisi la théorie de LANDAU comme modèle.

Ce modèle est basé sur une fonctionnelle, dite énergie libre de Landau du composé étudié, de coefficients peuvent être considérés comme des coefficients phénoménologiques, qu'on ajuste à partir de certaines données expérimentales.

## CHAPITRE II

Rappels

Dynamique du réseau

Symétrie et Théorie des groupes

**(Application au composé  $\text{RbAlF}_4$ )**

## II. A. Dynamique du Réseau

### II. A. 1. Introduction

Les transitions structurales rencontrées dans les tétrafluoroaluminates ont un caractère displacif, elles peuvent être attribuées à la condensation d'un mode de vibration dans le réseau (mode mou), au cours des transitions de ce type, des effets peuvent apparaître au niveau des constantes élastiques. Nous rappelons donc ici, la théorie de la dynamique de réseau suivie d'une analyse du mouvement dans un milieu continu. Pour terminer, nous présentons un bref résumé de la théorie des groupes utilisée. Comme le corps solide est constitué d'un nombre énorme de particules (électrons, noyaux des atomes), la description d'un tel système nécessite des approximations quanto-mécaniques. Compte tenu de leur différence de masse importante, il est possible de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux (principe de Born.Oppenheimer) et selon le caractère des forces reliant les atomes (ou les ions); les solides sont divisés en deux catégories

$$\left. \begin{array}{l} \text{Moléculaires} \\ \text{Covalent} \end{array} \right\} \text{Forces de faible rayon d'interaction}$$

liaison ionique } Forces d'interactions coulombiennes à grande distance

Cette division utile dans la mesure où elle reflète les types de forces entre les unités structurales de base. Le mouvement des atomes joue un rôle fondamental dans la compréhension de nombreuses propriétés physiques des cristaux [10]. Ce mouvement peut être décrit mathématiquement en utilisant l'approximation harmonique. Dans les cristaux ioniques, il existe deux contributions à la constante de force harmonique, elles proviennent à des forces de répulsion à courte portée entre les ions et qui tendent à les ramener à leur position initiale, des forces de coulomb à grande portée (interaction des dipôles) qui tendent à écarter les ions hors de cette position d'équilibre. Sous certaines conditions, la compétition entre les deux contributions donne une force de rappel nulle et qui conduit à une fréquence tendant vers zéro ( $\omega \rightarrow 0$ ) [11]. L'annulation d'une fréquence propre de vibration du solide correspond à la disparition de force de rappel à laquelle sont soumis les atomes : leurs déplacements ne sont plus amortis, le solide devient "mou", c'est-à-dire instable pour ce mode ; il ne peut retrouver la stabilité qu'en passant dans une nouvelle phase [12] et on dit qu'il y a une transition de phase.

Le but essentiel dans le cadre d'une étude de dynamique de réseau est de déterminer par diagonalisation de la matrice dynamique, les fréquences de vibration (valeurs propres de la matrice dynamique) et les modes de vibration (vecteurs propres de la matrice dynamique) [2]. Enfin, une étude par la théorie des groupes permet de classer les modes de vibration selon leurs symétries et de déterminer la forme des vecteurs de polarisation qui ne dépendent que du type de structure du solide.

## II. A. 2. Equations du mouvement

Soit un solide constitué de grand nombre (N) de mailles primitives contenant chacune (r) atomes (Noyaux) reportés au référentiel (o, x, y, z). On donne la position à l'équilibre du  $k^{ieme}$  atome ( $k = 1,2,3,\dots, r$ ) dans la  $l^{ieme}$  maille ( $l = 1,2,\dots, N$ ) par le vecteur :

$$\vec{X} \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} = \vec{R}(l) + \vec{X}(k) \quad \text{II.A .2 - 1}$$

$$\text{Tel que : } \vec{R}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 = l_i \vec{a}_i \quad \text{II.A .2 - 2}$$

Avec  $\vec{a}_i$  sont les vecteurs de base du réseau direct, et les  $l_i \in Z$  ( $i = 1,2,3$ ) caractérisent la maille primitive ( $l$ ), et  $\vec{X}(k)$  définissant la position d'équilibre de l'atome ( $k$ ) de masse  $m_k$  par rapport à l'origine de la maille ( $l$ ). Par conséquent, on définit le vecteur déplacement de ces atomes par rapport à leur position d'équilibre par :

$$\vec{u} \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} = \vec{X}' \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} - \vec{X} \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} \quad \text{II.A .2 - 3}$$

de composantes  $u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix}$ ; ( $\alpha : x, y, z$ ) [2]. Pour des faibles déplacements des atomes, le développement en série de Taylor de l'énergie potentielle du réseau au voisinage de l'équilibre  $u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} = 0$  est donnée par :

$$\phi = \phi_0 + \sum_{lk\alpha} \left( \frac{\partial \phi}{\partial u_\alpha} \right)_0 u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lk\alpha \\ l'k'\beta}} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_\alpha \partial u_\beta} \right)_0 u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} u_\beta \begin{pmatrix} k' \\ l' \end{pmatrix} + \dots \quad \text{II.A .2 - 4}$$

où  $\phi_0 = \phi \left( u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} = 0 \right)$  est l'énergie potentielle du cristal à l'équilibre (elle est minimale et peut être choisie nulle  $\phi_0 = 0$ ) [8]. L'indice (0) signifie que les dérivées sont calculées à l'équilibre du cristal.

Dans un cristal, le nombre de voisins entourant un atome donné croit proportionnellement au carré de la distance, c'est pourquoi on ne peut pas limiter le calcul aux interactions entre proches voisins, il convient donc d'écrire l'énergie potentielle dans le cadre de l'approximation harmonique où on se limite au terme quadratique pour décrire le mouvement des atomes, ce qui donne [10] :

$$\phi = \sum_{kl\alpha} \phi_{\alpha} \binom{k}{l}_0 u_{\alpha} \binom{k}{l} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{kl\alpha \\ k'l'\beta'}} \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 u_{\alpha} \binom{k}{l} u_{\beta} \binom{k'}{l'} \quad \text{II.A .2 - 5}$$

tels que : 
$$\phi_{\alpha} \binom{k}{l}_0 = \left( \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha} \binom{k}{l}} \right)_0 ; \quad \text{et} \quad \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 = \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha} \binom{k}{l} \partial u_{\beta} \binom{k'}{l'}} \right)_0 .$$

Dans cette approximation les forces d'interaction entre atomes sont quasi-classiques données par la loi de Hooke [13] :

$$f_{\alpha} \binom{k}{l} = -\lambda u_{\alpha} \binom{k}{l} \quad \text{II.A .2 - 6}$$

où  $\lambda$  est la constante de Hooke (constante de force), qui se dérivent du potentiel :

$$f_{\alpha} \binom{k}{l} = - \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha} \binom{k}{l}}$$

Ce qui donne :

$$f_{\alpha} \binom{k}{l} = -\phi_{\alpha} \binom{k}{l}_0 - \sum_{l'k'\beta} \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 u_{\beta} \binom{k'}{l'} \quad \text{II.A .2 - 7}$$

En comparant l'équation (II.A .2 - 6) avec (II.A .2 - 7) on obtient :

1 -  $\phi_{\alpha} \binom{k}{l}_0 = 0$  (puisque'il dépend des forces s'exerçant sur les noyaux lorsqu'ils occupent leur position d'équilibre) [2].

2- la forme du potentiel qui devient :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{lk \ \alpha \\ l'k' \ \beta}} \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 u_{\alpha} \binom{k}{l} u_{\beta} \binom{k'}{l'} \quad \text{II.A .2 - 8}$$

3- la force à la quelle est soumise l'atome  $\binom{k}{l}$  dans la direction  $\alpha$  :

$$f_{\alpha} \binom{k}{l} = - \sum_{l'k'\beta} \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 u_{\beta} \binom{k'}{l'} \quad \text{II.A .2 - 9}$$

Où  $\phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 = \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha} \binom{k}{l} \partial u_{\beta} \binom{k'}{l'}} \right)_0$  représente les constantes des forces d'interaction

(constantes de Hooke) satisfaisant aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} 1- \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 &= \phi_{\beta\alpha} \binom{k' \ k}{l' \ l}_0 = \\ &= \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l-l' \ 0}_0 = \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{0 \ l'-l}_0 \end{aligned} \quad \text{II.A .2 - 10}$$

$$2- \sum_{l'k'} \phi_{\alpha\beta} \binom{k \ k'}{l \ l'}_0 = 0 \quad \text{II.A .2 - 11}$$

L'application de la relation fondamentale de la dynamique nous donne l'équation différentielle qui décrit l'état vibratoire de l'atome excité  $\begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix}$  dans la direction  $\alpha$  :

$$m_k \ddot{u}_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} = - \sum_{l'k\beta} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix}_0 u_\beta \begin{pmatrix} k' \\ l' \end{pmatrix} \quad \text{II.A .2 -12}$$

compte tenu de la périodicité du réseau on doit chercher pour le système d'équations différentielles linéaires données par (II.A .2 -12) des solutions périodiques de la forme :

$$u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} \Big|_{\vec{K}} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_\alpha^k e^{-i\omega t} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R} \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix}}$$

En utilisant (II.A - 1) on trouve :

$$u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} \Big|_{\vec{K}} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_\alpha^k (\vec{K}) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{R}(l) - \omega t)} \quad \text{II.A .2 - 13}$$

Où  $A_\alpha^k (\vec{K})$  est la composante  $\alpha$  de l'amplitude vibrationnelle de l'atome  $k$ , elle ne dépend pas de  $\vec{R}(l)$ , c. a .d : elle est indépendante de la maille  $l$ , donc c'est l'amplitude de n'importe quel atome du cristal, alors elle représente l'amplitude du mouvement collectif des atomes, et  $\vec{K}$  le vecteur d'onde réduit de cette vibration est défini par son module :  $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée à cet état excité.

### **II. A. 3. Domaine de variation du vecteur d'onde $\vec{K}$**

On considère le vecteur d'onde :

$$\vec{K}' = \vec{K} + \vec{K}_g \quad \text{II.A .3 - 1}$$

$\vec{K}_g = g_i \vec{G}_i$  est un vecteur quelconque du réseau réciproque du cristal, de vecteurs de base  $\vec{G}_i$  ( $i=1,2,3$ ) alors :

$$\vec{K}' \cdot \vec{R}(l) = \vec{K} \cdot \vec{R}(l) + 2\pi m, m \in Z \quad \text{II.A .3 - 2}$$

Qui donne :

$$u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} \Big|_{\vec{K}'} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_\alpha^k e^{i\left(\vec{K}' \cdot \vec{R}(l) - \omega t\right)} = u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} \Big|_{\vec{K}} \quad \text{II.A .3 - 3}$$

Donc  $\vec{K}'$  et  $\vec{K}$  sont deux vecteurs d'onde physiquement équivalents, par conséquent, deux vecteurs  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$  non équivalents ne peuvent se situer que dans l'une des mailles élémentaires du réseau réciproque [13].

On prend pour maille élémentaire la première zone de Brillouin (ZB) qui reflète complètement les propriétés de symétrie du cristal [10]. Il suffit, donc d'étudier la variation de  $\vec{K}$  dans la première zone de Brillouin défini par :

$$\begin{aligned} -\pi &\leq K_1 a_1 \leq \pi \\ -\pi &\leq K_2 a_2 \leq \pi \\ -\pi &\leq K_3 a_3 \leq \pi \end{aligned} \quad \text{II.A.3-4}$$

#### **II. A. 4. La matrice dynamique :**

En portant la solution (II.A.3-3) dans (II.A.2-12) on obtient :

$$\omega^2 A_{\alpha}^k(\vec{K}) = \sum_{l'k'\beta} \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix}_0 A_{\beta}^{k'}(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}(l') - \vec{R}(l))}.$$

ou encore :

$$\omega^2 A_{\beta}^k(\vec{K}) = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{K}) A_{\beta}^{k'}(\vec{K}) \quad \text{II.A.4-1}$$

avec:

$$D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{K}) = \sum_{l'} \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix}_0 e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}(l') - \vec{R}(l))} \quad \text{II.A.4-2}$$

Ce sont les éléments de la matrice dynamique qui sont indépendants de  $(l)$  et satisfont aux:

$$D_{\alpha\beta}^{*kk'}(\vec{K}) = D_{\beta\alpha}^{k'k}(\vec{K}) = D_{\alpha\beta}^{kk'}(-\vec{K}) \quad \text{II.A.4-3}$$

En remarquant que l'équation (II.A.4-1) peut prendre la forme :

$$\sum_{k'\beta} \left[ D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{K}) - \omega^2(\vec{K}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \right] A_{\beta}^{k'}(\vec{K}) = 0 \quad \text{II.A.4-4}$$

Ce système d'équations différentielles linéaires et homogènes admet des solutions non nulles si :

$$\det \left[ D_{\alpha\beta}^{kk'} - \omega^2(\vec{K}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \right] = 0 \quad \text{II.A.4-5}$$

Ce qui conduit à une équation de degré  $(3r)$  en  $\omega^2(\vec{K})$ , donc pour chaque vecteur  $\vec{K}$  il y a  $(3r)$  valeurs pour  $\omega^2(\vec{K})$ , chacune de ces valeurs  $\omega_j^2(\vec{K})$  représente un mode vibratoire  $j$ , et la relation  $\omega = \omega_j(\vec{K})$  exprime la loi de dispersion du cristal pour le vecteur d'onde  $\vec{K}$ . L'ensemble

de ces (3r) modes vibratoires  $\omega_j^2(\vec{K})$  constitue le spectre de vibration du solide. Ce sont les valeurs propres (réelles) de la matrice dynamique hérmitique  $D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{K})$  correspondant à (3r) vecteurs propres. Chaque vecteur propre décrit l'état vibrationnel du mode correspondant [13]. Le déplacement réel de l'atome  $\begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix}$  est la superposition des déplacements dus à chacun des (3rN) modes  $\begin{pmatrix} \vec{K} \\ j \end{pmatrix}$  de la première zone de Brillouin d'où [2]:

$$u_\alpha \begin{pmatrix} k \\ l \end{pmatrix} = \text{Re} \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{\vec{k}_j} e_\alpha(k | \vec{K} j) \left| A(\vec{K} j) \right| e^{i(\vec{K} \cdot \vec{R}(l) - \omega_j t)} \quad \text{II.A .4-6}$$

tel que  $e_\alpha(k | \vec{K} j)$  est la composante  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) du vecteur polarisation  $\vec{e}(\vec{K} j)$  de l'atome  $k$  pour un mode donné  $(\vec{K} j)$ ; l'équation aux valeurs propres (II.A .4 – 5) nous permet de déterminer (3r) vecteurs propres (vecteurs de polarisation) tels que :

$$e_\alpha(k | \vec{K} j) = \frac{1}{\omega_j^2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{K}) e_\beta(k' | \vec{K} j) \quad \text{II.A .4-7}$$

satisfont aux relations :

— d'orthogonalité : 
$$\sum_{k\alpha} e_\alpha^*(k | \vec{K} j) e_\alpha(k | \vec{K} j') = \delta_{jj'} \quad \text{II.A .4-7a}$$

— de fermeture : 
$$\sum_j e_\alpha^*(k' | \vec{K} j) e_\alpha(k | \vec{K} j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \quad \text{II.A .4-7b}$$

De plus, l'équation (II.A .4 – 3) montre que :

$$e_\alpha^*(k | -\vec{K} j) = e_\alpha(k | \vec{K} j) \quad \text{II.A .4-7c}$$

ainsi que la transposition du déterminant de cette équation ne modifie pas les valeurs des racines de l'équation correspondante d'où :

$$\omega_j^2(\vec{k}) = \omega_j^2(-\vec{k}) . \quad \text{II.A .4-8}$$

Ce qui montre que la fréquence n'est pas affectée par un renversement du sens de propagation de l'onde élastique.

## **II. A. 5. Propriétés du spectre de vibration :**

### **II. A. 5.1 Branches acoustiques :**

Au centre de la première zone de Brillouin le vecteur d'onde de vibration  $\vec{K}$  tend vers zero ( $|\vec{K}| \rightarrow 0$ ) ce qui conduit à des longueurs d'onde infinies ( $\lambda \rightarrow \infty$ ), ainsi que l'équation (II.A .4 – 3) donne :

$$\omega_j^2(\vec{0}) e_\alpha(k|0j) = 0$$

II.A .5 – 1

Puisque  $e_\alpha(k|0j) \neq 0 \Rightarrow \omega_j(0) = 0$ , et on obtient trois branches de fréquences tendant vers zéro lorsque  $|\vec{K}| \rightarrow 0$ , appelées branches acoustiques. La fréquence des phonons acoustiques de vecteur d'onde  $\vec{K}$  est liée à la vitesse de propagation du son  $v(\vec{K})$  dans la direction  $\vec{K}$  par la relation [2] :

$$\omega_j(\vec{K}) = v(\vec{K}) |\vec{k}| \quad \text{II.A .5 – 2}$$

### II. A. 5. 2 Branches optiques :

Les  $(3r - 3)$  autres modes  $\omega_j(0) \neq 0$  lorsque  $\vec{K}$  tend vers zéro, sont appelés branches (modes) optiques. Compte tenu de la symétrie du réseau cristallin une partie des états vibrationnels  $\omega_j(0)$  sont dégénérés, par conséquent le nombre des branches optiques diminue. A partir de (II.A .4 – 4) les déplacements atomiques correspondant aux modes acoustiques  $\omega_j(0) = 0$  sont donnés par :

$$u_\alpha \left( \begin{matrix} k \\ l \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \vec{0} \\ \vec{0} \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} e_\alpha(\vec{k}|0)$$

$$\text{alors : } \vec{u} \left( \begin{matrix} k \\ l \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \vec{0} \\ \vec{0} \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \vec{e}(k|\vec{0}) \text{ est un vecteur constant.} \quad \text{II.A .5 – 3}$$

D'où tous les atomes de la maille ( $l$ ) se déplacent parallèlement avec la même amplitude, ce qui correspond à un déplacement en entier du cristal, c'est la caractéristique d'une onde élastique de longueur d'onde infinie [13]. Pour les branches optiques  $\omega_j(0) \neq 0$  les déplacements atomiques (II.A - 11) prennent la forme :

$$u_\alpha \left( \begin{matrix} k \\ l \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \vec{0} \\ \vec{0} \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_\alpha^k(\vec{0}) e^{-\omega_j(\vec{0})t}$$

Portant ce résultat dans (II.A – 16) on obtient

$$\omega_j^2(\vec{0}) \sum_{k\alpha} m_k A_\alpha^k(\vec{0}) = \sum_{\alpha\beta k'} A_\beta^{k'}(\vec{0}) \sum_{l'k} \phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} k & k' \\ l & l' \end{matrix} \right)_0 = 0$$

$$\text{d'où : } \sum_k m_k \vec{A}^k(\vec{0}) = 0 \quad \text{II.A .5 – 4}$$

Cette relation montre l'invariance du centre de masse des mailles primitives.

## II. B. Milieu continu

### II. B. 1. Equation fondamentale de l'élasto-dynamique

Un solide se déforme lorsque il est soumis à des forces extérieures (elles ne sont pas nécessairement mécaniques), s'il reprend sa forme initiale lorsque ces forces sont supprimées, on dit qu'il est élastique. Cette propriété du solide se traduit dans un repère de référence  $(o, x, y, z)$  par un tenseur [C] dite l'élasticité [15].

Tant que la longueur des ondes élastiques est grande devant les distances inter-atomiques, tout solide homogène est assimilable à un continuum de matière, son état mécanique est décrit par les deux tenseurs suivants :

#### II. B.1.1. Tenseurs des déformations :

C'est un tenseur d'ordre deux qui établit la relation entre effets physiques et causes (traction  $\vec{F}$ ) défini par la formule donnant chaque composante du tenseur [16] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II.B.1- 1}$$

tel que :  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  (symétrique)

#### II. B.1.2. Tenseur des contraintes :

C'est un tenseur d'ordre deux qui établit la relation entre effets physiques (tractions

$\vec{T}$  exercées sur les éléments de surface  $\Delta S$  par la matière située du côté de ses normales  $\vec{N}$ ) est défini par [15]:

$$T_i = \sigma_{ij} n_j \quad \text{II.B.1- 2}$$

tel que :  $\sigma_{ij} = \lim_{\Delta s_k \rightarrow 0} \frac{\Delta F_i}{\Delta s_k}$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (\text{symétrique})$$

Ces deux grandeurs (II.B.1- 1 et II.B.1- 2) qui varient avec le temps et l'espace constituent le champ élastique. Sa propagation est régie par les équations de la mécanique. Chaque élément de volume du solide ( $dV$ ) infiniment petit de frontière (S) soumis aux deux sortes de forces :

1 - forces volumiques qui s'exercent dans tout le volume du solide, de densité donnée par :

$$\vec{f}(M, t) = \frac{d \vec{F}_V}{dV} \quad \text{II.B.1- 3 2 -}$$

forces surfaciques qui s'exercent uniquement sur la frontière S du solide de densité surfacique :

$$\vec{T}(M, t) = \frac{d\vec{F}_S}{dS} \quad \text{II.B.1- 4}$$

Si le solide est rapporté au référentiel galiléen  $(o, x_1, x_2, x_3)$ , la relation fondamentale de la dynamique donne pour une direction  $i$  ( $i = x_1, x_2, x_3$ ) :

$$\int_V (\rho a_i - f_i) dV - \int_S T_i dS = 0 \quad (a_i = \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \text{ composante de l'accélération})$$

L'utilisation du théorème de Green et l'équation (II.B.1- 2) conduit à :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i \quad \text{II.B.1- 5}$$

C'est l'équation fondamentale de l'élastodynamique des milieux solides continus.

A l'absence de toute force de volume ( $f_i = 0$ ), cette équation devienne :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad \text{II.B.1- 6}$$

En utilisant la loi de proportionnalité entre contraintes élastiques et déformations énoncée par Hooke, on trouve :

$$\sigma_{ij} (\varepsilon_{ij}) = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{II.B.1- 7}$$

$$C_{ijkl} = \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) \varepsilon_{kl} = 0 \quad \text{II.B.1- 7a}$$

où  $C_{ijkl}$  sont appelées constantes élastiques, vérifiant les relations :

$$C_{ijkl} = C_{jikl}, \quad C_{ijkl} = C_{ijlk}, \quad C_{ijkl} = C_{klij}. \quad \text{II.B.1- 7b}$$

Ces coefficients qui traduisent la relation linéaire entre les tenseurs d'ordre deux  $T_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  sont les composantes d'un tenseur d'ordre quatre possédant ( $3^4 = 81$ ) composantes appelé tenseur de rigidité élastique. L'écriture de l'équation (II.B.1- 7) en fonction des déplacements (II.B.1- 1) et l'utilisation de (II.B.1- 7b) nous donne :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \quad (\text{loi de Hooke}) \quad \text{II.B.1- 8}$$

### **La sommation sur les indices répétés dans un même monôme est sous entendue.**

Les relations de symétrie ramènent le nombre de composantes élastiques indépendantes de 81 à 36 composantes et pour passer de la notation tensorielle à la notation matricielle de deux indices seulement, on repère chaque composante  $C_{ijkl}$  (notation tensorielle) par  $C_{\alpha\beta}$  (notation matricielle) tel que [8] :

$$\alpha = \begin{cases} i & \text{si } i = j \\ 9 - (i + j) & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad \text{II.B.1- 9a}$$

$$\beta = \begin{cases} k & \text{si } k = l \\ 9 - (k + l) & \text{si } k \neq l \end{cases} \quad \text{II.B.1- 9b}$$

En reportant (B.1- 8) dans (B.1- 6) on obtient :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad \text{II.B.1- 10}$$

C'est l'équation finale du mouvement dans les milieux continus.

## II. B. 2. Détermination des modes propres (Equation de Christoffel)

Admettant que les solutions de (II.B.1- 10) ont la forme d'onde élastique plane :

$$u_i = {}^0 u_i e^{-i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r})} = {}^0 u_i e^{-i\omega \left( t - \frac{n_q x_q}{v} \right)} ; (q=1,2,3) \quad \text{II.B.2- 1}$$

tel que le vecteur d'onde :  $\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$  (  $\vec{n}$  : vecteur unitaire  $\perp$  au plan d'onde ) et v la

vitesse de phase.

En remplaçant (II.B.1- 1) dans (II.B.1- 10) on trouve :

$$\rho v^2 {}^0 u_i = C_{ijkl} n_j n_k {}^0 u_l = \Gamma_{il} {}^0 u_l \quad \text{II.B.2- 2}$$

où  $\Gamma_{il}$  est le **tenseur de Christoffel** d'ordre deux défini par [8] :

$$\begin{aligned} \Gamma_{il} &= C_{ijkl} n_j n_k \\ \Gamma_{il} &= C_{i11l} n_1^2 + C_{i22l} n_2^2 + C_{i33l} n_3^2 + (C_{i12l} + C_{i21l}) n_1 n_2 \\ &+ (C_{i13l} + C_{i31l}) n_1 n_3 + (C_{i23l} + C_{i32l}) n_2 n_3 \end{aligned} \quad \text{II.B.2- 3}$$

tel que :  $\Gamma_{il} = \Gamma_{li}$  (symétrique).

Dans l'équation (II.B.2- 2) on obtient l'équation aux valeurs propres dite de **Christoffel** :

$$(\Gamma_{il} - \rho v^2 \delta_{il}) {}^0 u_l = 0 \quad \text{II.B.2- 4}$$

Pour une direction donnée cette équation admet des solutions non triviales si :

$$\boxed{\det(\Gamma_{il} - \rho v^2 \delta_{il}) = 0} \quad \text{II.B.2- 5}$$

Chacune des trois racines (valeurs propres) de (II.B.2- 5) représente une vitesse d'onde élastique dans le cristal, l'équation (II.B.2- 4) fait correspondre pour chaque vitesse (valeur propre) un vecteur propre qui définit la direction du déplacement de la matière (vecteur de polarisation de l'onde élastique associée à cette vitesse). Cette situation est illustrée sur la figure (II -1) [15].

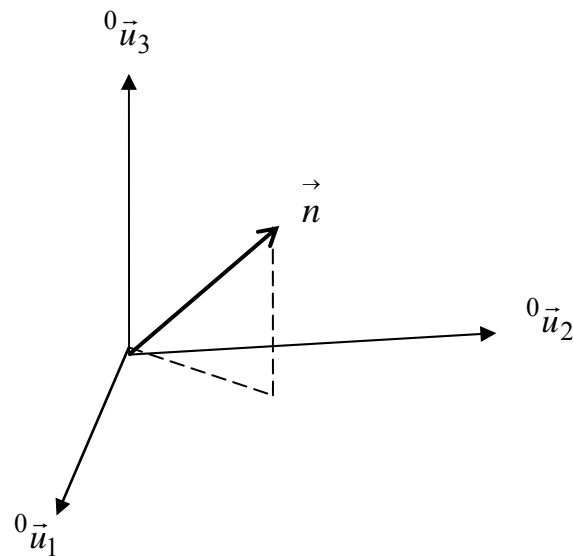


Figure II – 1 : Les trois vecteurs de polarisations  ${}^0\vec{u}_1, {}^0\vec{u}_2, {}^0\vec{u}_3$

### **II. B. 3. Relation entre l'énergie libre et les constantes élastiques :**

Au cours d'une variation de  $d\varepsilon_{ij}$  des déformations, la densité d'énergie potentielle élastique par unité de volume du cristal déformé s'écrit :

$$e_p = \delta w = f_i du_i = \sigma_{kl} d\varepsilon_{kl} \quad \text{II.B.3- 1}$$

Ainsi que, la variation de l'énergie interne par unité de volume est donnée par [14] :

$$dU = \theta dS + \sigma_{kl} d\varepsilon_{kl} \quad \text{II.B.3- 2}$$

tel que :  $dQ = \theta dS$  est la quantité de chaleur par unité de volume reçue par le solide (deuxième principe de la thermodynamique pour une transformation réversible); où  $S$  et  $\theta$  sont respectivement l'entropie par unité de volume du solide et la température absolue donc  $U = f(S, \varepsilon_{kl})$

$$\text{d'où : } \left( \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_S = \sigma_{kl} \quad \text{II.B.3- 3}$$

qui donne d'après (II.B.1- 7a) la relation reliant les constantes élastiques  $c_{ijkl}$  et l'énergie interne  $U$  :

$$c_{ijkl} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_S \quad \text{II.B.3- 4}$$

et à partir de la formule générale de l'énergie libre [16]:

$$F = U - \theta S \quad \text{II.B.3- 5}$$

on obtient la densité d'énergie libre :

$$dF = -S d\theta + \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad \text{II.B.3- 6}$$

$$\text{d'où : } c_{ijkl}^\theta = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_\theta \quad \text{II.B.3- 7}$$

$$\text{Alors : } dF = -S d\theta + \frac{1}{2} c_{ijkl}^\theta d(\varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}) \quad \text{II.B.3-8}$$

qui conduit à :

$$F(\theta, \varepsilon_{ij}) = F_0(\theta) + \frac{1}{2} c_{ijkl}^\theta \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$$

où  $F_0(\theta) = F(\theta, \varepsilon_{ij}=0)$  est l'énergie libre du solide non déformé par unité de volume, suivant que le processus de déformation est adiabatique ou isotherme la quantité :

$$F_e = \frac{1}{2} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad \text{II.B.3-9}$$

est l'énergie potentielle élastique par unité de volume, elle représente l'accroissement de l'énergie interne ou de l'énergie libre du cristal ( $F(\theta, \varepsilon_{ij}) - F_0(\theta) = \Delta F = F_e$ ) par unité de volume [15].

Lorsque le cristal présente telle ou telle symétrie, il en résulte l'apparition de dépendance entre les différentes constantes élastiques du tenseur [C], de sorte que le nombre des composantes indépendantes peut être diminué. Pour la classe ( $P 4/mmm$ ) du système quadratique, on oriente l'axe  $x_3$  suivant l'axe quadratique et on oriente chacun des deux autres axes  $x_1$  et  $x_2$  perpendiculairement à un plan des deux plans de symétrie verticaux, l'énergie libre a l'expression suivante (notation tensoriel) [16]:

$$F_e = F - F_0 = \frac{1}{2} C_{1111} (e_{11}^2 + e_{22}^2) + \frac{1}{2} C_{3333} e_{33}^2 + C_{1133} (e_{11}e_{33} + e_{22}e_{33}) \\ + C_{1122} (e_{11}e_{22}) + 2 C_{1212} (e_{12}^2) + 2 c_{1313} (e_{13}^2 + e_{23}^2)$$

En utilisant les relations de transformation (II.B.1- 9a) et (II.B.1- 9b) reliant la notation tensorielle avec la notation matricielle, l'expression de l'énergie libre devient :

$$F_e = \frac{1}{2} C_{11} (e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} C_{33} e_3^2 + C_{13} (e_1 e_3 + e_2 e_3) + C_{12} (e_1 e_2) + 2 C_{66} (e_6^2) + 2 C_{55} (e_4^2 + e_5^2) \quad \text{II.B.3-10}$$

On obtient les expressions de l'énergie élastique des autres systèmes de symétrie par l'utilisation de la relation (II.B.3- 9) et le tenseur d'élasticité [C] du système considéré.

## II. C. Symétrie

### II. C. 1. Réduction imposée par les éléments de symétrie du cristal sur le nombre des composantes de la matrice [C]

Soient  $C_{ijkl}$  les composantes du tenseur [C] traduisant les propriétés élastiques d'un cristal pour une orientation quelconque dans le repère  $(o, x_1, x_2, x_3)$  et  $C'_{ijkl}$  les composantes de ce tenseur dans le même repère pour une nouvelle orientation du cristal obtenue par l'application d'une opération (S). Pour exprimer les composantes  $C'_{ijkl}$  en fonction des composantes  $C_{ijkl}$ , il revient au même du point de vue de l'orientation relative du cristal par rapport au repère, d'appliquer une opération inverse ( $S^{-1}$ ) au système d'axes en laissant le cristal immobile.

Par conséquent, si  $\alpha_i^k$  étant les éléments de la matrice de changement de système d'axes correspondant à l'opération ( $S^{-1}$ ) vérifieront :

$$\vec{e}_i' = \alpha_i^k \vec{e}_k \quad \text{II.C.1- 1}$$

La relation de transformation d'un tenseur d'ordre quatre dans un changement d'axes sera donnée par :

$$C'_{ijkl} = \alpha_i^p \alpha_j^q \alpha_k^r \alpha_l^s C_{pqrs} \quad \text{II.C.1- 2}$$

Si (S) est l'une des opérations de la classe de symétrie ponctuelle du cristal, la nouvelle orientation du cristal par rapport au repère  $(o, x_1, x_2, x_3)$  est indiscernable de celle de départ, ceci se traduit par la relation d'invariance :

$$C'_{ijkl} = C_{ijkl} \quad .$$

Revenant à l'équation (II.B.1- 7) sous forme condensée :

$$\sigma = C \varepsilon \quad \text{II.C.1- 3}$$

lors d'un changement d'axes correspondant au changement d'orientation du cristal la relation (II.C.1- 3) devient

$$\sigma' = C' \varepsilon' \quad \text{II. C.1- 3a}$$

En tenant compte de (II.B.1- 9a et b) reliant les couples (i, j), on écrit les deux tenseurs  $\sigma$  et  $\varepsilon$  sous forme matricielle qui se transforment suivant :

$$\sigma' = T_\sigma \sigma \quad \text{et} \quad \varepsilon' = T_\varepsilon \varepsilon \quad \text{II.C.1- 4}$$

où  $T_\sigma$  et  $T_\varepsilon$  les deux matrices de transformation (6x6) des contraintes  $\sigma$  et des déformations  $\varepsilon$  par un changement d'axes défini par :

$$\sigma_{ij}' = \alpha_i^k \alpha_j^l \sigma_{kl} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{ij}' = \alpha_i^k \alpha_j^l \varepsilon_{kl} \quad \text{II.C.1-5}$$

L'exploitation de (II.C.1- 3), (II.C.1- 3a) et (II.C.1- 4) conduit à la relation de transformation de la matrice de rigidité :

$$C' = T_\sigma C T_\varepsilon^{-1} \quad \text{II.C.1- 6}$$

$$\text{tel que } C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \quad \text{II.C.1- 7}$$

Si la matrice  $\alpha$  de l'opération  $S^{-1}$  est connue, l'écriture matricielle des deux relations (II.C.1- 5) détermine les deux matrices de transformation  $T_\sigma, T_\varepsilon$ .

## **II. C. 2. Application au composé $RbAlF_4$ ( groupe $D_{4h}$ )**

On appelle groupe Diédral d'ordre  $n$  noté  $D_n$ , le groupe des rotations d'angle  $\varphi = \frac{\pi}{n}$  autour d'un axe d'ordre  $n$  noté  $A_n$  et des rotations d'angle  $\varphi = \pi$  autour de  $m$  axes d'ordre deux (axes binaires) noté  $(A_2^{\frac{m}{\text{''''}}})$  perpendiculaires à l'axe principal  $A_n$  :

$$D_n = \{ A_n, A_2^{\frac{m}{\text{''''}}} (m = ', ', ', \dots) \} \quad m \text{ est le numéro d'axe binaire. Si on}$$

ajoute une symétrie  $\sigma_h$  par rapport à un plan horizontal au  $D_n$  on obtient le Groupe  $D_{nh}$  :

$$D_{nh} = \{ A_n, \sigma_h, A_2^{\frac{m}{\text{''''}}} \} \quad [18]$$

Dans le cas où  $n = 4$  on obtient :

$$D_{4h} = \{ A_4, \sigma_h, A_2^{\frac{m}{\text{''''}}} \} \quad (m = ', ', ', \dots) \quad \text{II.C.2- 1}$$

Les cristaux de système tetragonal possèdent un axe direct d'ordre 4 ( $A_4$ ), symétrie quadratique classe  $(422 \ 4mm \ \overline{4}2m \ 4/mmm)$  où  $A_4 // ox_3$  et  $\perp M$ ,  $A_2' // ox_1$ , la matrice de rotation autour de cet axe principal porté par  $ox_3$  est :

$$\alpha_{\frac{\pi}{2}, x_3} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{II.C.2- 2}$$

de (II.C.2- 2) et (II.C.1- 5) on obtient :

$$T_{\sigma \varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{II.C.2- 3}$$

dont l'inverse est :

$$T_{\sigma \varepsilon}^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{II.C.2- 4}$$

L'exploitation de (II.C.1- 6), (II.C.2- 3), (II.C.2- 4) et la relation d'invariance (II.C.1- 1) conduit à la matrice de rigidité des matériaux de symétrie quadratique classes  $(422, 4mm,$

$\overline{4}2m, 4/mmm)$  :

$$C' = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \quad \text{II.C.2- 5}$$

### **II. C. 3. Matrice de Christoffel des solides dont la symétrie quadratique de**

#### **Groupe d'espace $D_{4h}$**

Les éléments de la matrice de Christoffel pour les cristaux de classes ( $422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$ ) du système quadratique pour une direction de propagation quelconque  $\vec{n}(n_1, n_2, n_3)$  s'obtient à partir de (II.B.2- 3) par :

$$\begin{aligned}\Gamma_{11} &= c_{11} n_1^2 + c_{66} n_2^2 + c_{44} n_3^2 \\ \Gamma_{22} &= c_{66} n_1^2 + c_{11} n_2^2 + c_{44} n_3^2 \\ \Gamma_{33} &= c_{44} n_1^2 + c_{44} n_2^2 + c_{33} n_3^2 \\ \Gamma_{23} &= (c_{13} + c_{44}) n_2 n_3 \\ \Gamma_{13} &= (c_{13} + c_{44}) n_1 n_3 \\ \Gamma_{12} &= (c_{12} + c_{66}) n_1 n_2\end{aligned}\quad \text{II.C.3 - 1}$$

### **II. C. 4. Vitesses et polarisations d'ondes élastiques**

#### **dans les cristaux de symétrie $D_{4h}$**

Si la direction de propagation  $\vec{n}$  est repérée par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  l'équation séculaire (II.B.2- 5) n'est analytiquement soluble que pour des directions ou des plans particuliers liés aux éléments de symétrie pour lesquels au moins deux des trois éléments non diagonales du tenseur de Christoffel  $[\Gamma_{ij}]$  sont nulles.

**1 - direction [001]**  $\vec{n}(0, 0, n_3 = 1)$  :

Si la propagation a lieu le long de  $ox_3 // A_4$  (un élément de symétrie) d'après (II.C.3 - 1) le tenseur de Christoffel s'écrit explicitement :

$$\Gamma_{x_3} = \begin{bmatrix} c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{bmatrix}$$

et l'équation à valeurs propres (II.B.2- 4) nous fournit :

$$v_{[100]}^T = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad v_{[010]}^T = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad v_{[001]}^L = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad \text{II.C.4 - 1}$$

Les deux ondes transversales sont dégénérées et de polarisation quelconques.

**2 - direction [010]**  $\vec{n} (0, n_2 = 1, 0)$

Si  $\vec{n}$  la direction de propagation a lieu le long de  $ox_2 // A_2 \perp A_4$  dans le plan  $\sigma_h$ , alors le tenseur de Christoffel d'après (II.C.3 - 1) est :

$$\Gamma_{x_2} = \begin{bmatrix} c_{66} & 0 & 0 \\ 0 & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} .$$

en résulte de (II.B.2- 4) que: 
$$\begin{cases} v_{[100]}^T = \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} & \text{et } v_{[001]}^T = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \\ v_{[010]}^L = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \end{cases} \quad \text{II.C.4 - 2}$$

**3- Direction [110]**  $\vec{n} \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) :$

Dans cette direction on trouve d'après (II.C.3 - 1) :

$$\Gamma_{[110]} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} (c_{11} + c_{66}) & (c_{12} + c_{66}) & 0 \\ (c_{12} + c_{66}) & (c_{11} + c_{66}) & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}$$

de valeurs propres :  $\lambda_1 = \frac{1}{2}(c_{11} + 2c_{66} + c_{12})$  ,  $\lambda_2 = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  ,  $\lambda_3 = c_{44}$

le vecteur propre correspond à  $\lambda_1$  :  $[\Gamma] {}^0u^{(1)} = \lambda_1 {}^0u^{(1)} \Rightarrow {}^0u^{(1)} = [110]$

De même façon on trouve les autres vecteurs propres

$${}^0u^{(2)} = [1 \bar{1} 0]; \quad {}^0u^{(3)} = [001]$$

qui nous donnent :

$$v_{[110]}^L = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{66} + c_{12}}{2\rho}} \quad v_{[110]}^T = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2}} \quad \text{et } v_{[001]}^T = \sqrt{\frac{c_{44}}{2}} . \quad \text{II.C.4 - 3}$$

Ces résultats correspondent au  $RbAlF_4$  décrit au chapitre - I - dans la phase  $I_R$  (maille idéale).

Soit  $c'_{ij}$  les constantes élastiques du composé  $RbAlF_4$  dans sa deuxième phase obtenue par une rotation de  $45^\circ$  autour de l'axe quadratique  $[001]$  par rapport à la maille idéale. Sa symétrie reste quadratique de groupe d'espace  $P 4/mmm (D_{4h})$  et d'unité formulaire  $z = 2$ . Pour des directions de

propagations particulières  $\vec{n} //$  au vecteur d'onde  $\vec{K}$ , les expressions de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores de vecteur d'onde  $\vec{K}$  polarisées suivant  $\vec{e}(\vec{K})$  en fonction des coefficients

élastiques  $C_{ij}$  de  $RbAlF_4$  relatifs à la maille idéale [phase  $I_R$ ], et  $C'_{ij}$  relatifs à la phase  $II_R$  sont illustrées dans le tableau (II - 1) [2].

Maille $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$ (phase I)			Maille $\vec{a}_{II} = \vec{a} + \vec{b}, \vec{b}_{II} = -\vec{a} + \vec{b}, \vec{c}_{II} = \vec{c}$		
Dir. $\vec{k}$	Polarisation $\vec{e}(\vec{k})$	$\rho v^2$	$\rho v^2$	Polarisation $\vec{e}(\vec{k})$	Dir. $\vec{k}$
[010]	[010]	$C_{11}$	$(C'_{11} + C'_{12} + 2C'_{66})/2$	[110]	[010]
	[100]	$C_{66}$	$(C'_{11} - C'_{12})/2$	$\bar{[110]}$	
	[001]	$C_{44}$	$C'_{44}$	[001]	
[110]	[110]	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$	$C'_{11}$	[100]	[010]
	$\bar{[110]}$	$(C_{11} - C_{12})/2$	$C'_{66}$	[010]	
	[001]	$C_{44}$	$C'_{44}$	[001]	
[010]	[001]	$C_{33}$	$C'_{33}$	[001]	[010]
	[100]	$C_{44}$	$C'_{44}$	$\bar{[110]}$	
	[010]	$C_{44}$	$C'_{44}$	[110]	

**Tableau II – 1 :** Vitesse de propagation d'ondes ultrasonores de polarisation et de direction données en fonction des coefficients élastiques [2].

## II. D. Théorie des groupes

L'étude de la symétrie d'un cristal fournit un moyen important pour décrire ses états et analyser ses transitions. Le principe fondamental est de représenter les opérations de symétrie du cristal par des opérateurs quantiques commute avec l'hamiltonien du cristal, ceci nécessite un appel aux éléments de la théorie des groupes.

### II. D. 1. Groupe du cristal

On appelle Groupe d'espace du cristal  $G$  l'ensemble infini des opérations de symétrie  $S = [S_m | \vec{t}]$  satisfait aux axiomes de groupes où

$$S_m = [S | \vec{v}[S] + \vec{r}(m)] \quad \text{II.D. 1 - 1}$$

laissant le cristal invariant [20].

$S$  : une opération de symétrie ponctuelle

$\vec{t}$  : une opération de translation quelconque

$\vec{r}[m]$  : translation de réseau

$\vec{v}[S]$  : translation fractionnaire de réseau, les valeurs non nulles de  $\vec{v}[S]$  sont associées à des plans de glissement ou à des axes hélicoïdaux ; lorsqu'il est possible de choisir une origine telle que pour chaque élément du groupe on ait  $\vec{v}[S] = 0$  le groupe est dit symmorphique.

L'action d'une opération de symétrie  $S_m$  sur l'atome  $k_0$  de la maille  $l_0$  en tenant compte de l'équation (II.A.1-3) est définie par :

$$S_m \vec{r} \begin{pmatrix} k_0 \\ l_0 \end{pmatrix} = S \vec{r} \begin{pmatrix} k_0 \\ l_0 \end{pmatrix} + \vec{v}[S] + \vec{r}[m] = \vec{r} \begin{pmatrix} k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \quad \text{II.D. 1 - 2}$$

### II. D. 2. Groupe ponctuel du cristal

Le groupe ponctuel du cristal  $G_0$  est constitué par l'ensemble fini des opérations de symétrie ponctuelles  $S$ . L'ordre du groupe  $G_0$  est le nombre des éléments de l'ensemble des opérations de symétrie ponctuelles.

### II. D. 3. Représentation de groupe $G_0$

Si à chaque élément  $g$  du groupe  $G_0$ , on associe un endomorphisme de l'espace vectoriel des états  $E_n$  (une application linéaire de  $E_n$  dans  $E_n$ ), donc une transformation linéaire des vecteurs de cet espace est défini dans la base  $|i\rangle$  de  $E_n$  par :

$$|i\rangle = \sum_k D(g)_{ik} |k\rangle \quad \text{II.D. 3 - 1}$$

où les  $(D(g))_{ik}$  sont les éléments de la matrice  $D(g)$  de rangs  $n$  qui représente l'opération  $g \in G_0$  dans la base  $|i\rangle$ . L'ensemble des matrices  $D(g)$  définit une représentation de  $G_0$  si quels que soient  $g_1$  et  $g_2$  appartenant à  $G_0$  on a :

$$D(g_1) D(g_2) = D(g_1 g_2) .$$

## II. D. 4. Réductibilité

La représentation d'un groupe d'ordre  $g$ , se composant de matrices  $D(A_1), D(A_2), \dots, D(A_g)$  est dit réductible en  $D'$  et  $D''$  lorsqu'on parvient, par un choix convenable du repère, à décomposer l'espace de représentation  $E_n$  (base  $|u_n\rangle$ ) en deux sous espaces invariants indépendants  $E'_n$  (base  $|u_{n'}\rangle$ ),  $E''_n$  (base  $|u_{n''}\rangle$ ) telle que les matrices du groupes prennent la forme :

$$D(A_f) = \begin{pmatrix} D'(A_f) & 0 \\ 0 & D''(A_f) \end{pmatrix}$$

On étudie ensuite  $D'(A_f)$  et  $D''(A_f)$  pour voir si elles sont réductibles à leur tour, en continuant ainsi jusqu'à ce que  $D(A_f)$  soit complètement réduit, lorsqu'il est ainsi on aura une relation entre le repère initial  $\{|i\rangle\}$  et le repère final  $\{|f\rangle\}$  telle que  $|f\rangle = Q|i\rangle$  et :

$$Q^{-1}D(A_f)_{initial}Q = \begin{bmatrix} D^{(1)} & 0 & 0 & & 0 \\ 0 & D^{(2)} & 0 & & 0 \\ \cdot & & \cdot & & \\ \dots & & & D^{(s)} & \dots \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & & D^{(s)} \end{bmatrix} \quad \text{II.D. 4 - 1}$$

Où les  $D^{(k)}$  sont eux mêmes des matrices de dimension  $d_k$  (il y aura  $g$  équations telles que (II.D.5-2), un de chaque élément de  $G$ ). Chacune des  $s$  représentations irréductibles est une famille de  $g$  matrices (une pour chaque élément de  $G$ ) :

$$D^{(k)}(A_1), D^{(k)}(A_2), D^{(k)}(A_3), \dots, D^{(k)}(A_g) ; k = 1, 2, 3, \dots, s. \quad \text{II.D. 4 - 2}$$

L'intérêt de la décomposition de la représentation d'un groupe en représentation irréductible qui n'est possible que d'une seule manière vient de ce que, seules les représentations irréductibles ont une signification physique profonde. En outre, s'il y a  $(s)$  classes d'opérations dans  $G_0\{A_f\}$ , il y aura exactement  $s$  représentations irréductibles différentes et l'on aura :

$$d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_s^2 = g \quad \text{II.D. 4 - 3}$$

D'où la forme réduite s'écrit [18] :

$$D(A_f) = c_1 D^{(1)}(A_f) \oplus c_2 D^{(2)}(A_f) \oplus \dots \oplus c_s D^{(s)}(A_f) \quad \text{II.D. 4 - 4}$$

Les relations d'orthogonalité et de fermeture des représentations irréductibles :

$$\sum_{A_f} D_{\alpha\beta}^{(i)}(A_f) D_{\mu\nu}^{(j)*}(A_f) = g \delta_{ij} \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} / \sqrt{d_i d_j} \quad ; \quad (f = 1, 2, \dots, g) \quad \text{II.D. 4 - 5}$$

$$\sum_{A_f} \left( \sqrt{\frac{d_i}{g}} D_{\alpha\beta}^{(i)}(A_f) \right) \left( \sqrt{\frac{d_j}{g}} D_{\mu\nu}^{(j)*}(A_f) \right) = \delta_{ij} \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} \quad ; \quad (f = 1, 2, \dots, g) \quad \text{II.D. 4 - 5a}$$

Montrent que les éléments de matrice  $\mu\nu$  de la famille  $(j)$  :

$$\left( \sqrt{\frac{d_j}{g}} D_{\mu\nu}^{(j)}(A_1) \right), \left( \sqrt{\frac{d_j}{g}} D_{\mu\nu}^{(j)}(A_2) \right), \left( \sqrt{\frac{d_j}{g}} D_{\mu\nu}^{(j)}(A_3) \right), \dots, \left( \sqrt{\frac{d_j}{g}} D_{\mu\nu}^{(j)}(A_g) \right). \quad \text{II.D.4 - 6}$$

peuvent se concevoir comme les composantes d'un vecteur à  $g$  dimensions qui est orthogonal à tout autre vecteur obtenu par un choix différent des  $\mu, \nu$ .

## **II. D. 5. Les caractères**

Le problème de trouver toutes les représentations irréductibles  $D^{(i)}$  d'un groupe  $G_0 \{A_f\}$  est en général très ardu. Cependant, pour des applications physiques, il suffit de connaître leurs traces  $[tr D^{(i)}(A_f) = \sum_{\lambda\lambda} D_{\lambda\lambda}^{(i)}(A_f)]$  qu'on appelle les caractères en théorie des groupes et on les note :

$$\chi^{(i)}(A_f) = tr D^{(i)}(A_f). \quad \text{II.D.5 - 1}$$

la connaissance des caractères d'un élément de chaque classe (s), peuvent construire le tableau de caractère qui fournit tous les renseignements utiles concernant le groupe.

Notons que :

$$\sum_{i=1}^{i=s} [\chi_1^{(i)}]^2 = g \quad \text{II.D.5 - 2}$$

et la dimension de la représentation irréductible (i)  $d_i$  sera déterminée par [21]:

$$\chi_1^{(i)} = \chi^{(i)}(E) = d_i \quad \text{II.D.5 - 3}$$

Il résulte de (II.D.4-2) que les caractères forment aussi un système orthogonal :

$$\sum_{A_f} \chi^{(i)}(A_f) \chi^{(j)}(A_f) = g \delta_{ij} \quad \text{II.D.5 - 4}$$

Si on désigne par  $q$  à une classe quelconque  $c_q$  de  $G_0$  renfermant  $n_q$  éléments, de caractère  $\chi_q^{(i)}$  alors (II.D.6 - 4) nous donne :

$$\sum_{q=1}^s n_q \chi_q^{(i)} \chi_q^{*(j)} = g \delta_{ij}$$

$$\text{Alors : } \sum_{q=1}^s \sqrt{\frac{n_q}{g}} \chi_q^{(i)} \sqrt{\frac{n_q}{g}} \chi_q^{*(j)} = \delta_{ij} \quad \text{II.D.5 - 5}$$

Les caractères normés  $\sqrt{\frac{n_q}{g}} \chi_q^{(j)}$  se comportent donc comme les composantes d'un système de vecteurs orthonormé (une base) dans l'espace à  $s$  dimensions. Comme il y a  $s$  tels vecteurs, le nombre d'opérations irréductibles est égal au nombre de classe de groupe  $G_0$ . La décomposition des caractères  $\chi(D(A_f))$  des représentations réductibles en caractères des représentations irréductibles dans cette base est donnée par :

$$\chi(D(A_f)) = c_1 \chi^{(1)} + c_2 \chi^{(2)} + \dots + c_s \chi^s \quad \text{II.D.5 - 6}$$

On tire par l'utilisation de (II.D.5-5), l'expression donnant le nombre de fois  $c_j$  que le caractère  $\chi^{(j)}$  (la représentation irréductible  $j$ ) figure dans la décomposition de  $\chi(D(A_f))$  :

$$C_j = \frac{1}{g} \sum_{D(A_f)} d_j \chi(D(A_f)) \chi^{j*} D(A_f) \quad \text{II.D.5 - 7}$$

### **II. D.6. Projecteurs**

Tout vecteur d'état  $|\psi\rangle \in E$  admet une projection  $|\psi_s\rangle$  dans le sous espace  $E_s \subset E$  et une projection unique  $|\psi_s^c\rangle$  dans son complémentaire  $\complement E_s$  tel que :

$$|\psi\rangle = |\psi_s^c\rangle + |\psi_s\rangle \quad \text{II.D.6 - 1}$$

A tout ket  $|\psi\rangle$  correspondra donc un et un seul ket  $|\psi_s\rangle$  et cette correspondance, linéaire, définit un certain opérateur linéaire  $P_s$  qui porte le nom d'opérateur de projection ou de projecteur sur le sous espace  $E_s$ , tel que :

$$P_s |\psi\rangle = |\psi_s\rangle \quad \text{II.D.6 - 2}$$

la définition de  $P_s$  est [20]:

$$P_{a_s} \equiv P_s \equiv |a_s\rangle\langle a_s| = P_{a_s}^+ \quad (\text{hermitique})$$

$$\text{tel que} \quad P_s^2 = P_s, \quad P_s = 1 \text{ ou } P_s = 0$$

En effet,  $P_{a_s}$  opérant sur un ket ou un bra assure la projection correspondante dans la direction  $|a_s\rangle$ , et l'opérateur projecteur total

$$P_T = \sum_s |a_s\rangle\langle a_s| = I \quad (\text{relation de fermeture}) \quad \text{II.D.6 - 3}$$

## II.E. Application au composé $RbAlF_4$

### II. E. 1. Recherche des constantes élastiques susceptibles d'être affectées

par transition dans le  $RbAlF_4$

#### II. E. 1.1. Représentation du groupe $D_{4h}$

Le  $RbAlF_4$ , dans sa phase I à haute température présente, une symétrie quadratique de groupe d'espace  $D_{4h}$  (chapitre I). Le groupe de symétrie ponctuelle associée aux 16 opérations de  $D_{4h}$  (ordre  $g = 16$ ) est :

$$G_0 = \{E, C_4^1, C_4^3, C_{2z}, C_{2x}, C_{2y}, C_{2a}, C_{2b}, i, S_4^1, S_4^3, \sigma_h, \sigma'_{vx}, \sigma'_{vy}, \sigma''_{da}, \sigma''_{db}\}. \quad \text{II.E.1-1}$$

On représente  $G_0$  dans un espace de configuration à 6 dimensions de base canonique  $\{|u_i\rangle, i = 1, 2, \dots, 6\}$  par les 16 matrices carrées  $D(A_f)$  (telque  $A_f \in G_0$ ) données ci-dessous. Ses matrices sont calculées par l'application des deux relations (II.C.1-8) et (II.C.1-5), où les 8 premières matrices sont :

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D(C_4^1) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$D(C_4^3) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad D(C_{2z}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(C_{2x}') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad D(C_{2y}') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$D(C''_{2a}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D(C'_{2b}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

puisque les composantes d'un tenseur de rang 2 sont invariantes par l'inversion alors :

$$E = i \quad ; \quad iC_4^1 = S_4^1 \quad ; \quad iC_4^3 = S_4^3 \quad ; \quad iC_{2z} = \sigma_h \\ iC'_{2x} = \sigma'_{vx} \quad ; \quad iC'_{2y} = \sigma'_{vy} \quad ; \quad iC''_{2a} = \sigma''_{da} \quad ; \quad iC''_{2b} = \sigma''_{db}$$

et les 8 dernières matrices étant respectivement analogues :

$$D(E) = D(i) \quad ; \quad D(C_4^1) = D(S_4^1) \quad ; \quad D(C_4^3) = D(S_4^3) \quad ; \quad D(C_{2z}) = D(\sigma_h) \\ D(C'_{2x}) = D(\sigma'_{vx}) \quad ; \quad D(C'_{2y}) = D(\sigma'_{vy}) \quad ; \quad D(C''_{2a}) = D(\sigma''_{da}) \quad ; \quad D(C''_{2b}) = D(\sigma''_{db})$$

L'ensemble des 16 matrices constitue une représentation matricielle du groupe ponctuel  $D_{4h}$  dans l'espace de configuration à 6 dimensions défini par les 6 vecteurs de base  $\{|u_i\rangle\}$  notée :

$$\Gamma_{RbAIF_4} = \{D(A_f), A_f \in G_0\} \quad \text{II.E.1 - 2}$$

Cette représentation est définie par ces caractères  $\chi^{(j)}(A_f)$  invariants dans un changement de base regroupés dans le tableau des caractères du groupe ponctuel de la phase quadratique classe  $P4/mmm$  (Tableau II – 3).

$D_{4h}$	$E$	$C_4^1$	$C_4^3$	$C_{2z}$	$C'_{2x}$	$C'_{2y}$	$C''_{2a}$	$C''_{2b}$	$i$	$S_4^1$	$S_4^3$	$\sigma_h$	$\sigma'_{vx}$	$\sigma'_{vy}$	$\sigma''_{da}$	$\sigma''_{db}$
		$2C_4$			$2C'_2$		$2C''_2$			$2S_4$			$2\sigma'_v$		$2\sigma''_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1g}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
$E_g$	2	0	0	-2	0	0	0	0	2	0	0	-2	0	0	0	0

**Tableau II – 3 :** Caractères des représentations irréductibles du groupe ponctuel de la phase quadratique classe  $P4/mmm$  .

La décomposition de la représentation  $\Gamma$  du groupe  $D_{4h}$  en représentation irréductible

$\Gamma_\lambda$ , dans l'espace à 6 dimensions, définie par les 6 vecteurs de base  $\{|u_i\rangle\}$  est :

$$\Gamma = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \Gamma_{\lambda} \quad \text{II.E.1 - 3}$$

Le nombre de fois qu'apparaît la représentation irréductible  $\Gamma_\lambda$  dans la représentation  $\Gamma$  (son coefficient dans la décomposition) est donné par (II.D. 5 – 4) :

$$c_{\lambda} = \frac{1}{g} \sum_j d_j \chi_{\lambda}^j \chi_j \quad \text{II.E.1 - 4}$$

Dans le cas de  $RbAlF_4$  ( phase quadratique classe  $P4/mmm$  ) on trouve:

$$c_{A_{1g}} = 2 \quad , \quad c_{A_{2g}} = 0 \quad ; \quad c_{B_{1g}} = 1 \quad ; \quad c_{B_{2g}} = 1 \quad ; \quad c_{E_g} = 1$$

Alors la décomposition d'un vecteur d'état de déformation  $|e\rangle = |e_1, e_2, \dots, e_6\rangle$  de  $RbAlF_4$  sur toutes les représentations irréductibles de  $D_{4h}$  conduit au carré symétrisé de la déformation :

$$\Gamma = 2A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_g \quad \text{II.E.1 - 5}$$

## **II. E. 2. Recherche des sous espaces irréductibles : Opérateur de projection**

On cherche les vecteurs propres correspondant à la représentation diagonale du groupe  $D_{4h}$  dans l'espace de configuration à 6 dimensions (tenseur des déformations de rang 2). Les vecteurs de base des sous espaces irréductibles peuvent être déterminés à l'aide des équations du § II. D, on définit les éléments de l'opérateur de projection par :

$$P_{\alpha\beta}^{(j)} = \frac{d_j}{g} \sum_R D_{\alpha\beta}^{\bullet(j)}(R) D(R) \quad \text{II.E. 2 - 1}$$

$j$  : repère la représentation irréductible (la symétrie).

$d_j$  : dimension de la représentation irréductible.

$g$  : l'ordre du groupe de symétrie.

$D(R)$  : la matrice représentant l'opération de symétrie  $R$ .

$D_{\alpha\beta}^{\bullet(j)}(R)$  : élément matriciel conjugué (ligne  $\alpha$ , colonne  $\beta$ ) de la représentation irréductible

$D^{(j)}(R)$  de l'opération de symétrie  $R$ .

L'application de l'opérateur de projection  $P^{(j)}$  sur un vecteur général  $|\psi\rangle$  de l'espace de configuration conduit aux vecteurs propres adaptés à la symétrie  $j$ .

## II. E. 2.1. Vecteurs propres adaptés à la symétrie unidimensionnelle

$A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}$  de la phase I de  $RbAlF_4$

Les symétries  $A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}$  ce sont des représentations irréductibles à une dimension ( $d_j = 1$ ), et d'après le tableau (II - 3), on aura  $D_{\alpha\beta}^{\bullet(j)}(R) = \chi^{\bullet(j)}(R) = \chi^{(j)}(R)$  ; les caractères sont réels, dans ce cas le projecteur correspondant est donné dans la base  $\{|u_i\rangle\}$  par :

$$P^{(j)} = \frac{d_j}{g} \sum_R \chi^{(j)}(R) D(R) = \frac{1}{16} \sum_R \chi^{(j)}(R) D(R) \quad \text{II.E. 2 - 2}$$

L'utilisation des 16 matrices de la relation (II.E.1 - 2) et de la formule (II.E.2- 2) conduisent aux projecteurs de différentes symétries unidimensionnelles du composé  $RbAlF_4$  (phase quadratique groupe d'espace  $D_{4h}$ ).

$$P^{(A_{1g})} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

II.E. 2 - 3

$$P^{(B_{1g})} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

II.E. 2 - 4

$$P^{(B_{2g})} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

II.E. 2 - 5

Ces projecteurs correspondant aux symétries unidimensionnelles de la phase I transforment les vecteurs  $\{|u_i\rangle\}$  de base la configuration aux vecteurs propres  $\{|w_i\rangle\}$  adaptés à la symétrie considérée tel que :

$$P^{(A_{1g})} |u_i\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (|u_1\rangle + |u_2\rangle) = |w_1\rangle \quad \text{II.E. 2 - 6}$$

$$P^{(A_{1g})} |u_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |u_3\rangle = |w_2\rangle. \quad \text{II.E. 2 - 7}$$

$$P^{(A_{1g})} |u_j\rangle = 0 \quad \text{pour } j = 4, 5, 6.$$

On obtient alors, la base de sous espace irréductible de symétrie  $A_{1g}$  formée par les deux vecteurs propres normés :

$$|w_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|u_1\rangle + |u_2\rangle)$$

$$|w_2\rangle = |u_3\rangle$$

les déformations correspondantes à la symétrie  $A_{1g}$  sont alors :

$$\varepsilon_1 = \langle e | w_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_1 + e_2)$$

$$\varepsilon_3 = e_3$$

De la même façon on a :

$$P^{(B_{1g})} |u_1\rangle = P^{(B_{1g})} |-u_2\rangle = \frac{1}{2} (|u_1\rangle - |u_2\rangle) = |w_3\rangle \quad \text{II.E. 2 - 8}$$

$$P^{(B_{1g})} |u_j\rangle = 0 \quad \text{pour } j = 3, 4, 5, 6.$$

On obtient aussi le sous espace irréductible de symétrie  $B_{1g}$  de vecteur propre normé :

$$|w_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|u_1\rangle - |u_2\rangle)$$

la déformation correspondante à la symétrie  $B_{1g}$  est :

$$\varepsilon_3 = \langle e | w_3 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_1 - e_2)$$

ainsi que :

$$P^{(B_{2g})} |u_6\rangle = |u_6\rangle = |w_6\rangle \quad \text{II.E. 2 - 9}$$

$$P^{(B_{2g})} |u_j\rangle = 0 \quad \text{pour } j = 1, 2, 3, 4, 5.$$

fournit le sous espace irréductible de symétrie  $B_{2g}$  de vecteur propre normé :

$$|w_6\rangle = |u_6\rangle$$

la déformation correspondante à la symétrie  $B_{2g}$  est :

$$\varepsilon_6 = \langle e | w_6 \rangle = e_6$$

## II. E. 2.2. Vecteurs propres adaptés à la symétrie bidimensionnelle $E_g$

### de la phase I de $RbAlF_4$

La symétrie  $E_g$  correspond à une représentation irréductible à deux dimensions ( $d_{E_g} = 2$ ) et les projecteurs seront donnés par :

$$P_{\alpha\beta}^{(E_g)} = \frac{d_{E_g}}{g} \sum_R D_{\alpha\beta}^{\bullet(E_g)}(R) D(R) \quad \text{II.E. 2 - 10}$$

Les éléments matriciels conjugués  $D_{\alpha\beta}^{\bullet(E_g)}(R)$  de la représentation irréductible  $E_g$  de l'opération de symétrie R se déterminent à partir du tableau des caractères (II - 4) des représentations irréductibles à deux dimensions de  $D_{4h}$ .

$R$	$E$	$C_4^1$	$C_4^3$	$C_{2z}$	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$C_{2a}$	$C_{2b}$
$D^{(E_g)}(R)$	1 0	0 -1	0 1	-1 0	1 0	-1 0	0 1	0 -1
	0 1	1 0	-1 0	0 -1	0 -1	0 -1	1 0	-1 0

**Tableau II - 4 :** caractères des représentations irréductibles à deux dimensions

L'utilisation de la relation (II.E.2 - 10) conduit aux projecteurs ci-dessous :

$$P_{11}^{(E_g)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad P_{12}^{(E_g)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$P_{21}^{(E_g)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad P_{22}^{(E_g)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

L'application de ces projecteurs sur un ket d'état  $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^6 a_i |u_i\rangle$  conduit aux vecteurs propres adaptés à la symétrie:

$$P_{11}^{E_g} |\psi\rangle = a_4 |u_4\rangle = |w_4\rangle, \quad P_{12}^{E_g} |\psi\rangle = -a_4 |u_4\rangle = -|w_4\rangle$$

$$P_{22}^{E_g} |\psi\rangle = a_5 |u_5\rangle = |w_5\rangle, \quad P_{22}^{E_g} |\psi\rangle = -a_5 |u_5\rangle = -|w_5\rangle$$

Alors, les deux vecteurs propres normés  $|w_4\rangle = |u_4\rangle$ ,  $|w_5\rangle = |u_5\rangle$  constituent la base du sous espace irréductible de symétrie  $E_g$ , correspond aux déformations  $e_4, e_5$ .

On aura finalement les vecteurs de la nouvelle base de l'espace de configuration  $\{|w_i\rangle\}$  adaptés à la symétrie  $D_{4h}$ .

Dans cette base, on forme les seuls termes de déformation invariants par la symétrie, à partir du carré symétrisé de la déformation (II.E. 1 – 5), et on présente les matrices de rigidité  $\bar{C}$  et de l'opérateur total de projection  $P_T$  :

$$[\Gamma^2] = \underbrace{2A_{1g}}_{|w_1\rangle, |w_2\rangle} \oplus \underbrace{B_{1g}}_{|w_3\rangle} \oplus \underbrace{B_{2g}}_{|w_6\rangle} \oplus \underbrace{E_g}_{|w_4\rangle, |w_5\rangle}$$

$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow$   
 $e_1 + e_2 \qquad e_1 - e_2 \qquad e_6 \qquad e_4, e_5$   
 $e_3$

II.E. 2 - 11

$$P_T = \sum_j P^{(j)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

II.E. 2 – 11a

$$\bar{C} = P_T^{-1} C P_T = \begin{pmatrix} c_{11} + c_{12} & \frac{2}{\sqrt{2}} c_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{2}} c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{11} - c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} w_1 \longrightarrow A_{1g} \\ w_2 \longrightarrow A_{1g} \\ w_3 \longrightarrow B_{1g} \dots\dots\dots \\ w_4 \left. \vphantom{w_4} \right\} \longrightarrow E_g \\ w_5 \left. \vphantom{w_5} \right\} \\ w_6 \longrightarrow B_{2g} \end{array} \right.$$

..... II.E. 2 – 11b

### II. E. 3. Energie élastique de déformation de $RbAlF_4$

L'état de déformation du cristal est décrit par le vecteur  $|e\rangle = |e_1, e_2, \dots, e_6\rangle$  dont les composantes  $\varepsilon_i = \langle \varepsilon | u_i \rangle$  dans la base  $\{|u_i\rangle\}$  de l'espace de configuration, ces composantes deviennent  $e_i = \langle \varepsilon | w_i \rangle$  dans le sous espace irréductible de base  $\{|w_i\rangle\}$  des vecteurs propres. L'utilisation de (II.B.3- 9) conduit à l'énergie élastique:

$$F_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} C_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \quad \text{II.E. 3 - 1}$$

Les coefficients  $C_{\alpha\beta}$  étant les éléments de la matrice C (dimension 6\*6) des constantes élastiques dans la base canonique  $(|u_i\rangle)$  et  $\alpha, \beta$  sont définies par (II.B.1- 9a et b).

Cette énergie élastique étant invariante sous l'action des opérations de symétrie R du groupe  $G_0$  de la phase prototype, chaque matrice  $D(R)$  commute avec la matrice C donc il existe une base commune de vecteurs propres des matrices D(R) et C. Les vecteurs propres de C doivent donc être recherchés dans les sous espaces propres des matrices D(R) de vecteurs de base  $|w_i\rangle$ .

En introduisant la relation de fermeture  $I = \sum_i |w_i\rangle\langle w_i|$  construite à partir de ces vecteurs propres orthonormés on obtient :

$$F(e) = \frac{1}{2} \langle \varepsilon | C | \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \varepsilon | w_i \rangle \langle w_i | C | w_j \rangle \langle w_j | \varepsilon \rangle$$

Pour les deux vecteurs propres  $|w_1\rangle$  et  $|w_2\rangle$  de symétrie  $A_{1g}$ , on a le bloc diagonal 2\*2 défini par :

$$\bar{c}_{11} = \langle w_1 | c | w_1 \rangle = c_{11} + c_{12}$$

$$\bar{c}_{12} = \langle w_1 | c | w_2 \rangle = \sqrt{2} c_{13} = \bar{c}_{21}$$

$$\bar{c}_{33} = \langle w_2 | c | w_2 \rangle = c_{33}$$

Pour les autres vecteurs propres la diagonalisation on a :

$$\bar{c}_3 = \langle w_3 | c | w_3 \rangle = c_{11} - c_{12} \quad \text{pour le vecteur propre } |w_3\rangle \text{ de symétrie } B_{1g}$$

$$\bar{c}_4 = \langle w_4 | c | w_4 \rangle = c_{44} = \bar{c}_5 \quad \text{pour les vecteur propres } |w_4\rangle \text{ et } |w_5\rangle \text{ de symétrie}$$

$E_g$ .

D'où la nouvelle expression de l'énergie élastique est :

$$F(e) = \frac{1}{2} \sum_{m=3}^6 \bar{c}_m e_m^2 + \frac{1}{2} (\bar{c}_{11} e_1^2 + \bar{c}_{22} e_2^2 + 2\bar{c}_{12} e_1 e_2)$$

$c_m$  est la valeur propre associée au vecteur propre  $|w_m\rangle$  auquel correspond la déformation  $e_m = \langle \varepsilon | w_m \rangle$  de symétrie  $\Gamma_m$  avec  $m \in [3, 4, 5, 6]$ .

L'énergie élastique s'écrit donc finalement en fonction des déformations sous la forme :

$$F(e) = \frac{1}{2} \underbrace{[(C_{11} + C_{12}) \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}{2} + C_{33} \varepsilon_3^2 + 2C_{13} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \varepsilon_3]}_{\text{déformation de symétrie } A_{1g}} + \underbrace{(C_{11} - C_{12}) \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{2}}_{\text{déformation de symétrie } B_{1g}}$$

$$+ \underbrace{C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2)}_{\text{déformation de symétrie } E_g} + \underbrace{C_{66} \varepsilon_6^2}_{\text{déformation de symétrie } B_{2g}} \quad \text{II.E.3-2}$$

## CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES ELASTIQUES  
DU COMPOSE  $RbAlF_4$  AU VOISINAGE DE  
TRANSITIONS STRUCTURALES  
DANS LE CADRE DE LA THEORIE DE  
LANDAU

## III. 1 Généralité sur la théorie de Landau

### III. 1. 1. Introduction

Beaucoup de solides subissent des transitions de phase (chaque phase est stable dans un intervalle déterminé de température et de pression) qui sont associées à un changement de structure en fonction de la température (ou de la pression), au cours de ces transitions l'arrangement des atomes est modifié et est associé à un changement de symétrie du cristal. Cette rupture de symétrie se caractérise par le passage d'une phase à haute symétrie à une phase à plus basse symétrie qui est provoquée par le déplacement d'atomes du solide (la symétrie a été brisée à la transition) [20].

LANDAU (1937) a associé à ces considérations sur les changements ou les brisures de symétries accompagnant un phénomène de transition de phases, la notion de paramètre d'ordre qui est d'une façon générale une grandeur physique de caractère extensif ; nulle dans la phase la plus symétrique, et non nulle dans la phase la moins symétrique, en fait, les questions de symétrie ont donc une grande importance dans l'étude des phénomènes de transitions de phases. A l'aide de cette notion on peut distinguer les deux catégories de transitions [P. EHRENFEST (1933) est le premier, à montrer que l'on pouvait classer les transitions de phases en deux catégories] [8] :

#### III. 1. 1. 1. Transitions du premier ordre :

Transitions sans paramètre d'ordre (transition de type 1) pour lesquelles les groupes de symétrie des deux phases sont tels qu'aucun groupe de symétrie n'est strictement inclus dans l'autre (transitions avec chaleur latente).

Transitions avec paramètre d'ordre (transition de type 2) pour lesquelles on peut définir un paramètre d'ordre, et qu'elles sont telles que le groupe de symétrie de la phase moins symétrique est un sous groupe du groupe de la phase la plus symétrique ainsi que le paramètre d'ordre défini, est discontinu à la transition.

Pour ces transitions, il existe des discontinuités des grandeurs physiques reliées à des dérivées premières du potentiel thermodynamique. Il existe notamment des discontinuités d'entropie, d'où une chaleur latente avec changement de telle phase.

#### III. 1. 1. 2. Transitions de deuxième ordre :

Les transitions de deuxième ordre sont telles que le groupe de symétrie de la phase moins symétrique est un sous groupe du groupe de la phase la plus symétrique et de paramètre d'ordre continu à la transition. Pour ces transitions il existe des discontinuités des grandeurs physiques reliées à des dérivées secondes du potentiel thermodynamique, les dérivées premières étant continues. Il existe par exemple une discontinuité de capacité calorifique (dérivée seconde),

une continuité d'entropie (dérivée première). Dans ce cas, on passe continûment, à la transition, d'une phase à l'autre sans avoir la possibilité d'observer à l'équilibre les deux phases en présence l'une de l'autre.

### III. 1. 2. Paramètre d'ordre :

Le paramètre d'ordre est un paramètre physique nécessaire pour décrire l'ordre caractérisant la phase la moins symétrique, c'est-à-dire caractérisant la brisure de symétrie par la transition. La nature physique du paramètre d'ordre est variable : ce dernier peut-être de nature vectorielle, comme dans les ferroélectriques (composantes de la polarisation  $\vec{P}$ ), un scalaire comme dans les transitions liquide - gaz (nombre de particules par unité de volume), un angle de rotation comme dans certaines transitions structurales ferroélastiques des : Pérovskites, Tetrafluoroaluminates, etc....

Si le paramètre d'ordre coïncide avec la déformation spontanée la transition de phase est ferroélastique normale, par contre, si le paramètre d'ordre ne coïncide pas avec la déformation spontanée la transition est ferroélastique impropre [21].

### III. 1. 3. Développement de l'énergie libre

La succession des phases, lorsque la température augmente (ou diminue), se comprend par une compétition entre l'énergie interne  $U$  qui favorise l'ordre, et l'entropie  $S$  qui favorise le désordre, dans l'énergie libre  $F = U - T S$ , dont le minimum définit l'équilibre thermodynamique. Landau suppose alors que l'énergie libre du système peut s'écrire à partir des propriétés de symétrie de la phase haute température comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre, cependant les arguments de symétrie sont évidemment incapables de nous renseigner sur les coefficients numériques de cette fonctionnelle, ceux-ci doivent être considérés comme des coefficients phénoménologiques, on les ajuste à partir de certaines données expérimentales et ces valeurs ajustées permettent alors de prédire les valeurs de nouvelles grandeurs. L'étude thermodynamique d'une transition de phase, consiste à exprimer l'énergie libre, ou, plus généralement, le potentiel thermodynamique du système au voisinage de la transition, par un développement limité en fonction du paramètre d'ordre. L'expression de l'énergie libre dépend principalement du comportement du paramètre d'ordre sous l'effet des opérateurs de symétrie de la phase prototype.

Le modèle de Landau est fondé sur une discussion des propriétés de symétrie des phases et les arguments de symétrie se révèlent puissants pour déduire des propriétés qualitatives importantes des phases. Dans l'hypothèse de Landau, les propriétés du système s'obtiennent par minimisation de la fonction de l'énergie libre  $F(P, T, \eta)$  par rapport au paramètre d'ordre  $\eta(T)$  qui est solution de l'équation de minimisation :

$$\left. \frac{\partial F(T, P, \eta)}{\partial \eta} \right|_{eq} = 0. \quad \text{III. 1-1}$$

Soit  $T_C$  la température de transition, on doit avoir :

$$\begin{aligned} 1^\circ) \quad \eta = 0 \quad \text{si} \quad T > T_C \\ 2^\circ) \quad \eta \neq 0 \quad \text{si} \quad T < T_C \end{aligned} \quad \text{III. 1-2}$$

### III. 2 Le modèle de LANDAU

#### III. 2. 1. Transitions de phases du second ordre

Dans le cas d'une transition de phases du deuxième ordre, la variation continue de l'état du système au voisinage du point critique permet d'exprimer l'énergie libre par un développement en fonction des puissances paires du paramètre d'ordre  $\eta$  (on suppose que tous les paramètres autres que  $\eta$  ont été éliminés et que l'énergie libre n'est fonction que de  $P, T, \eta$ ) [19] telle que ;

$$F(P, T, \eta) = F(P, T) + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 \quad \text{III. 2-1}$$

Cette expression de l'énergie libre doit être invariante par les opérations de symétrie du groupe de la phase de haute température.

On représente sur la figure (III -1a) [10] l'allure de la fonction de l'énergie libre  $F(P, T, \eta)$  en fonction du paramètre d'ordre  $\eta$  pour différentes températures, en remarquant que :

- \* Pour  $T > T_C$  l'énergie libre est minimale pour  $\eta = 0$  et  $A(T) > 0$
- \*\* pour  $T < T_C$  l'énergie libre est minimale pour  $\eta \neq 0$  et  $A(T) < 0$
- \*\*\* Pour  $T = T_C$ ,  $A(T_C) = 0$ .

Où  $A(T)$  le coefficient de  $\eta^2$  représente la concavité en  $\eta = 0$  de la fonctionnelle  $F(P, T, \eta)$ , et la fonction la plus simple qui satisfait à toutes ces conditions est :

$$A(T) = \alpha (T - T_C) \quad \text{où } \alpha \text{ est une constante positive [20].}$$

Tous les coefficients des termes d'ordre supérieur sont supposés constants à proximité de la transition, seul  $A$  varie linéairement en  $(T - T_C)$  de manière à s'annuler au point critique.

La variation du paramètre d'ordre dans la phase à basses températures s'obtient à partir de la relation d'équilibre :

$$\left. \frac{\partial F(T, P, \eta)}{\partial \eta} \right|_{eq} = 0, \quad \text{III. 2-2}$$

qui donne :

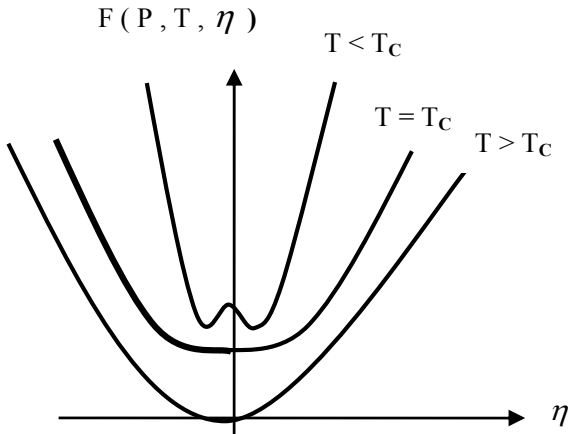
$$A\eta + B\eta^3 = 0 \quad \text{III. 2-3}$$

dont les solutions sont pour :

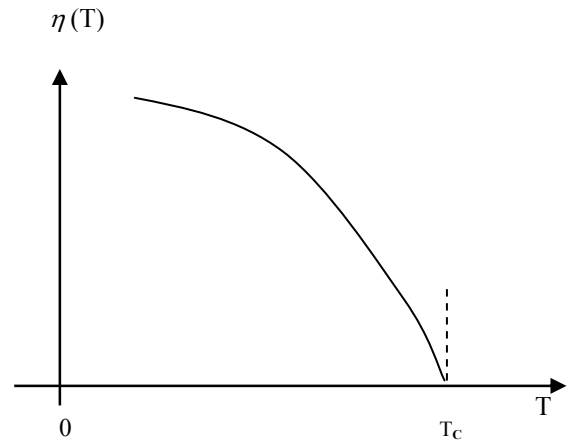
-  $T > T_C$   $\eta = 0$  (Phase à hautes températures HT).

-  $T < T_C$   $\eta_{eq}^2 = -\frac{A}{B} = \frac{\alpha}{B}(T - T_C)$ ,  $B > 0$  (Phase basse température BT). III. 2-4

On constate que le paramètre d'ordre varie comme  $\sqrt{(T_C - T)}$  figure (III - 1 b).



**Figure III - 1a :** Variation de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre pour différentes températures



**Figure III - 1b :** Variation du paramètre en fonction de la température

$$\left. \frac{\partial^2 F(T, P, \eta)}{\partial \eta^2} \right|_{eq} \geq 0. \quad \text{III. 2-5}$$

Cette inégalité est satisfaite dans les conditions suivantes :

\* pour  $T > T_C$ :  $\eta = 0$

alors : 
$$\left. \frac{\partial^2 F(T, P, \eta)}{\partial \eta^2} \right|_{eq} = A(T) = \alpha (T - T_C) > 0,$$

Donc  $\alpha$  doit être positif si  $T > T_C$ .

\* pour  $T < T_C$ , on obtient :

$$\left. \frac{\partial^2 F(T, P, \eta)}{\partial \eta^2} \right|_{eq} = A + 3B\eta^2 = -2A = 2\alpha (T_C - T) > 0$$

La chaleur latente au point de transition est définie par :

$$L = T_C \Delta S \quad \text{III. 2-6}$$

où  $\Delta S$  est la variation de l'entropie à  $T_C$ . En négligeant les puissances élevées de  $\eta$  on tire de l'expression de l'énergie libre :

$$S = - \left. \frac{\partial F(P, T, \eta)}{\partial T} \right|_P = - \left[ \left. \frac{\partial F(P, T, \eta)}{\partial T} \right|_{eq} + \left. \frac{\partial F(P, T, \eta)}{\partial \eta} \right|_{eq} \frac{\partial \eta}{\partial T} \right]$$

$$= - \left. \frac{\partial F(P, T, \eta)}{\partial T} \right|_{eq} = - \frac{\partial F_0(P, T)}{\partial T} - \alpha / 2 \eta_{eq}^2 \quad \text{III. 2-7}$$

On obtient donc  $\Delta S = 0$  pour  $T = T_C$  (absence de chaleur latente à la transition).

Le calcul de la chaleur spécifique à pression constante  $C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$  conduit à :

$$- \text{ si } T > T_C \quad C_P^0 = -T \left( \frac{\partial^2 F_0(P, T)}{\partial T^2} \right) \quad \text{III. 2-8}$$

$$- \text{ si } T < T_C \quad C_P = -T \left[ \frac{\partial^2 F_0(P, T)}{\partial T^2} + \frac{\alpha}{2} \frac{d\eta_{eq}^2}{dT} \right]$$

$$C_P = C_P^0 + \frac{\alpha^2 T}{2B}. \quad \text{III. 2-9}$$

Vu les valeurs :

$$C_P^0 \Big|_{T_C} = -T_C \left( \frac{\partial^2 F_0(P, T_C)}{\partial T^2} \right)$$

$$C_P \Big|_{T_C} = C_P^0 \Big|_{T_C} + \frac{\alpha^2 T_C}{2B}$$

à la température de transition, on conclut que  $C_P > C_P^0$  c'est-à-dire que la chaleur spécifique croît lors d'une transition de deuxième ordre de la phase *I* en phase *II* ( $I \rightarrow II$ ) figure (III-2a).

Enfin la susceptibilité isotherme  $\chi_T$  (ou susceptibilité de « haute fréquence ») relative au paramètre d'ordre est donnée par :

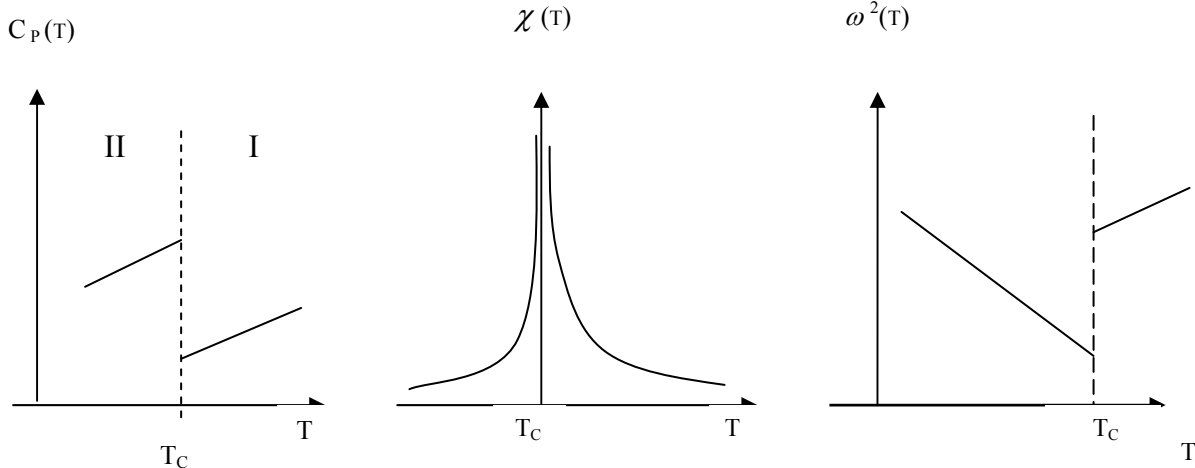
$$(\chi_T)^{-1} = \partial^2 F(P, T, \eta) / \partial \eta^2 = M \omega^2 \quad \text{III. 2-10}$$

où  $M$  est la « masse » de l'oscillateur et  $\omega^2$  sa fréquence (figure III – 2c).

$$- \text{ Si } T > T_C \quad \chi_T = \frac{1}{\alpha(T - T_C)} \quad \text{III. 2-11a}$$

$$- \text{ Si } T < T_C \quad \chi_T = \frac{1}{2\alpha(T - T_C)} \quad \text{III. 2-11b}$$

La susceptibilité diverge donc à la transition avec un exposant  $\gamma = -1$  (figure III – 2b)



**Figure III-2a :** Variation en fonction de la température de la chaleur spécifique

**Figure III-2b :** Variation en fonction de la température de la susceptibilité

**Figure III-2c :** Variation en fonction de la température du Carré de la fréquence

### III. 2. 2. Transitions de phases du premier ordre

Pour une transition de phase du premier ordre à un seul paramètre d'ordre, il existe deux développements possibles de l'énergie libre  $F(P, T, \eta)$ .

#### III. 2. 2.1 Le premier type de développement

Ce type de développement correspond au cas où la symétrie du cristal étudié est compatible avec l'existence d'un terme cubique dans le développement de l'énergie libre:

$$F(P, T, \eta) = F(P, T) + \frac{1}{2} A(T) \eta^2 + \frac{1}{3} B \eta^3 + \frac{1}{4} C \eta^4 + \dots \quad \text{III. 2-12}$$

Expression dans laquelle  $B < 0$  et  $C > 0$  sont des constantes en température

et  $A(T) = \alpha (T - T_c)$ . III. 2-13

L'état d'équilibre stable de système (on se limitera à l'ordre quatre) est défini par les deux relations :

$$\left. \frac{\partial F(P, T, \eta)}{\partial \eta} \right|_{eq} = \eta \left[ A + B \eta + C \eta^2 \right] = 0 \quad \text{III. 2-14a}$$

$$\left. \frac{\partial^2 F(T, P, \eta)}{\partial \eta^2} \right|_{eq} = \left[ A + 2 B \eta + 3 C \eta^2 \right] \geq 0 \quad \text{III. 2-14b}$$

dont les solutions sont :

– pour  $T > T_c$   $\eta = 0$ .

– pour  $T < T_c$   $\eta_{eq}(T) = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2C}$

$$= \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4\alpha(T - T_C)C}}{2C} \quad \text{III. 2-15}$$

La discussion de ces relations nous conduit à deux températures remarquables :

1)  $T = T_2$  La température au dessous de laquelle la phase à basses températures peut exister, c'est à la limite de sa stabilité

$$\left. \frac{\partial^2 F(T_2, P, \eta_{eq}(T_2))}{\partial \eta^2} \right|_{eq} = 0 \quad \text{III. 2-16}$$

qui conduit à :

$$T_2 = T_C + \frac{B^2}{4\alpha C}$$

$$\eta_{eq}(T_2) = -\frac{B}{2C}$$

2)  $T = T_1$  La température à laquelle la phase à haute température et la phase à basse température ont la même stabilité :

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{eq, \eta(T_1) \neq 0}^{BT} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{eq, \eta(T_1) = 0}^{HT} \quad \text{III. 2-17}$$

Le saut du paramètre d'ordre est alors :

$$\eta_{eq}(T_1) = -\frac{2B}{3C} \quad \text{avec } T_1 = T + \frac{2B^2}{9\alpha C}.$$

### **III. 2. 2. 2 Le deuxième type de développement**

Ce deuxième type de développement correspond au cas où la symétrie du cristal n'est pas compatible avec l'existence d'un terme cubique dans le développement de l'énergie libre, l'introduction de puissances paires du paramètre d'ordre  $\eta$  d'ordre supérieur à 4, permet alors de rendre compte d'un caractère premier ordre [21]. Une étude plus détaillée sera présentée au paragraphe § III. 3.3, lors de la transition non ferroïque de  $RbAlF_4$  où la symétrie du cristal et celle du paramètre d'ordre imposent au développement de la fonctionnelle de Landau  $F(P, T, \eta)$  des termes de puissances paires seulement.

### III. 3. Etude des propriétés élastiques du composé $RbAlF_4$ au voisinage de transitions structurales dans le cadre du modèle de Landau

#### III. 3. 1. Introduction

L'étude des propriétés élastiques d'un composé à la transition de phases, revient à déterminer l'incidence de cette transition sur ses constantes élastiques.

L'objectif de ce paragraphe est d'analyser complètement le comportement des constantes élastiques à la transition structurale de  $RbAlF_4$  et établir une base de discussion des résultats expérimentaux dans le cadre du modèle de Landau.

Comme nous l'avons écrit au chapitre (I) la transition  $D_{4h}^1 \xrightarrow{T_{C_1}} D_{4h}^5$  à  $T_{C_1} = 280^\circ C$  de  $RbAlF_4$  résulte de la rotation des octaèdres  $AlF_6$  autour de l'axe  $[001]$ , elle peut être attribuée à la condensation du mode non dégénéré  $M_3$  de bord de la première ZB (vecteur d'onde  $\vec{K}(1/2 \ 1/2 \ 0)$  de symétrie ponctuelle  $A_{2g}$ ). Les études par diffusion Raman (pour  $T < T_{C_1}$ ) et par diffusion inélastique de neutron (pour  $T > T_{C_1}$ ) montrent que la fréquence de ce mode diminue effectivement à l'approche de  $T_{C_1}$  figure (I – 6a), ce qui exprime un caractère displacif. Toutefois, les fréquences mesurées au-dessus de  $T_{C_1}$  sont toujours très inférieures à celles mesurées au-dessous de la transition.

Par ailleurs, le calcul du spectre de vibrations figure (I – 6a) montre que la branche de phonons de symétrie  $V_2$  vecteur d'onde  $\vec{K}(1/2 \ 1/2 \ \mu)$  allant du mode  $M_3(\mu = 0)$  au mode  $A_3(\mu = 1/2)$  est complètement plate dans le cadre d'un modèle à ions rigides [2]. L'expression analytique des fréquences de ces modes est la même tout au long de la ligne V décrite au tableau (I – 6b), ces modes correspondent à des rotations d'octaèdres d'un angle  $\varphi_3$  autour de l'axe  $[001]$  sont en phase au point  $M$ , en opposition de phase au point  $A$ . Cependant, seuls le mode  $M_3$  se condensant dans le composé  $RbAlF_4$  [2]. L'angle  $\varphi_3$  de rotation d'un octaèdre dans le réseau autour de l'axe quadratique  $[001]$  (Figure I -3a) est une variable d'état qui permet de bien décrire la transition et que l'on peut choisir comme paramètre d'ordre qui caractérise la première transition non ferroïque de  $RbAlF_4$  à  $T_{C_1}$ . Après la première transition  $I \xrightarrow{T_{C_1}} II_R$  le  $RbAlF_4$  subit une deuxième transition  $II_R \xrightarrow{T_{C_2}} III_R$  à  $T_{C_2} = 90^\circ C$  résulte de deux rotations de l'octaèdre  $AlF_6$  dans le réseau, une première rotation d'un angle  $\psi_1$  autour de l'axe  $[100]$  et une seconde rotation d'un

angle  $\psi_2$  autour de l'axe [010] (figure I - 3a), elles peuvent être attribuées à la condensation du mode de vibration  $X_3$  deux fois dégénéré relativement à la phase idéale  $I$  (Phase  $THT$ ) conduisant à la structure de la phase  $III_R$ , cette transition se produit à une température  $T_{C_2}$  nettement plus basse que la température  $T_{C_1}$  de la première transition  $I_R - II_R$  ( $\Delta T = 271^\circ C$ ), les angles  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont donc deux variables d'état indépendants de  $\varphi_3$ , qui permet de bien décrire la seconde transition et qu'on peut les choisir comme composantes d'un paramètre d'ordre  $\eta$  à deux dimensions ( $\psi_1 = \rho \cos \theta$  et  $\psi_2 = \rho \sin \theta$ ) qui caractérise la transition ferroélastique impropre de  $RbAlF_4$ . Cela nous permet à écrire l'énergie libre relative aux paramètres sous la forme :

$$F_1 = F_{M_3}(\varphi_3) + F_{X_3}(\psi_1, \psi_2) + F_{M_3 X_3}(\varphi_3, \psi_1, \psi_2) \quad III.3.1-1$$

Les propriétés de symétrie des paramètres d'ordres  $\varphi_3$  et  $\eta = (\psi_1, \psi_2)$  sont reportés dans le tableau (III-1).

$D_{4h}$	$E$	$C_4^1$	$C_4^3$	$C_4^2$	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$C_{2xy}$	$C_{2xy}$	$I$	$S_4^1$	$S_4^3$	$\sigma_h$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{yz}$	Symétrie
$\varphi_3$	$\varphi_3$	$\varphi_3$	$\varphi_3$	$\varphi_3$	$-\varphi_3$	$-\varphi_3$	$-\varphi_3$	$-\varphi_3$	$\varphi_3$	$\varphi_3$	$\varphi_3$	$\varphi_3$	$-\varphi_3$	$-\varphi_3$	$-\varphi_3$	$-\varphi_3$	$-\varphi_3$	
$\chi(R)$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$A_{2g}$
$[\chi(R)]_g^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$A_{1g}$
$[\chi(R)]_g^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$A_{1g}$
$\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_2$	$-\psi_1$	$\psi_1$	$-\psi_1$	$\psi_2$	$-\psi_2$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_1$	$\psi_1$	$-\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_2$	
$\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_1$	$\psi_1$	$-\psi_2$	$-\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_1$	$-\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_2$	$-\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_1$	
$(\psi_1, \psi_2)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	
$\chi(R)$	2	0	0	-2	0	0	0	0	2	0	0	-2	0	0	0	0	0	$E_g$
$[\chi(R)]_g^2$	3	-1	-1	3	1	1	1	1	3	-1	-1	3	1	1	1	1	1	$A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$
$[\chi(R)]_g^+$	5	1	1	5	1	1	1	1	5	1	1	5	1	1	1	1	1	$2A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$

Tableau III-1

Le carré symétrisé  $[\chi(R)]^2$  et ordre quatre symétrisé  $[\chi(R)]^4$

de la représentation des paramètres d'ordres  $\varphi_3$  et  $\eta(\psi_1, \psi_2)$ .

### III. 3. 2. Détermination de l'énergie libre de Landau du composé $RbAlF_4$

L'énergie libre du cristal est invariante par toutes les opérations de symétrie de la phase à hautes températures représentées dans le tableau (II – 3).

En tenant compte de la symétrie de la phase à haute températures de  $RbAlF_4$  et celles des paramètres d'ordres tableau (III-1), on obtient les termes invariants formés à partir des puissances paires symétrisés de la représentation vectorielle des paramètres d'ordre  $\varphi_3$  et  $\eta(\psi_1, \psi_2)$  et celle de la déformation. Le calcul du carré et du quatrième degré symétrisé des paramètres d'ordre  $\varphi_3$  et  $\eta(\psi_1, \psi_2)$  nous donne :

$$\begin{array}{ccccccc}
 [\Gamma^2] = & A_{1g} & \oplus & B_{1g} & \oplus & B_{2g} & \\
 & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \\
 & \varphi_3^2 & & & & & \\
 & \psi_1^2 + \psi_2^2 & & \psi_1^2 - \psi_2^2 & & \psi_1 \psi_2 & \\
 & & & & & & \text{III.3.2-1}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccc}
 [\Gamma^4] = & 2 A_{1g} & \oplus & A_{2g} & \oplus & B_{1g} & \oplus & B_{2g} \\
 & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 & \varphi_3^4 & & & & & & \\
 & \psi_1^4 + \psi_2^4 & & \psi_1 \psi_2 (\psi_1^2 - \psi_2^2) & & \psi_1^4 + \psi_2^4 & & \psi_1^2 \psi_2^2 \\
 & \psi_1^2 \psi_2^2 & & & & -\psi_1^2 \psi_2^2 & & \\
 & & & & & & & \text{III.3.2-1a}
 \end{array}$$

Ainsi que le résultat de calcul du carré symétrisé de la déformation est :

$$\begin{array}{ccccccc}
 [\Gamma^2] = & 2A_{1g} & \oplus & B_{1g} & \oplus & B_{2g} & \oplus & E_g \\
 & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 & e_1 + e_2 & & e_1 - e_2 & & e_6 & & e_4, e_5 \\
 & e_3 & & & & & & \\
 & & & & & & & \text{III.3.2-1b}
 \end{array}$$

Les termes invariants d'ordre supérieurs sont obtenus par la même méthode. Cela impose un caractère bien déterminé au développement de l'énergie libre de Landau relative aux paramètres d'ordres de chaque mode.

L'énergie libre associée au mode  $M_3$  est :

$$F_{M_3}(P, T, \varphi_3) = F_{0M_3}(P, T) + \frac{1}{2}\alpha \varphi_3^2 + \frac{1}{4}\beta \varphi_3^4 + \frac{1}{6}\gamma \varphi_3^6 + \frac{1}{8}\delta \varphi_3^8 \quad \text{III.3.2-2}$$

L'énergie libre associée au mode  $X_3^1$  est :

$$F_{X_3}(P, T, \psi_1, \psi_2) = F_{X_0}(P, T) + \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \alpha_4 I_1^4 \\ + \beta_1 I_2 + \beta_2 I_2^2 + C_{12} I_1 I_2 + C_{112} I_1^2 I_2 \quad \text{III.3.2-3}$$

$$\text{tel que : } \begin{aligned} I_1 &= \psi_1^2 + \psi_2^2 = \rho^2 \\ I_2 &= (\psi_1^2 - \psi_2^2)^2 - 4\psi_1^2 \psi_2^2 = \rho^4 \cos 4\theta \end{aligned}$$

qui conduit facilement à :

$$F_{X_3}(P, T, \psi_1, \psi_2) = F_{X_0}(P, T) + \alpha_1(\psi_1^2 + \psi_2^2) + (\alpha_2 + \beta_1)(\psi_1^4 + \psi_2^4) \\ + (2\alpha_2 - 6\beta_1)\psi_1^2 \psi_2^2 + (\alpha_3 + C_{12})(\psi_1^6 + \psi_2^6) \\ + (3\alpha_3 - 5C_{12})(\psi_1^2 \psi_2^4 + \psi_1^4 \psi_2^2) + (\alpha_4 + \beta_2 + C_{112})(\psi_1^8 + \psi_2^8) \\ + (6\alpha_4 + 38\beta_2 - 10C_{112})\psi_1^4 \psi_2^4 + (4\alpha_4 - 12\beta_2 - 4C_{112})(\psi_1^2 \psi_2^6 + \psi_1^6 \psi_2^2) \quad \text{III.3.2-3a}$$

L'énergie libre de couplage des deux modes  $M_3$  et  $X_3$  sera :

$$F_{M_3 X_3} = \mu_1 \varphi_3^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2) + \mu_2 \varphi_3^2 (\psi_1^2 - \psi_2^2) \psi_1 \psi_2 \quad \text{III.3.2-4}$$

Finalement, l'énergie libre du composé  $RbAlF_4$  relative aux paramètres d'ordres, d'après (III.3.1-1) s'écrit :

$$F_1 = F_0(P, T) + \frac{1}{2}\alpha \varphi_3^2 + \frac{1}{4}\beta \varphi_3^4 + \frac{1}{6}\gamma \varphi_3^6 + \frac{1}{8}\delta \varphi_3^8 \\ + \alpha_1(\psi_1^2 + \psi_2^2) + (\alpha_2 + \beta_1)(\psi_1^4 + \psi_2^4) \\ + (2\alpha_2 - 6\beta_1)\psi_1^2 \psi_2^2 + (\alpha_3 + C_{12})(\psi_1^6 + \psi_2^6) \\ + (3\alpha_3 - 5C_{12})(\psi_1^2 \psi_2^4 + \psi_1^4 \psi_2^2) + (\alpha_4 + \beta_2 + C_{112})(\psi_1^8 + \psi_2^8) \\ + (6\alpha_4 + 38\beta_2 - 10C_{112})\psi_1^4 \psi_2^4 + (4\alpha_4 - 12\beta_2 - 4C_{112})(\psi_1^2 \psi_2^6 + \psi_1^6 \psi_2^2) \\ + \mu_1 \varphi_3^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2) + \mu_2 \varphi_3^2 (\psi_1^2 - \psi_2^2) \psi_1 \psi_2 \quad \text{III.3.2-5}$$

Où encore après le changement des variables :

$$F_1 = F_0(P, T) + \frac{1}{2}\alpha \varphi_3^2 + \frac{1}{4}\beta \varphi_3^4 + \frac{1}{6}\gamma \varphi_3^6 \\ + \alpha_1 \rho^2 + (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \rho^4 + (\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta) \rho^6 \\ + (\alpha_4 + \beta_2 \cos^2 4\theta + C_{112} \cos 4\theta) \rho^8 + \mu_1 \varphi_3^2 \rho^2 + \mu_2 \varphi_3^2 \rho^4 \sin 4\theta \quad \text{III.3.2-5a}$$

Les équations d'équilibre thermodynamique :

$$\left. \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_3} \right|_{eq} = 0, \quad \left. \frac{\partial F_1}{\partial \rho} \right|_{eq} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \right|_{eq} = 0 \quad \text{III.3.2-6}$$

conduisent aux solutions possibles suivantes :

$$1) \quad \varphi_3 = 0 \quad \text{et} \quad \rho = 0 \quad \text{c'est la phase idéale I} \quad \text{III.3.2-6a}$$

$$2) \quad \varphi_3 \neq 0 \quad \text{et} \quad \rho = 0 \quad \text{c'est la phase II}_R \quad \text{III.3.2-6b}$$

$$3) \quad \varphi_3 \neq 0 \quad \text{et} \quad \rho \neq 0 \quad \text{c'est la phase III}_R \quad \text{III.3.2-6c}$$

ce qui montre qu' au cours de la descente en température notre composé passe par deux transitions, la première transition de la phase idéale I vers la phase II<sub>R</sub> à une température  $T_{C1}$ , et la seconde transition de la phase II<sub>R</sub> vers la phase III<sub>R</sub> à une température  $T_{C2}$ , ce qui était démontré expérimentalement.

### III. 3. 3. Transition non ferroïque de $RbAlF_4$ (P4/mmm – P4/mbm)

En abaissant la température, le composé  $RbAlF_4$  passe par sa première transition

$$\text{phase I} \xrightarrow{T_{C1}} \text{phase II}_R \text{ à la température } T_{C1}.$$

#### III. 3. 3.1 Energie libre de Landau de la transition $I \xrightarrow{T_{C1}} II_R$

D'après les relations (III.3.2-5), (III.3.2-6a) et (III.3.2-6b), l'énergie libre de Landau de la première transition  $I \xrightarrow{T_{C1}} II_R$ , limité à l'ordre six s'écrit :

$$F_1 = F_{M_3}(\varphi_3) = F_0(P,T) + \frac{1}{2}\alpha \varphi_3^2 + \frac{1}{4}\beta \varphi_3^4 + \frac{1}{6}\gamma \varphi_3^6 \quad \text{III.3.3-1}$$

pour laquelle  $\alpha = a(T - T_C)$  où  $a > 0$ , ( $T_C$  est la température de Curie du matériau), et les coefficients  $\beta$ ,  $\gamma$  ont une dépendance normale en température. Cependant, on aura une famille de courbes de l'énergie libre du cristal à différentes températures figure (III-4).

A toutes températures, les états stables ou métastables du cristal sont définis par les relations d'équilibre et de stabilité suivantes :

$$\left. \frac{\partial F_1(P,T,\varphi_3)}{\partial \varphi_3} \right|_{eq} = \varphi_3 \left[ \alpha + \beta \varphi_3^2 + \gamma \varphi_3^4 \right] = 0 \quad \text{III.3.3-2}$$

$$\left. \frac{\partial^2 F_1(T,P,\varphi_3)}{\partial \varphi_3^2} \right|_{eq} = \left[ \alpha + 3\beta \varphi_3^2 + 5\gamma \varphi_3^4 \right] \geq 0 \quad \text{III.3.3-2a}$$

Dont les solutions sont :

$$\text{- pour } T > T_C \quad \varphi_3 = 0 \quad \text{III.3.3-2b}$$

- pour  $T < T_C$  
$$\varphi_3^{2_{eq}}(T) = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma}.$$

III.3.3-2c

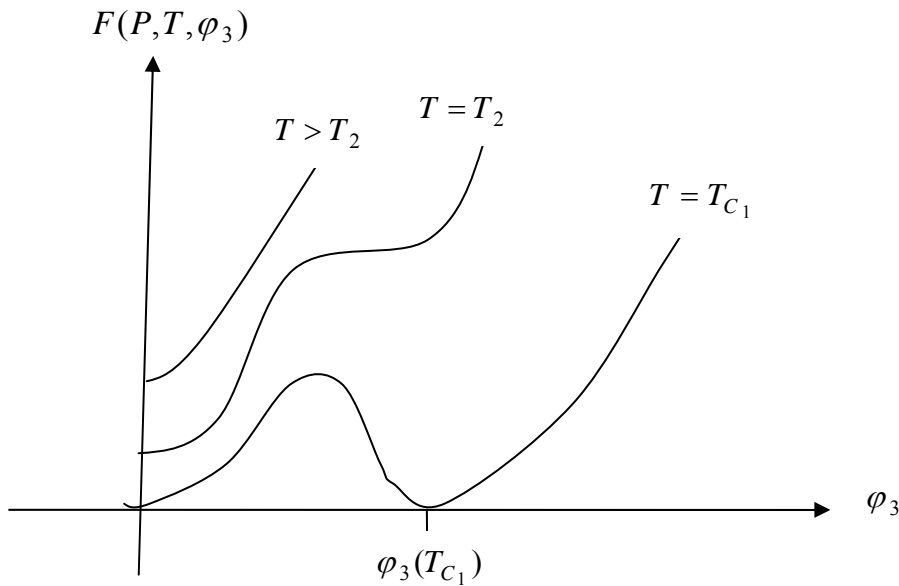


Figure III – 3 : Variation de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre pour différentes températures

Au cours de la diminution de la température et tenant compte des différentes courbes de l'énergie libre  $F_1(P, T, \varphi_3)$  figure (III-3), on rencontre deux températures remarquables :

1) la température  $T = T_2$  pour laquelle la courbe correspondante possède un point d'inflexion remplit la condition :

$$\left. \frac{\partial^2 F_1(T, P, \varphi_3)}{\partial \varphi_3^2} \right|_{T = T_2} = 0$$

Qui conduit à : 
$$T_2 = T_C + \frac{\beta^2}{4a\gamma}$$
 III.3.3-3

Donc, à cette température il débute l'instabilité de l'équilibre thermodynamique de la phase haute température  $HT$  du cristal (début d'existence de la phase basse température).

2) La température  $T = T_{C_1}$  où la courbe correspondante montre que la phase à haute température (HT) d'énergie  $F_1(P, T, \varphi_3 = 0)$  et la phase à basse température (BT) d'énergie  $F(P, T, \varphi_3)$  ont une stabilité égale qui est traduit par :

$$\left. \frac{\partial^2 F_1}{\partial \varphi_3^2} \right|_{(BT), \varphi_3(T_{C_1}) \neq 0, T=T_{C_1}} = \left. \frac{\partial^2 F_1}{\partial \varphi_3^2} \right|_{(HT), \varphi_3=0, T=T_{C_1}}$$

et une énergie égale traduite par :

$$\Delta F = F_1(P, T, \varphi_3) \Big|_{T=T_{C_1}} - F_1(P, T, \varphi_3=0) \Big|_{T=T_{C_1}} = 0$$

ce qui conduit à :

$$T_{C_1} = T_C + \frac{3\beta^2}{16a\gamma} \quad \text{III.3.3-4}$$

donc, le saut du paramètre d'ordre à l'équilibre est :

$$\varphi_{3eq}^2(T_{C_1}) = -3\beta/4\gamma \quad \text{III.3.3-5}$$

On regroupe les principaux résultats sur la figure (III-4).

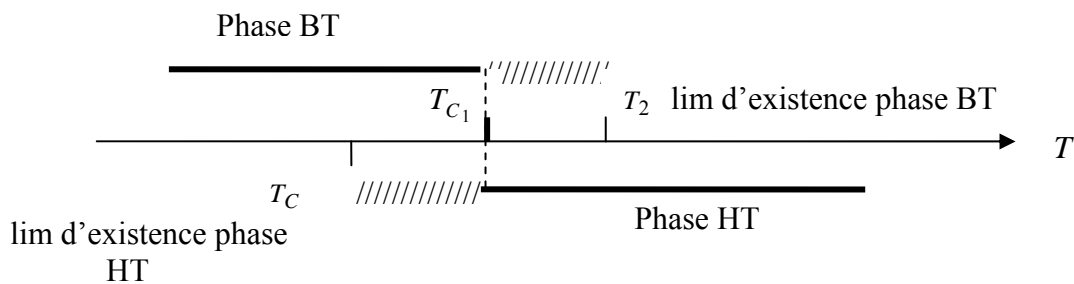


Figure III – 4 : Principaux résultats de la transition

A la température  $T_{C_1}$  la stabilité de l'équilibre thermodynamique du système est donnée par l'équation :

$$\left. \frac{\partial^2 F_1}{\partial \varphi_3^2} \right|_{T=T_{C_1}} = \alpha > 0,$$

donc le système a trouvé de nouveau son équilibre stable et la température  $T_{C_1}$  est nécessairement une température de transition de phase et que le système passe de phase  $I_R$  en phase  $II_R$ , c'est la transition non ferroïque de  $RbAlF_4$ . Les caractéristiques de cette transition sont les suivantes :

– coexistence des deux phases figure (III-4) dans l'intervalle :

$$\Delta T = T_2 - T_C = \frac{\beta^2}{4a\gamma} \quad \text{III.3.3-6}$$

les deux phases sont alternativement métastables au voisinage de  $T_{C_1}$ , aussi bien pour les valeurs supérieures qu'inférieures à  $T_{C_1}$ .

– discontinuité du paramètre d'ordre, qui a subi à la transition un saut de :

$$\Delta \varphi_{3_{eq}}^2(T_{C_1}) = -3\beta/4\gamma.$$

– existence d'une chaleur latente à la transition qui vaut :

$$L = \frac{3a\beta T_{C_1}}{8\gamma} \quad \text{III.3.3-7}$$

– comportement spécifique de la susceptibilité (associée au paramètre d'ordre  $\varphi_3$ ) définie par l'expression :

$$(\chi_T)^{-1} = \partial^2 F_1(P, T, \varphi_3) / \partial \varphi_3^2 = M \omega^2 \quad (M \text{ masse de oscillateur})$$

$$\text{– si } T > T_2 \quad \varphi_3 = 0 \quad \chi = 1/\alpha = 1/a(T - T_C) \quad \text{III.3.3-8a}$$

$$\text{– si } T = T_{C_1} \quad \chi = 16\gamma / 3\beta^2 \quad \text{III.3.3-8b}$$

$$\text{– si } T < T_{C_1} \quad \varphi_3 \neq 0 \quad \chi = \left[ \alpha + 3\beta\varphi_3^2 + 5\gamma\varphi_3^4 \right]^{-1} \quad \text{III.3.3-8c}$$

Tous ces caractères sont les caractéristiques d'une transition du premier ordre. Donc la transition  $I \xrightarrow{T_{C_1}} II_R$  de  $RbAlF_4$  à  $T_{C_1}$  est vraiment une transition du premier ordre.

### **III. 3. 3. 2** Domaine de stabilité des deux phases $I_R$ et $II_R$ de $RbAlF_4$

On définit la ligne de transitions du premier ordre par [19] :

$$\begin{cases} F(P, T, \eta) = F(P, T, 0) \\ \frac{\partial F}{\partial \eta} = 0 \end{cases} \quad \text{qui conduit à}$$

$$F_0(P, T) + \frac{1}{2}\alpha\varphi_3^2 + \frac{1}{4}\beta\varphi_3^4 + \frac{1}{6}\gamma\varphi_3^6 = F_0(P, T)$$

$$\varphi_3 \left[ \alpha + \beta\varphi_3^2 + \gamma\varphi_3^4 \right] = 0$$

dont la solution :

$$\alpha = -\frac{1}{4}\beta\varphi_3^2$$

Au voisinage de la ligne de transitions  $\varphi_3^2 = \varphi_{3eq}^2$ , la valeur du paramètre d'ordre à l'équilibre (III.3.3-5), donc :

$$\alpha = \frac{1}{16\gamma} \beta^2 \quad \text{III.3.3-8d}$$

En tenant compte de la condition de stabilité des phases (III.3.3-2b) on obtient :

pour  $T > T_{C1}$        $\varphi_3 = 0$     c'est la phase  $I_R$  de  $RbAlF_4$  stable si  $\alpha > 0$ .

pour  $T < T_{C1}$        $\varphi_3 \neq 0$     c'est la phase  $II_R$  de  $RbAlF_4$  stable si :

$$\alpha + 3\beta\varphi_{3eq}^2 + 5\gamma\varphi_{3eq}^4 \geq 0 \quad \text{avec } \alpha = a(T - T_{C1}) \quad \text{III.3.3-8e}$$

Selon ces conditions, plusieurs transitions sont alors à envisager suivant les valeurs relatives de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , comme la transition  $I \xrightarrow{T_{C1}} II_R$  est du premier ordre la condition

$$\left. \frac{\partial^4 F}{\partial \varphi_3^4} \right|_{\varphi_3 = 0} < 0 \quad [19] \quad \text{est satisfaite on doit avoir alors } \beta < 0.$$

on représente sur la figure (III-5) et dans le plan  $(\beta, \alpha)$  les lignes de la transition séparant les domaines de stabilité des deux phases  $I_R$  et  $II_R$  du composé  $RbAlF_4$ .

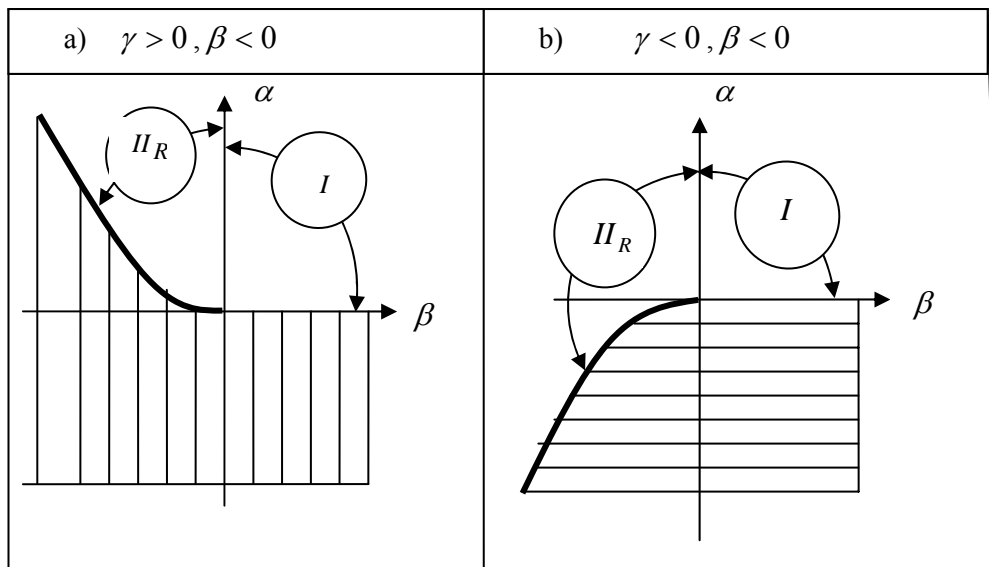


Figure III – 5 : Lignes des transitions et domaine des phases

### III. 3.3. 3. L'étude des propriétés élastiques de $RbAlF_4$ à la première transition

Pour déterminer les coefficients élastiques du composé étudié ( $RbAlF_4$ ) il faut qu'on tient compte de l'énergie élastique  $F_e$  du composé (II.B.3-10) :

$$F_e = \frac{1}{2} C_{11}^Q (e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} C_{33}^Q e_3^2 + \frac{1}{2} C_{44}^Q (e_4^2 + e_5^2) \\ + \frac{1}{2} C_{66}^Q e_6^2 + C_{12}^Q e_1 e_2 + C_{13}^Q (e_1 e_3 + e_2 e_3)$$

et de l'énergie de couplage  $F_c$ , entre les déformations et le paramètre d'ordre  $\varphi_3$ , déterminée à partir de (III.3.2-1) et de (III.3.2-1b) par:

$$F_c = M (e_1 + e_2) \varphi_3^2 + N e_3 \varphi_3^2$$

L'expression de l'énergie totale du cristal s'écrit alors :

$$F_T = F_{M_3} + F_e + F_c$$

qui donne:

$$F = F_T - F_0$$

$$F = \frac{1}{2} \alpha \varphi_3^2 + \frac{1}{4} \beta \varphi_3^4 + \frac{1}{6} \gamma \varphi_3^6 + \frac{1}{2} C_{11}^Q (e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} C_{33}^Q e_3^2 + \frac{1}{2} C_{44}^Q (e_4^2 + e_5^2) \quad \text{III.3.3-9} \\ + \frac{1}{2} C_{66}^Q e_6^2 + C_{12}^Q e_1 e_2 + C_{13}^Q (e_1 e_3 + e_2 e_3) + M (e_1 + e_2) \varphi_3^2 + N e_3 \varphi_3^2$$

Les  $C_{ij}^Q$  désignent les constantes élastiques dans la phase prototype  $I_R$  (absence de transitions), M et N mesurent la force de couplage entre les déformations et le paramètre d'ordre. L'application des relations d'équilibre du système défini par:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \eta} \right|_{eq} = 0 ; \quad \left. \frac{\partial F}{\partial e_i} \right|_{eq} = 0 \quad \text{III.3.3-10}$$

Conduisent au système d'équations suivant :

$$\varphi_3 [\alpha + \beta \varphi_3^2 + \gamma \varphi_3^4 + 2M(e_1 + e_2) + 2N e_3] = 0 \quad \text{III.3.3-10a}$$

$$C_{11}^Q e_1 + C_{12}^Q e_2 + C_{13}^Q e_3 + M \varphi_3^2 = 0 \quad \text{III.3.3-10b}$$

$$C_{12}^Q e_1 + C_{11}^Q e_2 + C_{13}^Q e_3 + M \varphi_3^2 = 0 \quad \text{III.3.3-10c}$$

$$C_{13}^Q e_1 + C_{13}^Q e_2 + C_{33}^Q e_3 + N \varphi_3^2 = 0 \quad \text{III.3.3-10d}$$

$$C_{44}^Q e_4 = 0 \quad \text{III.3.3-10e}$$

$$C_{44}^Q e_5 = 0 \quad \text{III.3.3-10f}$$

$$C_{66}^Q e_6 = 0 \quad \text{III.3.3-10g}$$

dont les solutions sont :

1° / Pour  $T > T_{C_1}$  :  $\varphi_3 = 0$  la phase  $I_R$  (Phase HT du  $RbAlF_4$ ) avec  $e_i = 0$

de fréquence (ou susceptibilité  $\chi_T$ ) obtenue par :

$$(\chi_T)^{-1} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_3^2} \right|_{\varphi_3 = 0, e_i = 0} = M\omega^2 = \alpha = a(T - T_{C_1}) \quad \text{donc :}$$

$$\omega^2 = a(T - T_{C_1}) \quad \text{pour } T > T_{C_1} \quad \text{III.3.3-11}$$

2° / Pour  $T < T_{C_1}$   $\varphi_3 \neq 0$  la phase  $II_R$  (phase BT du  $RbAlF_4$ ) avec  $e_i \neq 0$ , de fréquence (ou susceptibilité  $\chi_T$ ) :

$$\begin{aligned} \omega^2 = (\chi^e)^{-1} &= \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_3^2} = \alpha + 3\beta \varphi_3^2 + 5\gamma \varphi_3^4 \\ &= 2\beta \varphi_3^2 + 4\gamma \varphi_3^4 \end{aligned} \quad \text{III.3.3-11a}$$

et de déformations spontanées, solutions des équations (III -3-3-10b, c, d, e, f, g) :

$$e_1^S = K \varphi_3^2, \quad e_2^S = K \varphi_3^2, \quad e_3^S = H \varphi_3^2 \quad \text{III.3.3-12}$$

$$\text{Avec : } K = \frac{NC_{13}^Q - MC_{33}^Q}{C_{33}^Q(C_{11}^Q + C_{12}^Q) - 2(C_{13}^Q)^2}, \quad H = \frac{2MC_{13}^Q - N(C_{11}^Q + C_{12}^Q)}{C_{33}^Q(C_{11}^Q + C_{12}^Q) - 2(C_{13}^Q)^2}. \quad \text{III .3.3-13}$$

L'introduction (III.3.3-12) dans (III.3.3-10a) conduit à :

$$a(T - T_{C_1}) + (\beta + 8MK + 4NH) \varphi_3^2 + \gamma \varphi_3^4 = 0. \quad \text{III.3.3-14}$$

dont la seule racine :

$$\varphi_3^2 = \frac{-J + \sqrt{J^2 + 4\gamma a(T_{C_1} - T)}}{2\gamma} \quad \text{avec } J = (\beta + 8MK + 4NH) .$$

L'établissement de la grandeur spontanée  $\varphi_3^S$  au voisinage du point de transition  $T_{C_1}$ , où

$(T \rightarrow T_{C_1}) \Rightarrow J^2 \gg 4\gamma a(T_{C_1} - T)$  conduit à l'expression du paramètre d'ordre dans la phase à

basse température:

$$\varphi_3^S \approx \sqrt{b(T_{C_1} - T) - h(T_{C_1} - T)^2 + c} \quad \text{III.3.3-15}$$

Quand aux fréquences des modes mous de cette phase sont données par :

$$\omega^2 = 2J\varphi_3^S{}^2 + 4\gamma \varphi_3^S{}^4 = 2\varphi_3^S{}^2(J + 2\gamma \varphi_3^S{}^2) . \quad \text{III.3.3-16}$$

qui prend la forme :

$$\omega^2 = A(T_{C_1} - T)[1 - B(T_{C_1} - T)] \quad \text{où } A = 2J \text{ et } B = \frac{2\gamma}{J} \quad \text{III.3.3-17}$$

### 3. 3. 3. a. Evolution en température du paramètre d'ordre $\varphi_3$

En tenant compte des résultats expérimentaux disponibles [6] on aboutit par affinement de la relation (III.3.9-15) aux valeurs suivantes :

$$b = 23.34 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}, \quad h = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2}, \quad c = 2.2 \text{ deg}^2$$

qui nous permet de tracer sur la figure (III – 6), l'évolution en température du paramètre d'ordre  $\varphi_3$ , cette courbe montre clairement que la variation de  $\varphi_3$  en phase III ne dépasse pas 5.3 %.

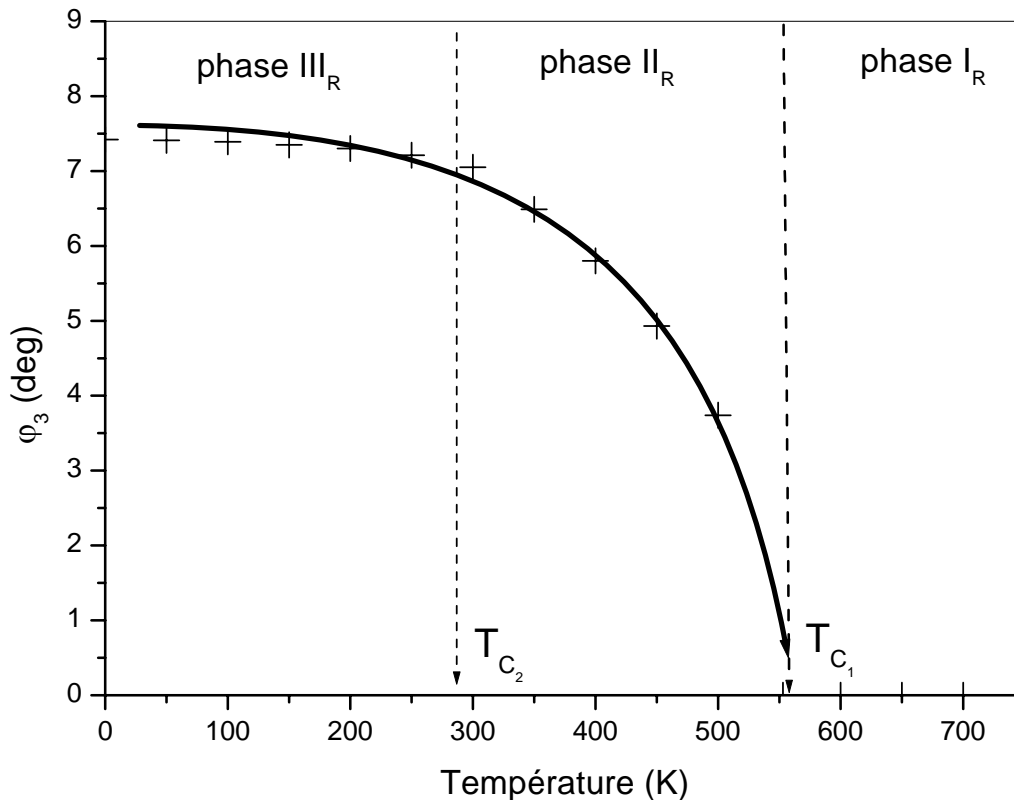


Figure III – 6 : Evolution en température du paramètre d'ordre  $\varphi_3$ . Les croix représentent les valeurs expérimentaux [6] et la courbe en trait plein représentent les valeurs calculées.

### 3. 3. 3. b. Evolution en température du carré de la fréquence

L'étude de l'évolution de la fréquence du mode  $M_3$  de  $RbAlF_4$  en fonction de la température nécessite un ajustement des deux expressions :

$$\omega^2 = a(T - T_{C_1}) \quad \text{pour } T > T_{C_1}$$

$$\omega^2 = A(T_{C_1} - T)[1 - B(T_{C_1} - T)] \quad \text{pour } T < T_{C_1}$$

L'affinement par moindres carrés entre 250K et 550K, à l'aide des résultats expérimentaux obtenus par un spectromètre DILOR Z 24 [8], conduit aux valeurs des constantes qui nous permet de tracer sur la figure (III - 7) la courbe donnant la variation de  $\omega^2$  en fonction de la température :

$$a = 6.58 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$A = 43.62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1} \Rightarrow \begin{cases} \gamma = 6.43 \cdot 10^{-12} \\ J = 21.81 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1} \end{cases} \quad \text{III.3.3-27}$$

$$B = 0.59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad T_{C_1} = 555.8 \text{ K}$$

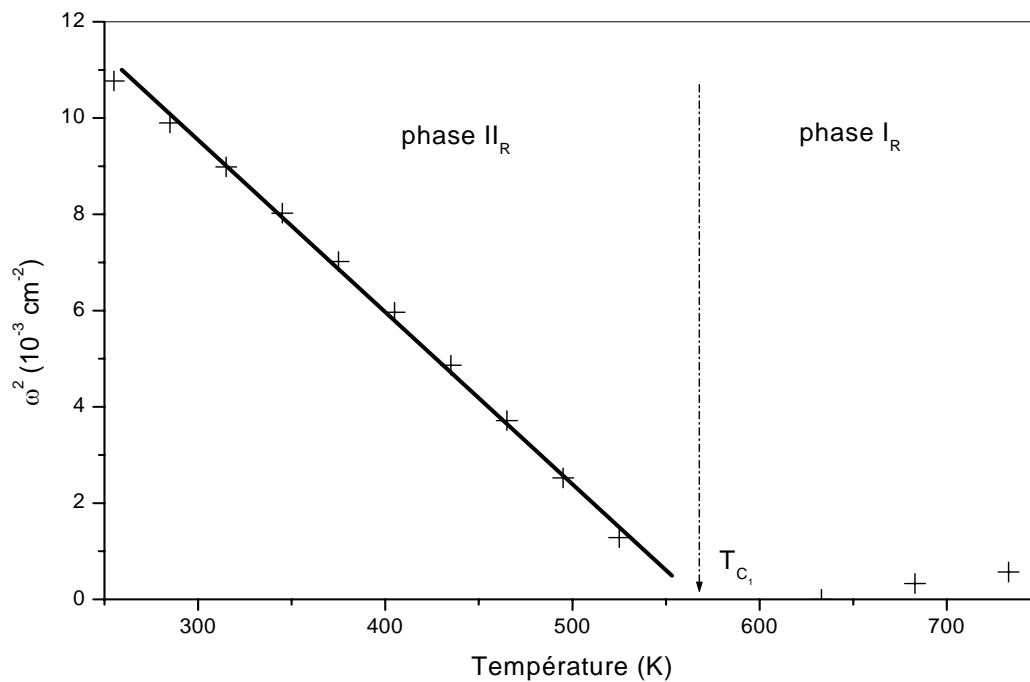


Figure III – 7 : La variation de  $\omega^2$  en fonction de la température. Les croix présentent les valeurs expérimentaux [8] et la courbe en trait plein représentent les valeurs calculées.

### **3. 3. 3. c. Evolution des constantes élastiques en fonction de la température**

L'expression générale donnant les coefficients élastiques dans le cas d'une énergie libre à plusieurs paramètres d'ordre  $F(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N)$  est [23,24] :

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial e_i \partial e_j} - \sum_{k,l} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_k \partial \eta_l} \chi_{kl}^e \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \quad \text{où} \quad (\chi_{kl}^e)^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_k \partial \eta_l} \quad \text{III.3.3-18}$$

Pour une fonctionnelle à un seul paramètre d'ordre cette expression devient :

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial e_i \partial e_j} - \frac{\partial^2 F}{\partial \eta \partial e_i} \chi^e \frac{\partial^2 F}{\partial \eta \partial e_j} \quad \text{III.3.3-18a}$$

On déduit pour notre énergie totale du cristal (III .3.3-9) les grandeurs suivantes :

- Coefficients élastiques de la phase quadratique  $I_R$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial e_i \partial e_j} = C_{ij}^Q$$

- susceptibilité à déformation constante

$$\begin{aligned} (\chi^e)^{-1} &= \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_3^2} = \alpha + 3\beta \varphi_3^2 + 5\gamma \varphi_3^4 \\ &= 2\beta \varphi_3^2 + 4\gamma \varphi_3^4 \end{aligned}$$

donc les composantes du tenseur de rigidité de  $RbAlF_4$  se déterminent par :

$$C_{ij} = C_{ij}^Q - \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_3 \partial e_i} \frac{1}{2\varphi_3^{S-2}(\beta + 2\gamma \varphi_3^{S-2})} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi_3 \partial e_j} \quad \text{III.3.3-19}$$

Le calcul des composantes conduit aux résultats reportés dans le tableau (III -2)

Grandeurs	Phase I	Phase $II_R$
$e_1 = e_2$	$e_1^Q = e_2^Q$	$K\varphi_3^{S-2}$
$e_3$	$e_3^Q$	$E\varphi_3^{S-2}$
$C_{ij}, i, j = 1, 2.$	$C_{ij}^Q, i, j = 1, 2.$	$C_{ij}^Q - \frac{2M^2}{\beta + 2\gamma \varphi_3^{S-2}}$
$C_{33}$	$C_{33}^Q$	$C_{33}^Q - \frac{2N^2}{\beta + 2\gamma \varphi_3^{S-2}}$
$C_{13}$	$C_{13}^Q$	$C_{13}^Q - \frac{2M N}{\beta + 2\gamma \varphi_3^{S-2}}$
$C_{44}$	$C_{44}^Q$	$C_{44}^Q$
$C_{66}$	$C_{66}^Q$	$C_{66}^Q$

Tableau III -2 : Les déformations et les constantes élastiques calculées

Les résultats d'étude expérimentale des constantes élastiques de  $RbAlF_4$  [8] ont montrés que la composante  $C_{11}$  est affectée par la transition à  $T_{C_1}$ , mais la composante  $C_{33}$  n'est pas affectée par cette transition, en conséquence, le coefficient de couplage N est négligeable et on peut le justifier en faisant appel au mécanisme microscopique responsable de la transition. Vu que les valeurs mesurées de  $C_{11}^Q$  et  $C_{33}^Q$  sont de toute évidence très supérieures aux valeurs mesurées de  $C_{12}^Q$  et  $C_{13}^Q$  (inférieures à 3GPa) [21], ce qui nous permet de déterminer des expressions approchées aux grandeurs calculées.

On doit donc avoir :

$$K = \frac{N C_{13}^Q - M C_{33}^Q}{C_{33}^Q (C_{11}^Q + C_{12}^Q) - 2(C_{13}^Q)^2} \approx -\frac{M}{C_{11}^Q} \quad \text{III.3.3-20}$$

$$H = \frac{2M C_{13}^Q - N(C_{11}^Q + C_{12}^Q)}{C_{33}^Q (C_{11}^Q + C_{12}^Q) - 2(C_{13}^Q)^2} \approx -\frac{N}{C_{33}^Q} = 0$$

$$J = \left( \beta - \frac{8M^2}{C_{11}^Q} \right) \quad \text{III.3.3-21}$$

D'où

$$e_1^S = e_2^S \approx -\frac{M}{C_{11}^Q} \varphi_3^2 \quad (a)$$

$$e_3^S \approx -\frac{N}{C_{33}^Q} \varphi_3^2 \quad (b)$$

III.3.3-22

Il est clair que le couplage entre la déformation ( $e_1, e_2, e_3$ ) et le paramètre d'ordre est direct et simple où M et N reflètent l'importance de ce couplage.

Rappelons que le  $RbAlF_4$  est formé d'octaèdres très rigides et la transition considérée provient de la rotation de ces octaèdres autour de l'axe quadratique [001] [2], on montre sur la figure (III - 8) une rotation d'un octaèdre  $AlF_6$  dans le plan (001) autour de l'axe quadratique [001] qui nous permet d'établir aisément la relation entre la rotation d'octaèdre  $\varphi_3$  et la contraction  $\mu$  pour une maille cristalline de  $RbAlF_4$  tel que

$$\frac{\mu}{2} = \frac{a_0}{2} (1 - \cos \varphi_3)$$

ce qui conduit à :

$$\mu = a_0 \frac{\varphi_3^2}{2} \quad \text{pour les } \varphi_3 \text{ très faibles.}$$

d'où la déformation :

$$e = \frac{\mu}{a_0} = \frac{\varphi_3^2}{2}$$

III.3.3-23

c'est une expression qui permet de relier la déformation macroscopique  $e$  au carré du paramètre d'ordre  $\varphi_3^2$ .

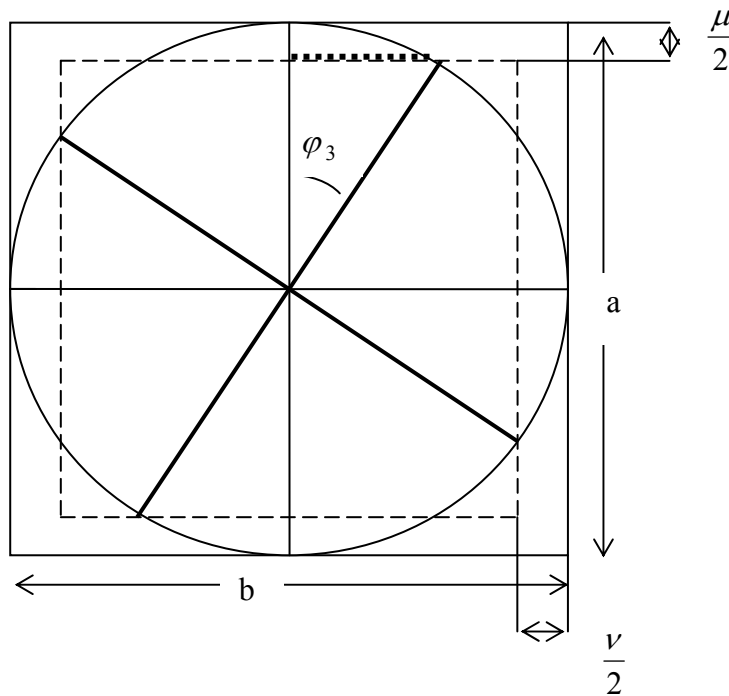


Figure III – 8 : Mise en évidence du rôle de la rotation d'un octaèdre  $AIF_4$  sur la déformation spontanée

$$e_1 = \frac{\mu}{a} = e_2 = \frac{\nu}{b} = e \quad (a = b = a_0 \text{ pour } RbAIF_4)$$

Par ailleurs, cette rotation (paramètre d'ordre) n'est pas susceptible d'induire d'autres déformations, car la déformation  $e_3$ , par exemple, nécessiterait deux rotations : une autour de l'axe  $[100]$  et l'autre autour de l'axe  $[010]$ , ce qui justifie le fait que le coefficient de couplage  $N$  soit nul. Par suite, nous omettrons tous les termes relatifs à des couplages avec  $e_3, e_4, e_5, e_6$ . On conclut de tout cela que la composante  $C_{11}$  du tenseur de rigidité et la fréquence du mode mou  $\omega^2$  de  $RbAIF_4$ , sont les deux seuls grandeurs variées au-dessous de  $T_{C1}$  température de la première transition.

Nous avons indiqué dans le chapitre I que le composé  $RbAIF_4$  se dégrade rapidement au-delà de 700 K donc, l'impossibilité de déterminer expérimentalement les constantes élastiques de la phase

quadratique. Toutefois, on peut tenter d'estimer l'ordre de la variation en température de  $C_{11}^Q$ . Les résultats des études expérimentaux de la pérovskite  $KZnF_3$  montrent que la constantes élastiques  $C_{11}$  de  $KZnF_3$  est très voisine de celle de notre composé  $RbAlF_4$ , la variation au voisinage de la température ambiante est [25] :

$$\left. \frac{\Delta C_{11}}{\Delta T} \right|_{KZnF_3} = -0.005 \text{ GPa.K}^{-1}.$$

D'autre part, la faible variation de  $C_{33}$  de  $RbAlF_4$  nous donne [8] :

$$\left. \frac{\Delta C_{33}}{\Delta T} \right|_{RbAlF_4} = -0.002 \text{ GPa.K}^{-1}$$

On arrive à :

$$\left. \frac{\Delta C_{11}^Q}{\Delta T} \right|_{RbAlF_4} = \frac{C_{11}^Q}{C_{33}} \frac{\Delta C_{33}}{\Delta T} \text{ Soit } \left. \frac{\Delta C_{11}^Q}{\Delta T} \right|_{RbAlF_4} = 0.003 \text{ GPa.K}^{-1}. \text{ C'est le même ordre de}$$

grandeur que dans le  $KZnF_3$ , donc, il paraît raisonnable de négliger la variation en température de  $C_{11}^Q$  et le considérer constant. Dans l'hypothèse où le coefficient élastique  $C_{11}^Q$  de la phase quadratique (la phase I), ne dépend pas de la température, l'expression (3-3-12) de la constante élastique  $C_{11}$  après avoir remplacé  $\varphi_3^2$  par sa valeur donnée par (3-3-17 c) devient :

$$C_{11} = C_{11}^Q - \frac{2M^2}{\beta + 2\gamma R(T_{C_1} - T)} \quad \text{III.3.3-28}$$

Le développement en série de Taylor de l'expression de la constante élastique  $C_{11}$  au voisinage du point de transition  $T_{C_1}$  s'écrit alors sous la forme

$$C_{11} = C_{11}^Q - G [1 - P (T_{C_1} - T) + V (T_{C_1} - T)^2]. \quad \text{III.3.3-29 tel que :}$$

$$G = \frac{2M^2}{\beta} \quad P = \frac{2\gamma R}{\beta} \quad V = \left(\frac{2\gamma R}{\beta}\right)^2$$

D'après les résultats expérimentaux disponibles [8], nous pouvons estimer la valeur du coefficient élastique  $C_{11}^Q$  à 130.5GPa.

L'étude de la variation du coefficient élastique  $C_{11}$  en fonction de la température nécessite un affinement par moindres carrés de la relation (III-3-3-29), qui conduit aux valeurs des constantes regroupées dans le tableau III-3.

$T_{C_1}$ (K)	G (GPa)	P ( $10^{-3} K^{-1}$ )	V ( $10^{-6} K^{-2}$ )
555.8	32.7	4.14	4.6

Tableau III-3 : Valeurs des coefficients calculées par moindres carrés

Le graphe sur la figure (III -9) montre l'évolution de  $C_{11}$  en fonction de la température.

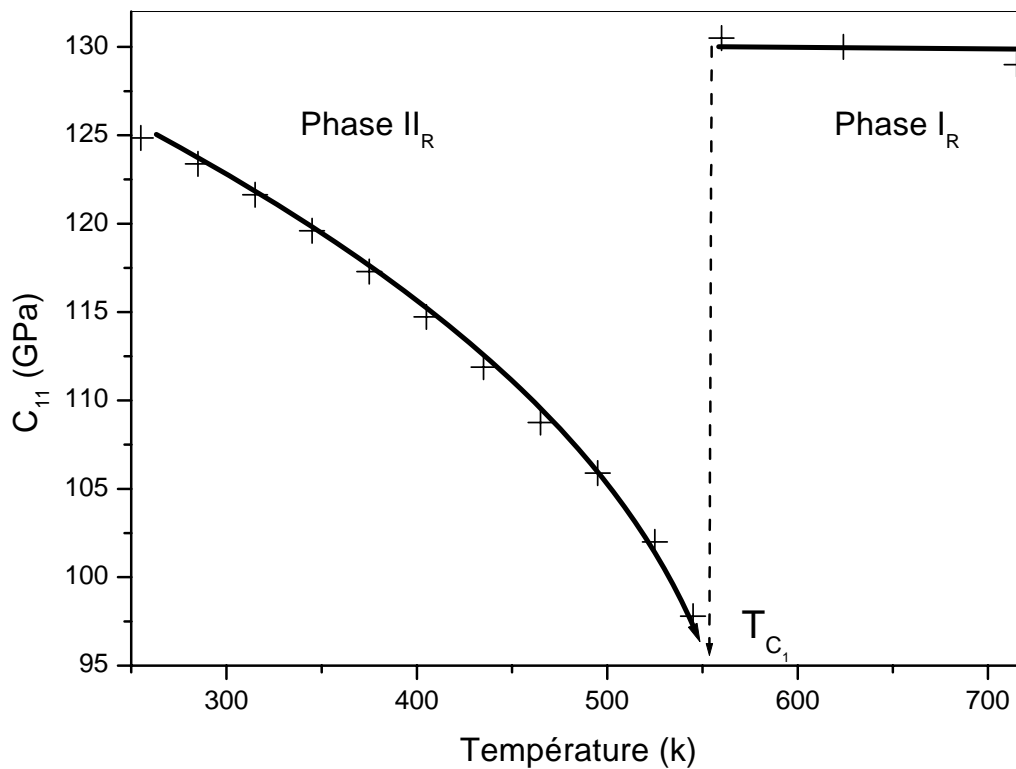


Figure III – 9 : Variation en fonction de la température de la constante élastique  $C_{11}$ .

Les croix représentent les résultats expérimentaux [8] et la courbe en trait plein les valeurs calculées dans le cadre de la théorie de Landau

### III. 3. 4 Transition ferroélastique impropre de $RbAlF_4$

#### III. 3. 4.1 Energie libre de Landau de la transition $II_R \xrightarrow{T_{C_2}} III_R$

Rappelons que la transition  $II_R - III_R$  se produit à une température nettement plus basse que la première transition  $I_R - II_R$  ( $\Delta T = 271^\circ C$ ) et que le paramètre d'ordre  $\varphi_3$  varie peu (figure III-6), alors on peut considérer  $\varphi_3$  comme paramètre d'ordre secondaire et l'assimiler à sa valeur moyenne  $\langle \varphi_3 \rangle$  et que l'énergie libre  $F_{M_3}(\varphi_3)$  relative à  $\varphi_3$  reste invariante en phase  $III_R$ ,

l'énergie libre de la transition  $II_R \xrightarrow{T_{C_2}} III_R$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 F_1 = F_0 + F_{M_3}(\langle \varphi_3 \rangle) + \alpha_1(\psi_1^2 + \psi_2^2) + (\alpha_2 + \beta_1)(\psi_1^4 + \psi_2^4) \\
 + (2\alpha_2 - 6\beta_1)\psi_1^2\psi_2^2 + (\alpha_3 + C_{12})(\psi_1^6 + \psi_2^6) \\
 + (3\alpha_3 - 5C_{12})(\psi_1^2\psi_2^4 + \psi_1^4\psi_2^2) + (\alpha_4 + \beta_2 + C_{112})(\psi_1^8 + \psi_2^8) \\
 + (6\alpha_4 + 38\beta_2 - 10C_{112})\psi_1^4\psi_2^4 + (4\alpha_4 - 12\beta_2 - 4C_{112})(\psi_1^2\psi_2^6 + \psi_1^6\psi_2^2) \\
 + \mu_1 \langle \varphi_3 \rangle^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2) + \mu_2 \langle \varphi_3 \rangle (\psi_1^2 - \psi_2^2)\psi_1\psi_2
 \end{aligned} \tag{III.3.4-1}$$

Ou  $F_1 = F_0(P, T) + F_{M_3}(\langle \varphi_3 \rangle)$

$$\begin{aligned}
 + (\alpha_1 + \mu_1 \langle \varphi_3 \rangle^2)\rho^2 + (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta + \mu_2 \langle \varphi_3 \rangle \sin 4\theta)\rho^4 \\
 + (\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta)\rho^6 + (\alpha_4 + \beta_2 \cos^2 4\theta + C_{112} \cos 4\theta)\rho^8
 \end{aligned} \tag{III.3.4-1a}$$

Les conditions d'équilibre :

$$\left. \frac{\partial F_1}{\partial \rho} \right|_{eq} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \right|_{eq} = 0$$

mènent à :

$$\begin{aligned}
 [(\alpha_1 + \mu_1 \langle \varphi_3 \rangle^2) + 2(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta + \mu_2 \langle \varphi_3 \rangle \sin 4\theta)\rho^2 \\
 + (\alpha_4 + \beta_2 \cos^2 4\theta + C_{112} \cos 4\theta)\rho^6] \rho = 0
 \end{aligned} \tag{III.3.4-2}$$

$$\mu_2 \langle \varphi_3 \rangle \cos 4\theta - (\beta_1 + C_{12}\rho^2 + C_{112}\rho^4) \sin 4\theta = 0 \tag{III.3.4-2a}$$

dont les solutions :

i) pour  $T > T_{C_2}$  :  $\rho = 0$  soit la phase  $II_R$

$$\text{ii) pour } T < T_{C_2} : \rho^2 = \frac{-(\alpha_1 + \mu_1 \langle \varphi_3 \rangle^2)}{\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta + \mu_2 \langle \varphi_3 \rangle \sin 4\theta} \tag{III.3.4-3}$$

$$\text{avec : } \text{tg } 4\theta = \frac{\mu_2 \langle \varphi_3 \rangle}{\beta_1 + C_{12}\rho^2 + C_{112}\rho^4} \text{ il y correspond à la phase } III_R. \tag{III.3.4-3a}$$

On note en particulier que si  $\langle \varphi_3 \rangle = 0$  (on ignore la première transition) seules des valeurs telles que  $\theta = n(\frac{\pi}{4})$  sont permises [cette hypothèse, qui consiste à considérer des phases issues de la condensation du mode  $X_3$  à partir de la phase idéale I de symétrie  $P 4/mmm$  conduirait pour  $T < T_{C_2}$  aux groupes d'espaces :

-  $P_{mmb}$  (phase orthorombique  $III_{or}$ ) dans une maille de paramètres  $\vec{a}, 2\vec{b}, \vec{c}$  pour les valeurs paires de  $n$  ( $n = 2p, p = 0,1,2,\dots$ ) donc  $\theta = p \frac{\pi}{2}$  (domaine ferroélastique).

-  $P 4/nmm$  (phase tétragonal  $III_{té}$ ) d'une maille de paramètre  $2\vec{a}, 2\vec{b}, \vec{c}$  pour  $\theta = (2p+1)\frac{\pi}{4}$  (domaine antiphase)].

Dans un cas tel que celui de  $RbAlF_4$  [la transition  $II_R - III_R$  se produit à une température nettement plus basse que la transition  $I_R - II_R$  ( $\Delta T = 271^\circ C$ ) [8]] il est raisonnable de penser que le comportement du cristal à la transition  $II_R - III_R$  est très voisin de celui qu'il présenterait en l'absence de la première transition non ferroïque  $I_R - II_R$ . Dans le cas où  $\langle \varphi_3 \rangle = 0$ , l'énergie libre à considérer est :

$$\begin{aligned}
 F_1 = F_0 + \alpha_1(\psi_1^2 + \psi_2^2) + (\alpha_2 + \beta_1)(\psi_1^4 + \psi_2^4) + (2\alpha_2 - 6\beta_1)\psi_1^2\psi_2^2 \\
 + (\alpha_3 + C_{12})(\psi_1^6 + \psi_2^6) + (3\alpha_3 - 5C_{12})(\psi_1^2\psi_2^4 + \psi_1^4\psi_2^2) \\
 + (\alpha_4 + \beta_2 + C_{112})(\psi_1^8 + \psi_2^8) + (6\alpha_4 + 38\beta_2 - 10C_{112})\psi_1^4\psi_2^4 \\
 + (4\alpha_4 - 12\beta_2 - 4C_{112})(\psi_1^2\psi_2^6 + \psi_1^6\psi_2^2)
 \end{aligned} \quad III.3.4-4$$

Où

$$\begin{aligned}
 F_1 = \alpha_1\rho^2 + (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta)\rho^4 + (\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta)\rho^6 \\
 + (\alpha_4 + \beta_2 \cos^2 4\theta + C_{112} \cos 4\theta)\rho^8
 \end{aligned} \quad III.3.4-4a$$

### III. 3. 4.2 Domaine de stabilité des phases

Les conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique des différentes phases sont obtenues en

exprimant que la matrice d'éléments  $\frac{\partial^2 F_1}{\partial p \partial q}$  ( $p, q = \rho, \theta$ ) est définie positive ce qui se traduit par :

$$\frac{\partial^2 F_1}{\partial \rho^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 F_1}{\partial \theta^2} \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 F_1}{\partial \rho^2} \frac{\partial^2 F_1}{\partial \theta^2} - \left[ \frac{\partial^2 F_1}{\partial \rho \partial \theta} \right]^2 \geq 0. \quad \text{III.3.4-5}$$

Pour bien expliquer les domaines de stabilité par la suite, on commence par un développement de l'énergie libre limité à l'ordre 4 ( $\alpha_3 = \alpha_4 = \beta_2 = C_{12} = C_{112} = 0$ ).

Dans ce cas (III.3.4-4a) donne :

$$F_1 = F_0 + \alpha_1 \rho^2 + (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \rho^4 \quad \text{III.3.4-6}$$

A l'équilibre thermodynamique :

$$\left. \frac{\partial F_1}{\partial \rho} \right|_{eq} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \right|_{eq} = 0$$

On aura :

$$\alpha_1 + (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \rho^2 = 0 \Rightarrow \rho_{eq}^2 = \frac{-\alpha_1}{\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta} \quad \text{III.3.4-7}$$

$$\sin 4\theta = 0 \Rightarrow \text{soit } \theta_{eq} = 0 \text{ (la phase } III_{or} \text{ en équilibre)} \quad \text{III.3.4-7a}$$

$$\text{Ou } \theta_{eq} = \frac{\pi}{4} \text{ (la phase } III_{té} \text{ en équilibre).}$$

En un point de la ligne de transition du second ordre  $\left. \frac{\partial^2 F_1}{\partial \rho^2} \right|_{\rho=0} = 0$  et  $\left. \frac{\partial^4 F_1}{\partial \rho^4} \right|_{\rho=0} > 0$  [26], dans

notre cas la ligne de transition du deuxième ordre est définie par :

$$\alpha_1 = 0 \quad \text{et} \quad (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \geq 0 \Rightarrow -\alpha_2 < \beta_1 < \alpha_2 \quad \text{III.3.4-7b}$$

et les conditions de stabilité à partir de (III.3.4-5) sont :

$$[(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \cos 4\theta - 2\beta_1 \sin^2 4\theta] > 0 \quad \text{III.3.4-7c}$$

$$(\beta_1) \cos 4\theta \leq 0 \quad \text{III.3.4-7d}$$

soit  $\beta_1 < 0$  et  $\cos 4\theta > 0$  donc  $\theta = 0$ , la phase  $III_{or}$  en équilibre.

ou  $\beta_1 > 0$  et  $\cos 4\theta < 0$  donc  $\theta = \frac{\pi}{4}$ , la phase  $III_{té}$  en équilibre.

On trouve, sur le domaine de stabilité des phases limité entre les points  $\beta_1 = -\alpha_2$  et  $\beta_1 = +\alpha_2$  une transition du second ordre  $I_R \Leftrightarrow III_{or}$  figure (III-10), ainsi que la phase  $III_{té}$  n'est jamais stable ( $\theta = \frac{\pi}{4}$  l'équation (III.3.4-7c) conduit à  $\beta_1 > \alpha_2$ ).

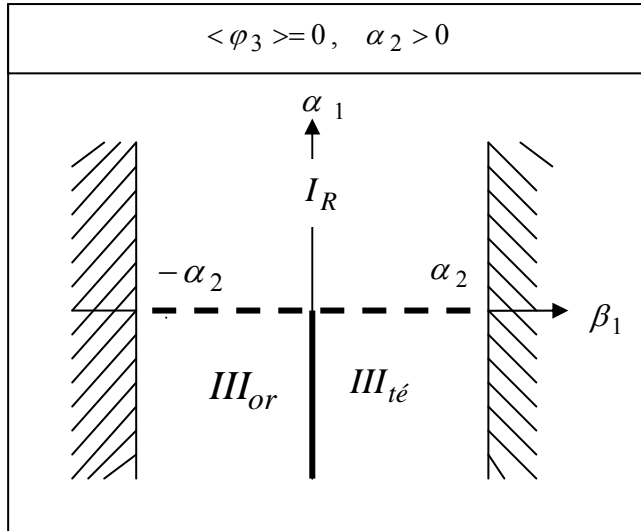


Figure III – 10 : Les lignes de transitions discontinuées et continuées sont respectivement du second et premier ordre. Cas où  $\alpha_3 = \alpha_4 = \beta_2 = C_{12} = C_{112} = 0$ .

Pour l'énergie libre développée à l'ordre six ( $\alpha_4 = \beta_2 = C_{112} = 0$ ) on a :

$$F_1 = F_0 + \alpha_1 \rho^2 + (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \rho^4 + (\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta) \rho^6 \quad \text{III.3.4-8}$$

À l'équilibre thermodynamique :

$$\left. \frac{\partial F_1}{\partial \rho} \right|_{eq} = 0 \Rightarrow \alpha_1 + 2(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \rho^2 + 3(\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta) \rho^4 = 0$$

$$\left. \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \right|_{eq} = 0 \Rightarrow \sin 4\theta = 0 \quad \text{III.3.4-9}$$

dont les solutions conduisent aux situations suivantes :

- 1)  $\theta_{eq} = 0$  (la phase  $III_{or}$  en équilibre)
- 2)  $\theta_{eq} = \frac{\pi}{4}$  (la phase  $III_{té}$  en équilibre).

La stabilité de l'équilibre thermodynamique en un point de transition exige que  $\left. \frac{\partial^4 F_1}{\partial \rho^4} \right|_{\rho=0} > 0$

pour les transitions du second ordre et que  $\left. \frac{\partial^4 F_1}{\partial \rho^4} \right|_{\rho=0} < 0$  pour les transitions du premier ordre

[20]. Si la transition est du second ordre, la condition de stabilité s'écrit :

$$(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \geq 0, \text{ puisque } |\cos 4\theta| \leq 1 \Rightarrow -\alpha_2 \leq \beta_1 \leq +\alpha_2 \quad \text{III.3.4-10}$$

donc la ligne de cette transition sera définie par :

$$\alpha_1 = 0, \quad \beta_1 \in [-\alpha_2, +\alpha_2]. \quad \text{III.3.4-10a}$$

Si la transition est du premier ordre la condition devienne :

$$(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta) \leq 0 \text{ soit } \beta_1 \leq -\alpha_2 \text{ pour } \theta = 0 \text{ (la phase } III_{or} \text{)}$$

$$\text{ou } \beta_1 \geq +\alpha_2 \text{ pour } \theta = \frac{\pi}{4} \text{ (la phase } III_{té} \text{)}$$

donc ce cas le domaine de stabilité est étendu sur l'axe  $\beta_1$ , entre les points  $\beta_1 = -\alpha_2$  et

$\beta_1 = +\alpha_2$ , lesquels deviennent des points tricritiques on pourrait toujours avoir la transition du second ordre  $I_R \Leftrightarrow III_{or}$ .

Les conditions de stabilités de l'équilibre conduisent aux :

1- Pour  $\theta = p \frac{\pi}{2}$  (la phase  $III_{or}$ )

$$\alpha_1 + 6(\alpha_2 + \beta_1)\rho^2 + 15(\alpha_3 + C_{12})\rho^4 \geq 0 \quad \text{III.3.4-11}$$

$$\beta_1 + C_{12}\rho^2 \leq 0 \quad \text{III.3.4-11a}$$

$$(\beta_1 + C_{12}\rho^2) [\alpha_1 + 6(\alpha_2 + \beta_1)\rho^2 + 15(\alpha_3 + C_{12})\rho^4] \leq 0 \quad \text{III.3.4-11b}$$

2- Pour  $\theta = (2p+1)\frac{\pi}{4}$  (la phase  $III_{té}$ )

$$\alpha_1 + 6(\alpha_2 - \beta_1)\rho^2 + 15(\alpha_3 - C_{12})\rho^4 \geq 0 \quad \text{III.3.4-12}$$

$$\beta_1 - C_{12}\rho^2 \leq 0 \quad \text{III.3.4-12a}$$

$$(\beta_1 - C_{12}\rho^2) [\alpha_1 + 6(\alpha_2 - \beta_1)\rho^2 + 15(\alpha_3 - C_{12})\rho^4] \geq 0 \quad \text{III.3.4-12b}$$

En un point tricritique on a [20] :

$$\left. \frac{\partial^2 F_1}{\partial \rho^2} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^4 F_1}{\partial \rho^4} \right|_{\rho=0} = 0$$

qui conduisent aux coordonnées du point tricritique :

$$\beta_1 = \frac{-\alpha_2}{\cos 4\theta} \text{ et } \alpha_1 = 0$$

III.3.4-13

On aura un point tricritique  $(-\alpha_2, 0)$  si  $\theta = p \frac{\pi}{2}$  (la phase  $III_{or}$  qui est stable pour  $\beta_1 \leq -\alpha_2$ ,  $C_{12} > 0$ ) et la succession des transition sera :

$$I_R \Leftrightarrow III_{or} \Leftrightarrow III_{té} \quad \text{III.3.4-13a}$$

et un autre point tricritique  $(\alpha_2, 0)$  si  $\theta = (2p+1) \frac{\pi}{4}$  (la phase TLT qui est stable pour  $\beta_1 \geq \alpha_2$  et  $C_{12} < 0$ ) et la succession des transition sera :

$$I_R \Leftrightarrow III_{or} \Leftrightarrow III_{té} \quad \text{III.3.4-13b}$$

Les figures (III -11a et b) représentent les diagrammes de phase déterminés à partir du potentiel (III.3.4-4) avec  $\alpha_4 = \beta_2 = C_{112} = 0$ .

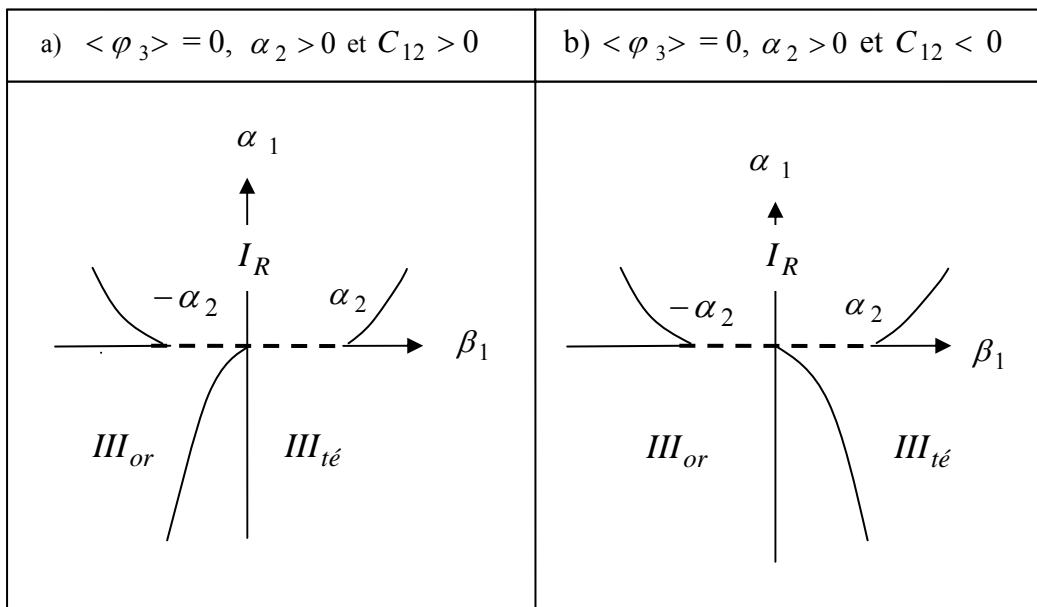


Figure III – 11 : Les lignes de transitions discontinués et continués sont respectivement du second et premier ordre avec  $\alpha_4 = \beta_2 = C_{112} = 0$ .

On remarque que la ligne de transition du premier ordre  $III_{or} \Leftrightarrow III_{té}$  est distordue, de sorte que cette transition est maintenant possible à  $\beta_1$  constante et les successions telles que  $I_R \Leftrightarrow III_{or} \Leftrightarrow III_{té}$  ou  $I_R \Leftrightarrow III_{té} \Leftrightarrow III_{or}$  peuvent être prévues, dépendant du signe de  $C_{12}$  figures (III -12a et b).

Finalement, lorsque le développement est pris jusqu'à l'ordre 8 (III.3.4-4), les conditions de l'équilibre thermodynamique s'écrivent :

$$\begin{aligned}
1) \quad & \alpha_1 + 2(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta)\rho^2 + 3(\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta)\rho^4 \\
& + 4(\alpha_4 + C_{112} \cos^2 4\theta)\rho^6 = 0 \quad \text{III.3.4-14} \\
2) \quad & \sin 4\theta [\beta_1 + C_{12} \rho^2 + 2C_{112} \cos 4\theta \rho^4] = 0
\end{aligned}$$

dont les solutions conduisent aux situations suivantes :

$$\theta_{eq} = 0 \text{ correspond à la phase } III_{or}, \quad \theta_{eq} = \frac{\pi}{4} \text{ correspond à la phase } III_{té}$$

$$\text{et } \cos 4\theta = -\frac{\beta_1 + C_{12} \rho^2}{2C_{112} \rho^4} \Rightarrow 0 \leq \theta_{eq} \leq \frac{\pi}{4} \text{ correspond à la phase } III'_{or}$$

les conditions de stabilité des phases conduisent aux relations :

$$\alpha_1 + 6(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta)\rho^2 + 15(\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta)\rho^4 + 28(\alpha_4 + C_{112} \cos^2 4\theta)\rho^6 \geq 0$$

$$\beta_1 - C_{12} \rho^2 - \frac{2(1 - 2 \cos^2 4\theta)}{\cos 4\theta} C_{112} \rho^4 \leq 0 \quad \text{III.3.4-14a}$$

Les situations rencontrées sont représentées sur la figure (III – 12), la phase *OLT* apparaît maintenant comme un état stable, en effet, le développement à l'ordre 8 (III.3.2-3) fournit trois différents invariants d'ordre 8 :  $I_1^4, I_2^2, I_1^2 I_2$  ; susceptible de produire une discrimination entre les trois phases de basse symétrie,  $III_{or}, III_{té}$  et  $III'_{or}$ .

Notons que l'étude expérimentale du composé  $RbAlF_4$  n'a mis en évidence un quelconque caractère premier ordre pour la transition  $II_R \xrightarrow{T_{C2}} III_R$ , et que la phase  $III'_{or}$  n'a jamais été observée, donc il est raisonnable de limiter le développement de l'énergie libre à l'ordre six.

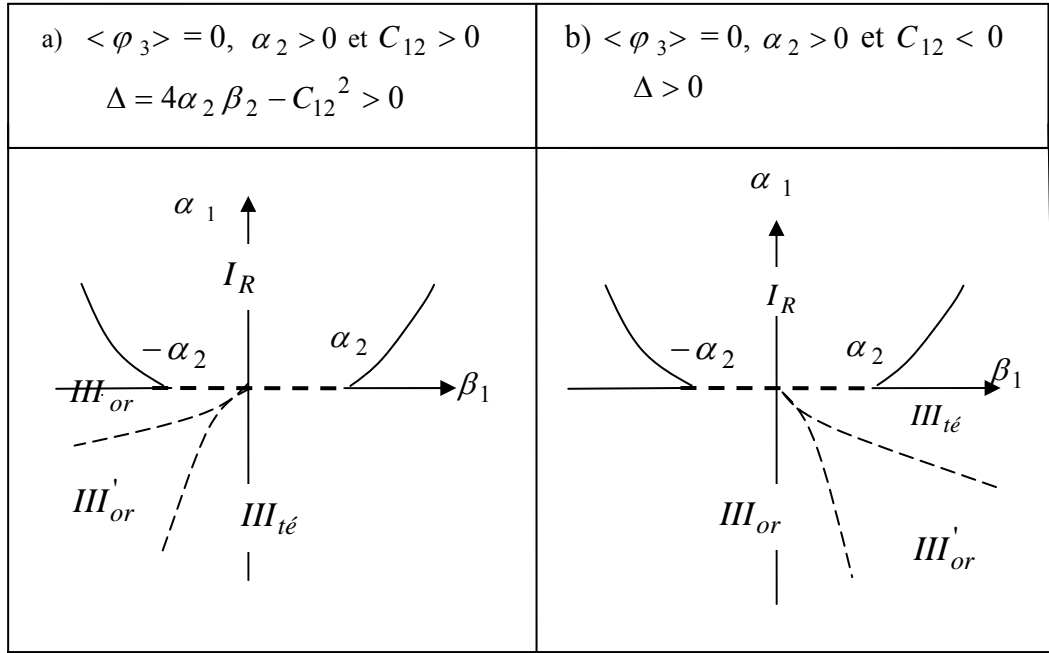


Figure III – 12 : Diagramme de phases tel qu'il a été déterminé à partir du potentiel (III.3.2-2b), les lignes de transitions discontinués et continués sont respectivement du second et premier ordre avec  $\alpha_4 \neq \beta_2 \neq C_{112} \neq 0$

### III. 3. 5 Comportement élastique du $RbAlF_4$ à la transition $II_R \longrightarrow III_R$

L'étude de l'incidence de cette transition sur le comportement des constantes élastiques du  $RbAlF_4$ , nécessite l'introduction de l'énergie élastique  $F_e$  (II.B.3-10) et de l'énergie de couplage  $F_c$ , entre les déformations et le paramètre d'ordre déterminée à partir de (III.3.2-1a) et de (III.3.2-1b) dans l'expression de l'énergie libre de  $\eta = (\psi_1, \psi_2)$  Landau, l'énergie totale du cristal limité à l'ordre six s'écrit donc :

$$F_2 = F_1 + F_e + F_c \quad \text{III.3.5-1}$$

tel que :

$$\begin{aligned}
F_1 = & F_0(P,T) + F_{M_3}(\langle \varphi_3 \rangle) + \alpha_1(\psi_1^2 + \psi_2^2) + (\alpha_2 + \beta_1)(\psi_1^4 + \psi_2^4) \\
& + (2\alpha_2 - 6\beta_1)\psi_1^2\psi_2^2 + (\alpha_3 + C_{12})(\psi_1^6 + \psi_2^6) \\
& + (3\alpha_3 - 5C_{12})(\psi_1^2\psi_2^4 + \psi_1^4\psi_2^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Où } F_1 = & F_0(P,T) + F_{M_3}(\langle \varphi_3 \rangle) + (\alpha_1 + \mu_1 \langle \varphi_3 \rangle^2)\rho^2 \\
& + (\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta + \mu_2 \langle \varphi_3 \rangle \sin 4\theta)\rho^4 + (\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta)\rho^6 \quad \text{III.3.5-2}
\end{aligned}$$

$$F_e = \frac{1}{2} C_{11}^Q (e_1^2 + e_2^2) + \frac{1}{2} C_{33}^Q e_3^2 + \frac{1}{2} C_{44}^Q (e_4^2 + e_5^2) \\ + \frac{1}{2} C_{66}^Q e_6^2 + C_{12}^Q e_1 e_2 + C_{13}^Q (e_1 e_3 + e_2 e_3) \quad \text{III.3.5-2a}$$

$$F_c = M \langle \varphi_3 \rangle^2 (e_1 + e_2) + N \langle \varphi_3 \rangle^2 e_3 \\ + (\psi_1^2 + \psi_2^2) [P_1 (e_1 + e_2) + P_3 e_3 + P_6 e_6] \\ + (\psi_1^2 - \psi_2^2) [P_2 (e_1 - e_2)] + 2P_2' \langle \varphi_3 \rangle \psi_1 \psi_2 (e_1 - e_2) \quad \text{III.3.5-2b}$$

$$F_c = M \langle \varphi_3 \rangle^2 (e_1 + e_2) + N \langle \varphi_3 \rangle^2 e_3 \\ + \rho^2 [P_1 (e_1 + e_2) + P_3 e_3 + P_6 e_6] \\ + \rho^2 \cos 2\theta [P_2 (e_1 - e_2)] \\ + 2P_2' \langle \varphi_3 \rangle \rho^2 \sin 2\theta (e_1 - e_2) \quad \text{III.3.5-2c}$$

### **III. 3. 5.1 Expressions des constantes élastiques affectées par la transition**

Dans le cadre de l'approximation  $\langle \varphi_3 \rangle = 0$  les relations d'équilibre

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \psi_j} \right|_{eq} = 0 \quad (j=1,2) \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial F}{\partial e_i} \right|_{eq} = 0, \quad (i=1,2,\dots,6) \quad \text{mènent aux équations :}$$

$$4(\alpha_2 + \beta_1)\psi_1^2 + 2(\alpha_2 - 6\beta_1)\psi_2^2 + 6(\alpha_3 + C_{12})\psi_1^4 \\ + 2(2\alpha_3 - 5C_{12})\psi_2^4 + 4(2\alpha_3 - 5C_{12})\psi_1^2\psi_2^2 = 2\alpha_1 \quad \text{III.3.5-3}$$

$$4(\alpha_2 + \beta_1)\psi_2^2 + 2(\alpha_2 - 6\beta_1)\psi_1^2 + 6(\alpha_3 + C_{12})\psi_2^4 \\ + 2(2\alpha_3 - 5C_{12})\psi_1^4 + 4(2\alpha_3 - 5C_{12})\psi_1^2\psi_2^2 = 2\alpha_1 \quad \text{III.3.5-3a}$$

D'où :

$$[\alpha_1 + 2(\alpha_2 + \beta_1 \cos 4\theta)\rho^2 + 3(\alpha_3 + C_{12} \cos 4\theta)\rho^4] \rho = 0 \quad \text{III.3.5-3b}$$

$$(C_{11}^Q + C_{12}^Q)(e_1 + e_2) + 2C_{13}^Q e_3 = -2P_1 \rho^2 \quad \text{III.3.5-3c}$$

$$(C_{12}^Q - C_{11}^Q)(e_1 - e_2) = -P_2 \cos 2\theta \rho^2 \quad \text{III.3.5-3d}$$

$$C_{13}^Q (e_1 + e_2) + C_{33}^Q e_3 = -P_3 \rho^2 \quad \text{III.3.5-3e}$$

$$C_{66}^Q e_6 = -P_6 \rho^2 \quad \text{III.3.5-3f}$$

Dont les solutions :

$$\rho^2 = \frac{-2(\alpha_2 + \beta_1) \pm \sqrt{4(\alpha_2 + \beta_1)^2 - 12\alpha_1(\alpha_3 + k_{12})}}{6(\alpha_3 + k_{12})} \quad \text{III.3.5-4}$$

$$e_1 + e_2 = -\frac{P_1 c_{33}^0 - 2P_3 c_{13}^0}{(c_{11}^0 + c_{12}^0)c_{33}^0 - 2c_{13}^0} \rho^2 \quad \text{III.3.5-4a}$$

$$e_1 - e_2 = -\frac{2P_2 \cos 2\theta}{(c_{11}^0 + c_{12}^0)} \rho^2 \quad \text{III.3.5-4b}$$

$$e_3 = -\frac{(c_{11}^0 + c_{12}^0) - c_{13}^0}{(c_{11}^0 + c_{12}^0)c_{33}^0 - 2c_{13}^0} P_3 \rho^2 \quad \text{III.3.5-4c}$$

$$e_6 = -\frac{P_6}{c_{66}^0} \rho^2 \quad \text{III.3.5-4d}$$

$$e_j = 0, j = 4, 5 \quad \text{III.3.5-4e}$$

Pour déterminer les constantes élastiques on utilise l'expression [22,23] :

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial e_i \partial e_j} - \sum_{k,l} \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_k \partial \psi_l} \chi_{kl}^e \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_l \partial e_j} \quad \text{III.3.5-5}$$

où  $\chi_{kl}^e$  sont les composantes de la susceptibilité des paramètres à déformation constante, leurs inverses qui sont proportionnelles aux fréquences des modes de vibrations sont donné par :

$$(\chi_{kl}^e)^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_k \partial \psi_l} = M\omega_{kl}^2 \quad (k, l = 1, 2) \quad \text{III.3.5-5a}$$

Le calcul suivant donne les expressions de la susceptibilité des paramètres à déformation constante dans le cas de :

$$(\chi_{11}^e)^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_1^2} \Big|_e = \frac{\partial^2 F_1}{\partial \psi_1^2} \quad \text{III.3.5-6}$$

$$\begin{aligned} &= 8[(\alpha_2 + \beta_1)\psi_1^2 + 3(\alpha_3 + k_{12})\psi_1^4 + (2\alpha_2 - 5k_{12})\psi_1^2\psi_2^2] \\ &= 8[(\alpha_2 + \beta_1)\rho^2 \cos^2 \theta + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^4 \cos^4 \theta \\ &\quad + \frac{1}{2}(2\alpha_2 - 5k_{12})\rho^2 \sin 2\theta] \end{aligned} \quad \text{III.3.5-7}$$

$$\begin{aligned} (\chi_{22}^e)^{-1} &= \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_2^2} = \frac{\partial^2 F_1}{\partial \psi_2^2} \\ &= 8[(\alpha_2 + \beta_1)\psi_2^2 + 3(\alpha_3 + k_{12})\psi_2^4 + (2\alpha_2 - 5k_{12})\psi_1^2\psi_2^2] \\ &= 8[(\alpha_2 + \beta_1)\rho^2 \sin^2 \theta + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^4 \sin^4 \theta \\ &\quad + \frac{1}{2}(2\alpha_2 - 5k_{12})\rho^2 \sin 2\theta] \end{aligned} \quad \text{III.3.5-8}$$

$$(\chi_{12}^e)^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_1 \partial \psi_2} = \frac{\partial^2 F_1}{\partial \psi_1 \partial \psi_2}$$

$$(\chi_{21}^e)^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_2 \partial \psi_1} = \frac{\partial^2 F_1}{\partial \psi_1 \partial \psi_2}$$

$$\begin{aligned} (\chi_{12}^e)^{-1} &= (\chi_{21}^e)^{-1} = 4\psi_1\psi_2[3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 2(2\alpha_3 - 5k_{12})(\psi_1^2 + \psi_2^2)] \\ &= 2\sin 2\theta [3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 2(2\alpha_3 - 5k_{12})\rho^2] \rho^2 \end{aligned} \quad \text{III.3.5-9}$$

Enfin, les modes de vibration des différentes phases sont :

Dans la phase  $I_R$  (Tetragonal haute température)  $T > T_{C_2}$  nous avons  $\rho = 0$  donc :

$$(\chi_{11}^e)^{-1} = (\chi_{22}^e)^{-1} = 2\alpha_1 = 2a_1(T - T_{C_2}) \quad \text{III.3.5-10}$$

$$(\chi_{12}^e)^{-1} = (\chi_{21}^e)^{-1} = 0 \quad \text{III.3.5-10a}$$

dans la phase  $III_{or}$ ,  $T < T_{C_2}$ ,  $\theta = p \frac{\pi}{2}$  alors :

$$\begin{aligned} (\chi_{11}^e)^{-1} &= 8[(\alpha_2 + \beta_1)\rho^2 + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^4] \quad \text{III.3.5-11} \\ &= 8[(\alpha_2 + \beta_1)\psi_1^2 + 3(\alpha_3 + k_{12})\psi_1^4] \end{aligned}$$

$$(\chi_{22}^e)^{-1} = 0 \quad \text{III.3.5-11a}$$

$$(\chi_{12}^e)^{-1} = (\chi_{21}^e)^{-1} = 0 \quad \text{III.3.5-11b}$$

dans la phase  $III_{té}$ ,  $T < T_{C_2}$ ,  $\theta = (2p+1) \frac{\pi}{4}$ , et on aura :

$$\begin{aligned} (\chi_{11}^e)^{-1} &= (\chi_{22}^e)^{-1} = 8[(\alpha_2 + \beta_1)\psi_2^2 + (2\alpha_2 + 3\alpha_3 - 2k_{12})\psi_2^4] \quad \text{III.3.5-12} \\ &= 2[2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2] \rho^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\chi_{12}^e)^{-1} &= (\chi_{21}^e)^{-1} = 4\psi_2^2[3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 4(2\alpha_3 - 5k_{12})\psi_2^2] \\ &= [3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 2(2\alpha_3 - 5k_{12})\rho^2] \rho^2 \end{aligned} \quad \text{III.3.5-12a}$$

Pour calculer les expressions des constantes élastiques, on montre facilement que :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial e_i \partial e_j} = \frac{\partial^2 F_e}{\partial e_i \partial e_j} = C_{ij}^Q, \quad (i, j = 1, 2, 3, 6) \quad \text{et que : } \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_m \partial e_n} = \frac{\partial^2 F_c}{\partial \psi_m \partial e_n}$$

donc les expressions des constantes élastiques dépendants principalement de la forme de l'énergie de couplage et l'expression (III.3.5-6) devienne :

$$C_{ij} = C_{ij}^Q - \sum_{k,l} \frac{\partial^2 F_c}{\partial \psi_k \partial e_i} \chi_{kl}^e \frac{\partial^2 F_c}{\partial \psi_l \partial e_j} \quad \text{III.3.5-13}$$

avec  $C_{ij}(THT) = C_{ij}^Q$ ,  $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  ce sont les constantes élastiques dans la phase quadratique à haute température. Comme dans le développement de l'énergie de couplage  $F_c$  à cet ordre, aucune des grandeurs  $e_4, e_5$  n'est couplée aux paramètres d'ordres, on ne doit s'attendre à aucune singularité importante de la constante élastique  $C_{44}$  donc :

$$C_{44} = C_{44}^Q \quad \text{III.3.5-13}$$

Les résultats des calculs des constantes élastiques présentés dans le tableau (III - 4), relatifs à une énergie libre limitée à l'ordre quatre ( $\alpha_3 = \alpha_4 = \beta_2 = k_{12} = C_{112} = 0$ ) et dans l'hypothèse où  $\langle \varphi_3 \rangle = 0$ , montrent qu'à cet ordre de développement les constantes élastiques subissent des sauts à  $T = T_{C_2}$ , et leurs variations en température à la proche de transition  $II_R \xrightarrow{T_{C_2}} III_R$  reste normale, ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux [8] figure (III-13) de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  comme exemples, pour ce la nous introduisons dans l'expression de l'énergie libre des termes d'ordres six.

	$\theta = 0 \quad ( \psi_1 \neq 0 , \psi_2 = 0 )$	$\theta = \frac{\pi}{4} \quad ( \psi_1 = \psi_2 \neq 0 )$
$e_1 + e_2$	$-2 \frac{P_1}{C_{11}^Q} \rho^2$	
$e_1 - e_2$	$-2 \frac{P_2}{C_{11}^Q} \rho^2$	0
$e_3$	$-2 \frac{P_3}{C_{33}^Q} \rho^2$	
$C_{11}$	$C_{11}^Q - \frac{2}{\beta} (P_1 + P_2)^2 - \frac{4}{\gamma} (P_1^2 - P_2^2)$	$C_{11}^Q - \frac{4}{\beta} (P_1^2 + P_2^2) - \frac{4}{\gamma} (P_1^2 - P_2^2)$
$C_{22}$	$C_{11}^Q - \frac{2}{\beta} (P_1 - P_2)^2 - \frac{4}{\gamma} (P_1^2 - P_2^2)$	$C_{11}^Q - \frac{4}{\beta} (P_1^2 + P_2^2) - \frac{4}{\gamma} (P_1^2 - P_2^2)$
$C_{33}$	$C_{33}^Q - 2 P_3^2 ( \frac{1}{\beta} + \frac{2}{\gamma} )$	$C_{33}^Q - 4 P_3^2 ( \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma} )$
$C_{11} - C_{12}$	$C_{11}^Q - C_{12}^Q - 4P_2 ( \frac{(P_1 + P_2)}{\beta} - \frac{2P_2}{\gamma} )$	$C_{11}^Q - C_{12}^Q - 8P_2^2 ( \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\gamma} )$
$C_{11} + C_{12}$	$C_{11}^Q + C_{12}^Q - 4P_1 ( \frac{(P_1 - P_2)}{\beta} + \frac{2P_1}{\gamma} )$	$C_{11}^Q + C_{12}^Q - 8P_1^2 ( \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma} )$
$C_{11} - C_{22}$	$\frac{-8 P_1 P_2}{\beta}$	0

Tableau III – 4 : Expression des déformations et des constantes élastiques dans le cadre d'un modèle de Landau défini dans le texte. Résultats d'une énergie libre limitée à l'ordre 4.

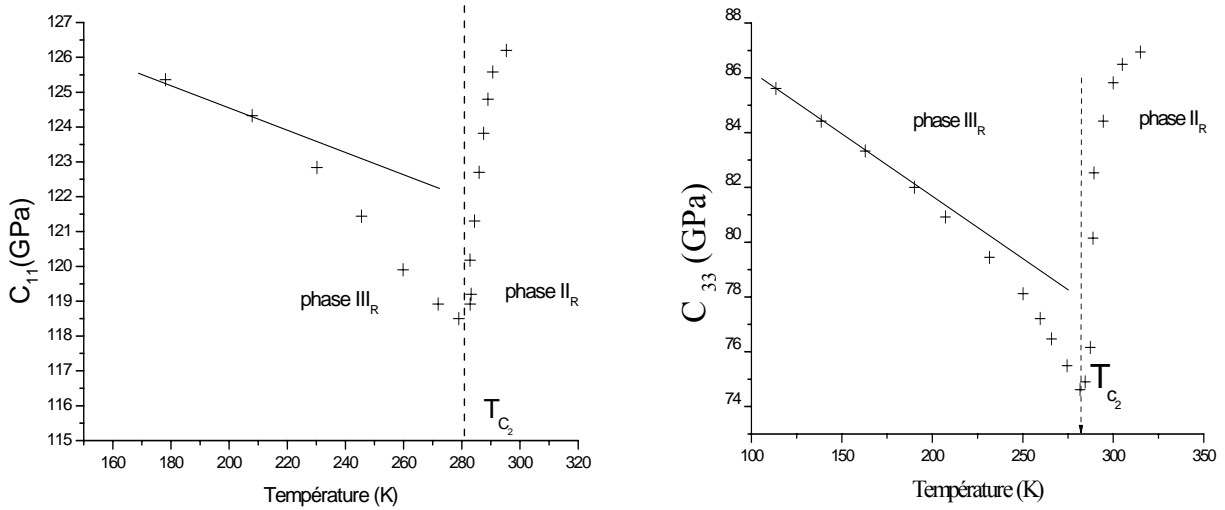


Figure III – 13 : Comparaison des résultats expérimentaux [8] de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  (en Croix), avec les valeurs calculées dans le cadre d'un développement limité à l'ordre 4 (courbe en trait plein).

Dans le cadre de développement de l'énergie libre jusqu' à l'ordre 6, l'application de la relation

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \psi_m \partial e_n} = \frac{\partial^2 F_c}{\partial \psi_m \partial e_n} \quad \text{nous donne :}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \psi_1 \partial e_1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_2 \partial e_2} = 2\psi_2 (P_1 + P_2), \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_1 \partial e_2} = \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_2 \partial e_1} = 2\psi_2 (P_1 - P_2)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \psi_1 \partial e_3} = 2\psi_1 P_3, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \psi_2 \partial e_3} = 2\psi_2 P_3$$

en utilisant la formule (III.3.5-13), et les résultats de l'inverse de  $\chi_{kl}^e$  précédemment calculés pour

$T < T_{C_2}$  dans les deux cas  $\theta = p \frac{\pi}{2}$  et  $\theta = (2p+1) \frac{\pi}{4}$ , on aboutit aux expressions des constantes

élastiques reportées dans le tableau (III – 5).

	$\theta = 0$ ( $w_1 \neq 0, w_2 = 0$ )	$\theta = \frac{\pi}{4}$ ( $w_1 = w_2 \neq 0$ )
$e_1 + e_2$		$-\frac{P_1 c_{33}^B - 2P_3 c_{13}^B}{(c_{11}^B + c_{12}^B)c_{33}^B - 2c_{13}^B} \rho^2$
$e_1 - e_2$	$-\frac{2P_2}{(c_{11}^B + c_{12}^B)} \rho^2$	0
$e_3$		$\frac{(c_{11}^B + c_{12}^B) - c_{13}^B}{(c_{11}^B + c_{12}^B)c_{33}^B - 2c_{13}^B} P_3 \rho^2$
$C_{11}$	$\frac{C_{11}^B - \frac{(P_1 + P_2)^2}{2[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}}{(P_1 + P_2)^2}$	$C_{11}^B - \frac{2(P_1^2 + P_2^2)}{2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2} - \frac{4(P_1^2 - P_2^2)}{3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 2(2\alpha_3 - 5k_{12})\rho^2}$
$C_{12}$	$\frac{C_{12}^B - \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{2[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}}{2[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}$	$\frac{C_{12}^B - \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{2[2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}}{2[2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]} - \frac{4(P_1^2 + P_2^2)}{3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 2(2\alpha_3 - 5k_{12})\rho^2}$
$C_{33}$	$\frac{C_{33}^B - \frac{P_3^2}{2[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}}{P_3^2}$	$\frac{C_{33}^B - \frac{P_3^2}{2[2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}}{2[2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}$
$C_{11} - C_{12}$	$\frac{C_{11}^B - C_{12}^B - \frac{(P_2^2 + P_1 P_2)}{[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}}{(P_2^2 + P_1 P_2)}$	$\frac{C_{11}^B - C_{12}^B - \frac{3P_1^2 + 5P_2^2}{2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2}}{2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2} + \frac{8P_2^2}{3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 2(2\alpha_3 - 5k_{12})\rho^2}$
$C_{11} + C_{12}$	$\frac{C_{11}^B + C_{12}^B - \frac{(P_1^2 - P_1 P_2)}{[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]}}{(P_1^2 - P_1 P_2)}$	$\frac{C_{11}^B + C_{12}^B - \frac{4P_1^2 - 3P_2^2}{2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2}}{2(4\alpha_2 + 2\beta_1 - 5k_{12}) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2} - \frac{8P_1^2}{3(\alpha_2 - 3\beta_1) + 2(2\alpha_3 - 5k_{12})\rho^2}$

Tableau III - 5 : Expression des déformations et des constantes élastiques dans le cadre d'un modèle de Landau défini dans le texte.

Résultats d'une énergie libre limitée à l'ordre 6.

Ces résultats montrent que les expressions des constantes élastiques sont fonction de  $\rho^2$  au voisinage de la transition, ceci facilite maintenant la description de la variation en température des constantes élastiques. Les études expérimentales de ces constantes élastiques [8] ont révélé que :

- $C_{11}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{11} - C_{12}$  sont très affectées par la transition.
- $(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})$  est très peu affectée par la transition.
- $C_{66}$  ne l'étant pas ( $C_{66} = C_{66}^0$ ).

On signale encore que la valeur de l'angle  $\theta$ , mesurée expérimentalement à 200K, reste petite et elle ne dépasse pas les  $5^\circ$  [2]. La solution  $\theta = 0$  (phase *ORT*) est donc plus proche de la situation physique de notre composé que la solution  $\theta = \frac{\pi}{4}$  (phase *TLT*).

Le fait que  $C_{66}$  n'est pas affecté par la transition c'est-à-dire que  $C_{11} + C_{12}$  ne soit que peu affecté par la transition, conduit à admettre que  $P_6 = 0$ , et que  $P_1 \approx P_2$ .

Compte tenu de ces considérations on obtient les expressions des constantes élastiques affectées par la transition dans la phase *III<sub>or</sub>* ( $\theta = 0$ ):

$$C_{11} = C_{11}^0 - \frac{2P_1^2}{[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]} \quad \text{III.3.5-15}$$

$$C_{11} - C_{12} = C_{11}^0 - C_{12}^0 - \frac{2P_2^2}{[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]} \quad \text{III.3.5-16}$$

$$C_{33} = C_{33}^0 - \frac{P_3^2}{2[(\alpha_2 + \beta_1) + 3(\alpha_3 + k_{12})\rho^2]} \quad \text{III.3.5-17}$$

### **III. 3. 5.2** Evolutions des constantes élastiques en fonction de la température

Dans le cadre des approximations envisagées et le fait que  $\rho^2$  est proportionnelle à  $(T_{C_2} - T)$  au voisinage de la transition, les expressions des constantes élastiques affectées par la transition peuvent se mettre sous la forme :

$$C_{11} = C_{11}^0 - \frac{A_1}{B + (T_{C_2} - T)} \quad \text{III.3.5-18}$$

$$C_{11} - C_{12} = C_{11}^0 - \frac{A_2}{B + (T_{C_2} - T)} \quad \text{III.3.5-19}$$

$$C_{33} = C_{33}^0 - \frac{A_3}{B + (T_{C_2} - T)} \quad \text{III.3.5-20}$$

$$\text{Avec } B = \frac{\alpha_2 + \beta_1}{3(\alpha_3 + k_{12})}, \quad A_1 = \frac{2P_1^2}{3(\alpha_3 + k_{12})}, \quad A_2 = \frac{2P_2^2}{3(\alpha_3 + k_{12})} \text{ et } A_3 = \frac{P_3^2}{6(\alpha_3 + k_{12})}$$

et  $C_{11}^Q$  et  $C_{33}^Q$  sont les constantes élastiques dans la phase quadratique.

Le développement en série de la relation (III.3.5-18) au voisinage de  $T = T_{C_2}$  conduit à l'expression finale de  $C_{11}$  :

$$C_{11} = C_{11}^Q - U_1 (T_{C_2} - T)^2 + V_1 (T_{C_2} - T) - W_1 \quad \text{III.3.5-21}$$

$$\text{avec } U_1 = \frac{A_1}{B^3}, \quad V_1 = \frac{A_1}{B^2} \text{ et } W_1 = \frac{A_1}{B}.$$

D'après les résultats expérimentaux disponibles [8], la valeur estimée pour la constante  $C_{11}^Q$  dans la phase quadratique sera de l'ordre 130 GPa et l'ajustement des paramètres

$U_1, V_1, W_1$  conduit aux valeurs

$$U_1 = 4.7210^{-4} \text{ GPa K}^{-2}, \quad V_1 = 0.13 \text{ GPa K}^{-1} \quad W_1 = 17.7 \text{ GPa}$$

qui nous permet de représenter l'évolution en fonction de la température de la constante élastique  $C_{11}$  au dessous de la température  $T_{C_2} = 280\text{K}$  figure (III – 14).

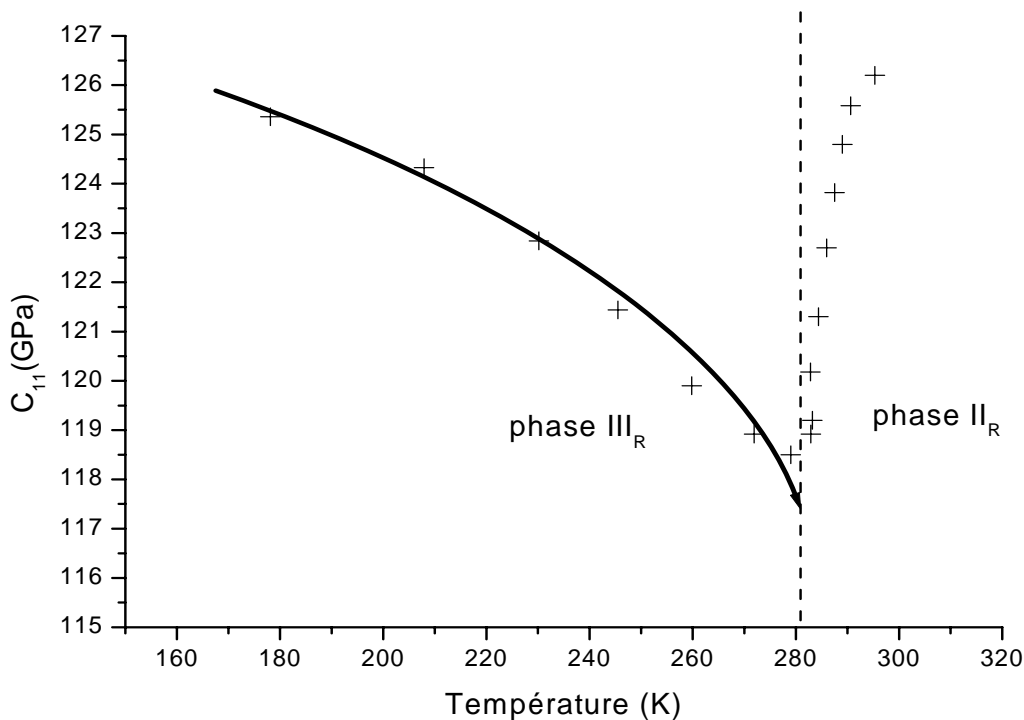


Figure III – 14 : Comparaison des résultats expérimentaux [8] de  $C_{11}$  (en croix), avec les valeurs calculées au-dessous de  $T_{C_2}$  dans le cadre d'un développement de l'énergie libre limitée à l'ordre 6 (courbe en trait plein).

Ainsi que le développement en série de la relation (III.3.5-19) au voisinage de  $T = T_{C_2}$  conduit à l'expression :

$$C_{11} - C_{12} = C_{11}^0 - C_{12}^0 + U_2 (T_{c_2} - T)^3 - V_2 (T_{c_2} - T)^2 + S_2 (T_{C_2} - T) - W_2$$

III.3.5-22

$$\text{avec } U_2 = \frac{A_2}{B^4}, \quad V_2 = \frac{A_2}{B^3}, \quad S_2 = \frac{A_2}{B^2} \text{ et } W_2 = \frac{A_2}{B}.$$

Dans le fait que  $C_{11}^0 - C_{12}^0 \approx C_{11}^0 = 130 \text{ GPa}$  en phase quadratique, et à l'aide des valeurs

$$U_2 = 11.7 \cdot 10^{-3} \text{ GPa K}^{-2} \quad V_2 = 6 \text{ GPa K}^{-1} \quad W_2 = 785 \text{ GPa},$$

obtenues en ajustant les paramètres de l'expression (III.3.5-22) à partir des résultats expérimentaux disponibles [8], les variations en température de la constante élastique ( $C_{11} - C_{12}$ ) sont présentées sur la figure (III – 15).

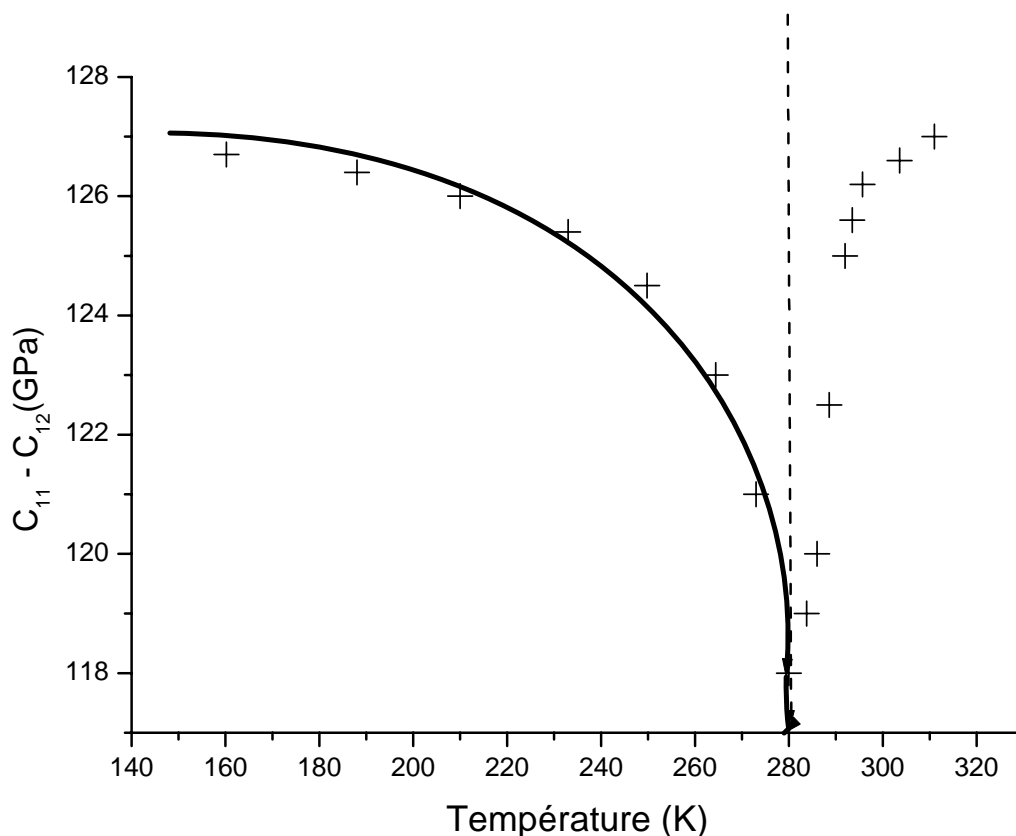


Figure III – 15 : Evolution en fonction de la température de la constante élastique

$C_{11} - C_{12}$  de  $RbAlF_4$ . Les croix représentent les résultats expérimentaux.

La courbe en trait plein au-dessous de  $T_{C_2}$  représente les valeurs calculées.

Finalement, après le développement en série de la relation (III.3.5-20) au voisinage de  $T = T_{C_2}$

l'expression  $C_{33}$  sera :

$$C_{33} = C_{33}^Q - U_3 (T_{c_2} - T)^2 + V_3 (T_{c_2} - T) - W_3 \quad \text{III.3.5-23}$$

$$\text{Avec } U_3 = \frac{A_3}{B^3}, \quad V_3 = \frac{A_3}{B^2} \text{ et } W_3 = \frac{A_3}{B}.$$

De la valeur estimée  $C_{33}^Q = 94.7 \text{ GPa}$  dans la phase quadratique, et des valeurs :

$$U_3 = 2.610^{-4} \text{ GPa K}^{-2}, \quad V_3 = 4.510^{-2} \text{ GPa K}^{-1}, \quad W_3 = 10.7 \text{ GPa}$$

obtenues par l'ajustement des paramètres de l'expression (III.3.5-20) à partir des résultats expérimentaux disponibles [8], les variations de  $C_{33}$  en fonction de la température sont représentées sur la figure (III – 16).

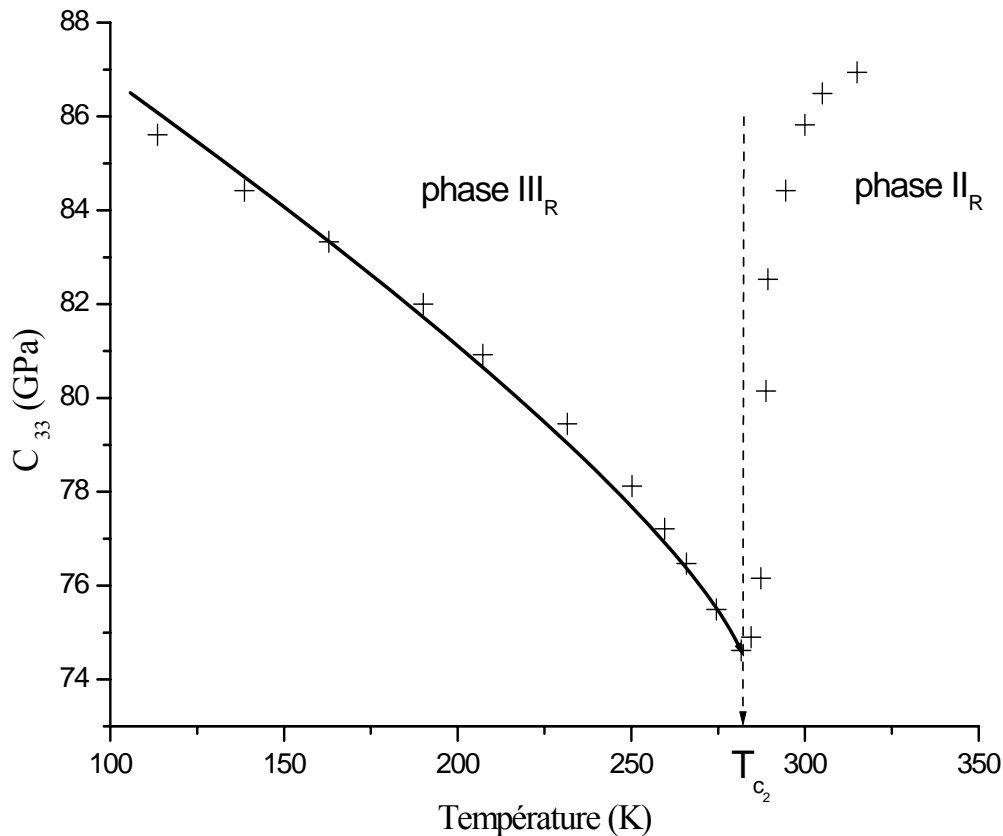


Figure III – 16 : Evolution en fonction de la température de la constante élastique  $C_{33}$   $RbAlF_4$ . Les croix représentent les résultats expérimentaux. La courbe en trait plein au-dessous de  $T_{C_2}$  représente les valeurs calculées.

Il est clair que ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux [3], et que la loi proposée permet de bien décrire le comportement de ces constantes jusque dans le proche voisinage de la transition.

Le reste des constantes élastiques  $C_{44}$  et  $C_{66}$  gardent leur dépendance normale en température, qu'elle est généralement linéaire, ses expressions ont donc les formes :

$$C_{44} = C_{44}^0 + aT \quad \text{III.3.5-24}$$

$$C_{66} = C_{66}^0 + bT \quad \text{III.3.5-25}$$

Les valeurs  $C_{44}^0 \approx 24.8 \text{ GPa}$  et  $C_{66}^0 \approx 40 \text{ GPa}$  dans la phase quadratique de  $\text{RbAlF}_4$  et les valeurs des paramètres  $a = -9 \cdot 10^{-3} \text{ GPa K}^{-1}$  et  $b = -4 \cdot 10^{-3} \text{ GPa K}^{-1}$  obtenues par l'ajustement des deux relations (III.3.5-24 et 25) à partir des données expérimentales [8], nous permet de tracer les variations en température de  $C_{44}$  et  $C_{66}$  figures (III-17 et 18).

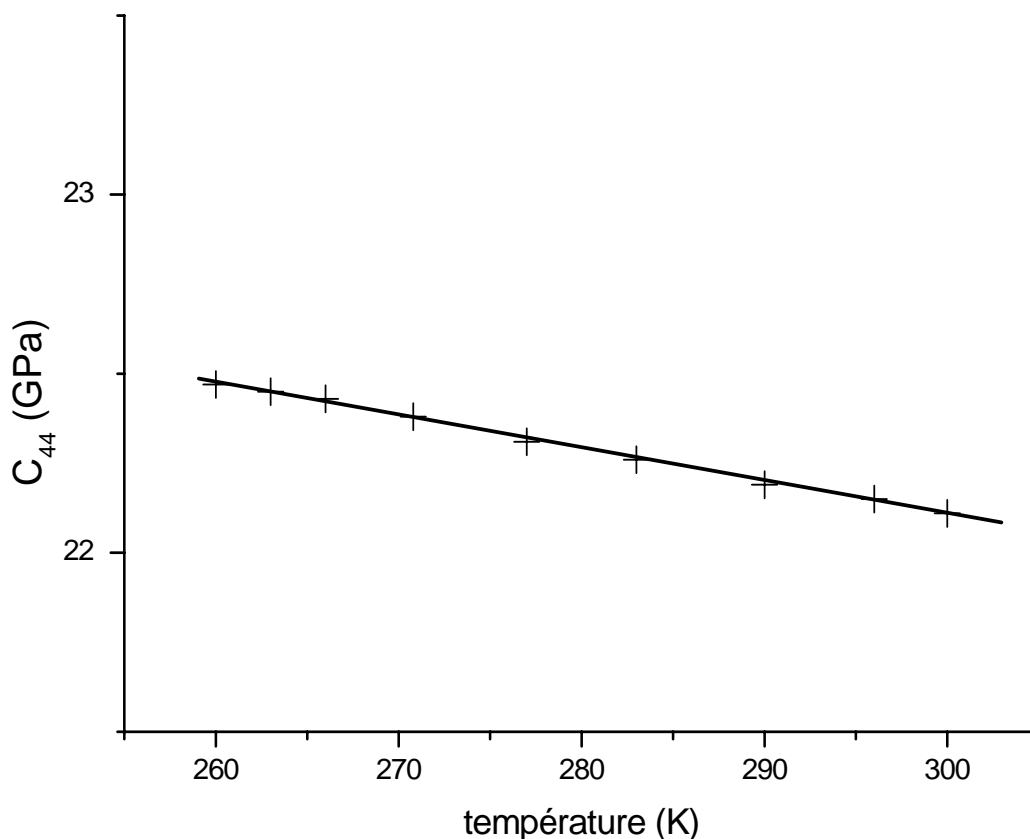


Figure III – 17 : Evolution en fonction de la température de la constante élastique  $C_{44}$  de  $\text{RbAlF}_4$ . Les croix représentent les résultats expérimentaux. La courbe en trait plein représente les valeurs calculées.

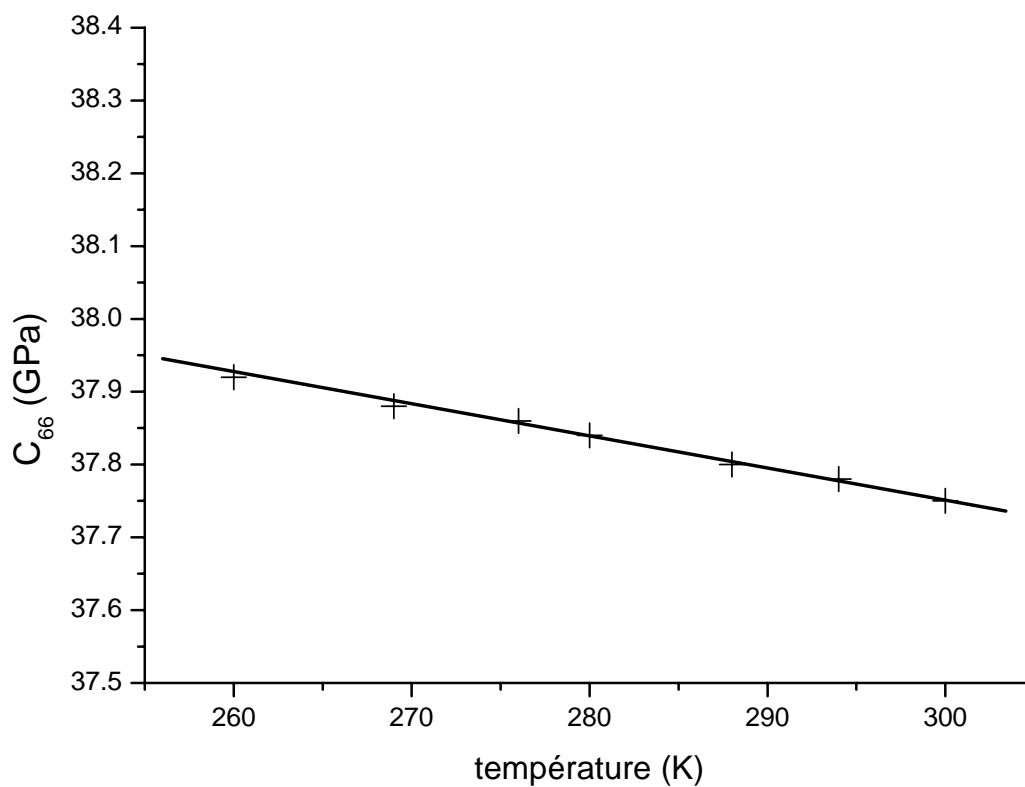


Figure III – 18 : Evolution en fonction de la température de la constante élastique  $C_{66}$  de  $RbAlF_4$ . Les croix représentent les résultats expérimentaux. La courbe en trait représente les valeurs calculées.

Finalement on remarque un bon accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées dans le cadre du modèle proposé.

## Conclusion

La théorie de Landau des transitions de phases nous a donc permis d'interpréter les principaux comportements des constantes élastiques au voisinage de la transition non ferroïque et de la transition ferroélastique impropre de  $RbAlF_4$ . Elle conduit à prévoir que la constante élastique  $C_{11}$  dans la transition non ferroïque et les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{11} - C_{12}$  dans la transition ferroélastique impropre de  $RbAlF_4$  peuvent être affectées par la transition, résultats en accord avec les observations et les résultats expérimentaux. La description rigoureuse de l'évolution des constantes élastiques est difficile car la valeur du paramètre  $\theta$ , liant les amplitudes relatives des deux composantes  $\psi_1$  et  $\psi_2$  du paramètre d'ordre, obéit à une équation compliquée comportant un grand nombre de paramètres indépendants. Les possibilités d'évolution de  $\theta$  sont une conséquence de l'existence, à plus haute température, de la transition non ferroïque. L'approximation consiste à ignorer cette première transition, nous a cependant conduit à une description quantitative du comportement de  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{11} - C_{12}$ , bien représentative des résultats expérimentaux.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. BROSSET, Z. ANORG. Allg. Chem. 235 , 139 - 147 ( 1937 )
- [2] A. BULOUE Thèse d'état, Université Paris VI – Le Mans (1985)
- [3] M. PAPIN Thèse de doctorat de l'Université du Maine – Le Mans (1991)
- [4] C. LAUNAY Thèse de doctorat de l'Université Paris VI – Le Mans (1985)
- [5] S.RIOS Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1997)
- [6] A. BULOUE and J. NOUET J. Phys. C: Solid State Phys 15 183-196 (1982)
- [7] J. M. LAUNAY, A. BULOUE, A.W.HEWAT A. GIBAUD J. NOUET and  
J.Y.LAVAL J. Physique 46, 173 - 184 (1985)
- [8] M. DEBIECHE Thèse de doctorat de l'Université du Maine – Le Mans (1989)
- [9] A. M. GLAZER. Aacta. Cryst. A 31, 756 - 762 (1975)
- [10] L. LANDAU E. LIFCHITZ Physique Statistique tome V (1976)
- [11] W. COCHRAN, Adv. Phys. 9, 387 (1960)
- [12] P. PAPON, J. LEBLOND, P.G. GENNE
- [13] B EL MOASRANI F KATOUT la Physique du corps solide (O P U Alger)
- [14] A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL, G.H. WEISS and I.P. IPATOVA  
Theory of dynamics in the harmonic approximation  
Solid state Physics supplement 3 (1971)
- [15] E. DIEULESAINT D. ROYER Onde élastique dans les solides  
(MASSON et C<sup>ie</sup>, Edistion), (1974).
- [16] L. LANDAU, E. LIFCHITZ Théorie de l'élasticité tome VII Edition MIR
- [17] O.V.KOVALEV. Irreducible Representations of the Space Groups  
(Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1965)  
Physique des transitions de phases Concepts et applications  
DUNOD, Paris, 1999
- [18] THEO KAHAN Physique Théorique II Presses Universitaires  
Paris (1968)
- [19] J.ZAK, A.CACHER, H.GLUCK and Y.GUR The Irreducible Representations  
of the Space Groups (Benjamin, New York, 1965)
- [20] N. BOCCARA, Symétries Brisées, HERMANN Paris (1976)
- [21] J.C. TOLEDANO and P. TOLEDANO  
The Landau Theory of phase transitions  
World Scientific lecture Notes in physics, vol.3. (Singapore 1987).

- [22] J.C. TOLEDANO Extrait ANNALES DES TELECOMMUNICATIONS  
Tome 29 n°: 7-8 (1974)
- [23] W.EHWALD *adv .phys*, 22, 721(1973)
- [24] J.C.SLONCZEWSKI and H.THOMAS, *Phys. Rev. B1*, 3599 (1970)
- [25] R.BURRIEL, J. BARTOLOME, D. GONZALEZ, R. NAVARRO, C.RIDOU,  
M.ROUSSEAU and A.BULOU,  
*J. Phys. C: Solid State Phys.*20, 2819-2827 (1987).
- [26] A.D. BRUCE and R.A. COWLEY *Structural Phase Transitions*  
Taylors and Francis LTD (Londres 1981)
- [27] A.BULOU, M.ROUSSEAU, J. NOUET, P.L. LOYZANCE,  
R. MOKHLISSE and M.COUZI  
*J. Phys. C: Solid State Phys.*20, 2819-2827 (1987).