

RAPPORTS C. E. A.

n^{os} 140, 142, 143, 144, 145, 146, 147 et 148

COMMISSARIAT
A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
BIBLIOTHÈQUE

JUILLET 1952

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Service de Documentation
Laboratoires du Fort de Châtillon
Fontenay-aux-Roses

33

TABLE DES MATIÈRES

- Rapport C. E. A. n° 140 HERING H., PERIO P.
Sur les équilibres des oxydes d'uranium entre
 UO_2 et U_3O_8 .
Bull. Soc. chim. Fr. 1952, 19, p. 351.
- Rapport C. E. A. n° 142 WEILL J., ROGOZINSKY A., RASTOIX G.,
JANOT P.
Stylo-électromètre, dosimètre de poche.
J. Radiol. Electrol. 1952, 33, 1-2, 43-45.
- Rapport C. E. A. n° 143 COPPENS R., VERNONIS G.
Détermination expérimentale du coefficient d'ab-
sorption des rayons α d'un corps de composition
chimique inconnue et recherche de la teneur en
uranium et en thorium d'un corps radioactif par
autoradiographie.
C. R. Acad. Sci. Fr. 1952, 234, p. 1974-1976.
- Rapport C. E. A. n° 144 HERPIN A.
Sur un nouveau type de forces interioniques.
J. Phys. Radium, Fr. 1952, 13, p. 243.
- Rapport C. E. A. n° 145 KOWARSKI L.
Energie nucléaire : des piles de laboratoire aux
piles de puissance.
Technique moderne, 1952, 44, 5, 1-7.
- Rapport C. E. A. n° 146 LEVEQUE P.
Une nouvelle électrode polarographique.
J. Chim. Phys. 1952, 49, 5, 270-272.
- Rapport C. E. A. n° 147 ERTAUD A., ZALESKI P.
Mesure des densités de neutrons par autoradio-
graphie de détecteurs.
C. R. Acad. Sci. Fr. 1952, 234, p. 1969-1971.
- Rapport C. E. A. n° 148 PICHAT L., AUDINOT M.
Microsynthèses pour l'emploi de carbone 13 ou de
carbone 14. — III. Essai de préparation de
formaldéhyde par décomposition du triphé-
nyl-1-1-1 éthanol-2.
Bull. Soc. chim. Fr. 1952, 5-6, p. 466.

SUR UN NOUVEAU TYPE DE FORCES INTERIONIQUES

PAR ANDRÉ HERPIN

Commissariat à l'Énergie atomique. Fort de Châtillon

On sait que les relations de Cauchy sont démontrées sous les hypothèses suivantes : les forces interioniques ne dépendent que de la distance (forces centrales), au cours d'une déformation, les ions se déplacent comme s'ils appartenaient à un continuum. Les relations de Cauchy n'étant pratiquement jamais satisfaites, on a cherché à se libérer de ces hypothèses, et en général, ce fut à la première qu'on s'attaqua, car la seconde est inébranlable pour les cristaux à haute symétrie, en particulier lorsque chaque ion est un centre de symétrie.

Dans la théorie atomique des solides, on doit expliquer les forces interioniques en considérant les ions comme formés d'un noyau entouré de couches électroniques à symétrie sphérique, tout au moins pour les ions normaux (non paramagnétiques). Avec un tel modèle, et pour un cristal à haute symétrie (c'est le cas de tous les cristaux à caractère ionique marqué), il est impossible de faire apparaître un écart aux relations de Cauchy si l'on n'envisage pas la *déformation des ions sous l'effet du champ cristallin*. Nous avons mis en évidence que cette déformation existe même si la symétrie du cristal est élevée et quelle peut être estimée.

Nous considérons un solide formé d'ions a, b, c, \dots , de valences respectives z_a, z_b, z_c, \dots , que nous déformons, le déplacement de l'ion a ayant pour composantes u_α^a ($\alpha = 1, 2, 3$), et nous calculons son énergie potentielle U en fonction des déplacements. On obtient, en utilisant la formule des approximations successives :

$$U = \langle o | U | o \rangle + \sum_i \frac{|\langle i | U | o \rangle|^2}{E_i - E_0},$$

o est l'état fondamental du solide et i un état excité quelconque, E_0 et E_i étant les énergies correspondantes. Le premier terme correspond à l'énergie électrostatique (énergie de Madelung-forces répulsives entre atmosphères électroniques-forces d'échange). Ce n'est que dans le second terme qu'on peut faire apparaître la déformabilité des ions. On y trouve les forces de Van der Waals provenant d'une interaction dipôle-dipôle ou dipôle-quadrupôle; pour les obtenir, il faut considérer les états i dans lequel deux ions a et b sont dans un état excité. Mais dans un cristal ionique, il existe des termes beaucoup plus intéressants correspondants à des états i dans lesquels un seul des ions a , par exemple, est dans un état excité. Si, dans la transition o, i , apparaît un moment dipolaire défini par sa valeur quadratique moyenne $M_{\alpha i}^2(a)$, on obtient comme contribution

au potentiel élastique (quadratique par rapport aux déplacements) :

$$U_{\text{el}} = \sum_a U_{\text{el}}^a,$$

$$U_{\text{el}}^a = \sum_b \sum_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \sum_c z_c \Gamma_{\alpha}^0(a, c) \right\} \\ \times z_b \Gamma_{\alpha}^{\beta\gamma}(a, b) P_a(u_\beta^a - u_\beta^b)(u_\gamma^a - u_\gamma^c) \\ + \sum_{b,c} \sum_{\alpha\beta\gamma} z_b z_c \Gamma_{\alpha}^3(a, b) \\ \times \Gamma_{\alpha}^{\beta\gamma}(a, c) P_a(u_\beta^a - u_\beta^b)(u_\gamma^a - u_\gamma^c),$$

$$P_a = \sum_i \frac{M_{\alpha i}^2(a)}{E_0 - E_i},$$

avec

$$\Gamma_{\alpha}^0(a, b) = -e^2 \frac{r_{\alpha}^2}{r^4}; \quad \Gamma_{\alpha}^3(a, b) = e^2 \left(z \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3} \right),$$

$$\Gamma_{\alpha}^{\beta\gamma} = -e^2 \left(\frac{15}{2} \frac{r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma}}{r^7} - \frac{3}{2} \frac{r_{\alpha} \delta_{\beta\gamma}}{r^5} \right)$$

(r = distance des ions).

Cette énergie d'aspect assez inhabituel correspond au couplage de l'ion a déformé dans le champ créé par le déplacement des ions b et c . La première ligne disparaît si chaque ion est un centre de symétrie. Il reste cependant, pour des déplacements quelconques, la seconde ligne qui correspond à un couplage mixte incompatible avec les forces centrales. Mais si la déformation est linéaire (déformation de l'élasticité classique) chaque atome reste, pendant la déformation, centre de symétrie de l'ensemble, et le second terme disparaît également. On peut donc en conclure que le type de force que nous considérons contribue aux forces interioniques dans une déformation quelconque (par exemple de la branche optique) mais ne peut être responsable des écarts aux formules de Cauchy.

Nous n'avons envisagé que le couplage par l'intermédiaire du moment dipolaire induit dans un ion par le champ cristallin déformé par le déplacement des voisins. Mais on peut également considérer le couplage par l'intermédiaire du moment quadrupolaire induit. Le résultat est tout à fait analogue à (2), avec des valeurs différentes des coefficients Γ , mais la force n'est plus nulle dans une déformation linéaire. On doit donc penser que *pour des solides à caractère ionique marqué* (NaCl, MgO par exemple), *les écarts aux relations de Cauchy peuvent s'expliquer*

par le couplage d'un ion déformé avec le champ résultant du déplacement des voisins.

Un calcul grossier montre que les forces sont de même ordre que les forces de Van der Waals. Elles sont d'autant plus grandes que la valence des ions est plus forte et que leur polarisabilité est plus grande, ce que confirme l'expérience (l'écart aux relations de Cauchy est plus fort pour MgO que pour NaCl).

Ces calculs montrent de plus que l'énergie potentielle du réseau doit s'écrire sous la forme

$$U = \sum_{a,b,c} \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta}^{a,b,c} (u_{\alpha}^a - u_{\alpha}^b) (u_{\beta}^a - u_{\beta}^c),$$

plus générale que celle utilisée habituellement.

Manuscrit reçu le 19 février 1952.

(Extrait du *Journal de Physique et le Radium*, Tome 13, avril 1952, p. 243)