



**HAL**  
open science

## Polarisabilité électronique des ions dans des cristaux uniaxes. I. système trigonal

E. Uzan, V. Chandrasekharan

► **To cite this version:**

E. Uzan, V. Chandrasekharan. Polarisabilité électronique des ions dans des cristaux uniaxes. I. système trigonal. *Journal de Physique*, 1972, 33 (8-9), pp.771-780. 10.1051/jphys:01972003308-9077100 . jpa-00207304

**HAL Id: jpa-00207304**

**<https://hal.science/jpa-00207304v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
 Physics abstracts :  
 18.10

## POLARISABILITÉ ÉLECTRONIQUE DES IONS DANS DES CRISTAUX UNIAxes. I. SYSTÈME TRIGONAL

E. UZAN et V. CHANDRASEKHARAN

Laboratoire des Hautes Pressions, CNRS, 92-Bellevue

(Reçu le 22 octobre 1971, révisé le 8 mars 1972)

**Résumé.** — Nous avons calculé les polarisabilités électroniques des ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{O}^{--}$  à partir des indices de réfraction de la calcite et de la magnésite, en tenant compte de tous les termes d'interaction entre les dipôles dans un modèle statique. Ces termes ont été obtenus par la méthode de sommation d'Ewald. Nous donnons des courbes de dispersion des polarisabilités de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{O}^{--}$  dans la région de transparence de la calcite.

**Abstract.** — Electronic polarizabilities of ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  and  $\text{O}^{--}$  have been calculated from the refractive indices of calcite and magnesite, taking into account all dipole interaction terms in a static model. These are obtained by Ewald's summation. Dispersion curves of polarizabilities of  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{O}^{--}$  in the transparent region of calcite are given.

1. **Introduction.** — Pour expliquer la biréfringence des carbonates de calcium (calcite et aragonite), Bragg [1] a adopté un modèle statique dans lequel chaque ion acquiert, sous l'effet d'un champ local, un moment dipolaire associé à une polarisabilité scalaire caractéristique du type d'ion. Il calcule alors le champ local en chaque ion, par sommation sur un nombre limité d'ions voisins. En utilisant les valeurs de polarisabilités disponibles dans la littérature, Bragg a pu ainsi calculer des valeurs des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire,  $n_o$  et  $n_e$ , de la calcite et de l'aragonite en accord satisfaisant avec les valeurs observées à  $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ . Il a montré en particulier que la forte biréfringence de ces matériaux était liée à la présence du radical plan  $\text{CO}_3^{--}$ .

Dans le présent article, nous reprenons le modèle de Bragg pour l'appliquer au problème inverse : déduire les polarisabilités des valeurs des indices, pour des cristaux du type calcite. Mais, grâce à la méthode de sommation d'Ewald [2] d'une part, aux moyens de calcul modernes d'autre part, nous avons pu nous affranchir de certaines des hypothèses simplificatrices de Bragg et effectuer un calcul plus précis des champs locaux. Nous avons calculé ainsi des valeurs de la polarisabilité des ions  $\text{O}^{--}$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  dans des cristaux uniaxes, alors que Tessman *et al.* [3] ont obtenu celles des ions de cristaux d'halogénures alcalins. De plus, nous donnons la dispersion des polarisabilités des ions  $\text{O}^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$  (calcite) dans la région 1 800-6 000  $\text{ \AA}$ .

2. **Structure cristalline.** — La calcite, la magnésite

et le nitrate de sodium appartiennent au groupe spatial  $D_{3d}^6$  ( $R\bar{3}c$ ). La maille élémentaire (Fig. 1)

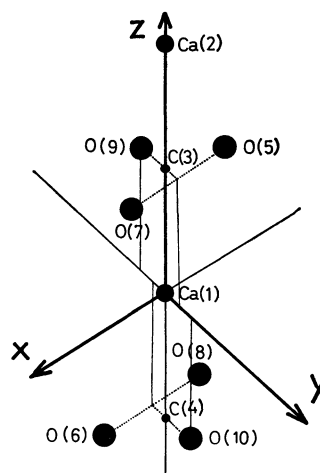


FIG. 1. — Structure des cristaux du type de la calcite.

comporte 2 unités formulaires. Les radicaux  $\text{CO}_3^{--}$  (ou  $\text{NO}_3^-$ ) sont plans et leur normale commune est parallèle à l'axe optique (axe trigonal OZ).

Les calculs se rapportent à un système d'axes cartésien OXYZ, où OZ est la direction de l'axe optique et OY celle d'un axe binaire. Les relations de changement de coordonnées entre ce référentiel et le référentiel trigonal, du réseau direct ou réciproque, sont données par exemple dans Slater [4].

Nous rappelons, dans le tableau I, les coordonnées des ions de la maille origine et, dans le tableau II,

TABLEAU I

Position des ions de la maille élémentaire d'un cristal du type de la calcite.

$$\text{Avec : } s = (2a/\sqrt{3}) \sin \theta/2 \text{ et } r = \sqrt{a^2 - s^2}$$

Coefficient	Référentiel trigonal			Référentiel trirectangle		
	$x_1$ $a$	$x_2$ $a$	$x_3$ $a$	$X$ $s/2$	$Y$ $\sqrt{3} s/2$	$Z$ $r$
Ca (1) . . . .	0	0	0	0	0	0
Ca (2) . . . .	0,5	0,5	0,5	0	0	1,5
C (3) . . . . .	0,25	0,25	0,25	0	0	0,75
C (4) . . . . .	- 0,25	- 0,25	- 0,25	0	0	- 0,75
O (5) . . . . .	0,25 - $u$	0,25 + $u$	0,25	- 3 $u$	$u$	0,75
O (6) . . . . .	- (0,25 - $u$ )	- (0,25 + $u$ )	- 0,25	3 $u$	- $u$	- 0,75
O (7) . . . . .	0,25 + $u$	0,25	0,25 - $u$	3 $u$	$u$	0,75
O (8) . . . . .	- (0,25 + $u$ )	- 0,25	- (0,25 - $u$ )	- 3 $u$	- $u$	- 0,75
O (9) . . . . .	0,25	0,25 - $u$	0,25 + $u$	0	- 2 $u$	0,75
O (10) . . . .	- 0,25	- (0,25 - $u$ )	- (0,25 + $u$ )	0	2 $u$	- 0,75

les paramètres cristallographiques figurant au tableau I, pour la calcite et la magnésite [4], [5].

TABLEAU II

Paramètres cristallographiques de la calcite et de la magnésite

	$\theta$	$a$ (Å)	$u$	$v$ ( $m^3 \times 10^{30}$ )
Calcite . . .	46° 6'	6,36	0,243	121,856 66
Magnésite .	48° 12'	5,61	0,257 (*)	89,930 198

(\*) Estimation des auteurs (cf. § 10).

3. **Modèle de Bragg et champ local.** — Nous reprenons le modèle simple de Bragg où chaque ion, en  $s$ , est caractérisé par une polarisabilité électronique scalaire et, en conséquence, par un moment dipolaire induit  $\mathbf{p}(s)$  sous l'influence d'un champ local  $\mathbf{E}(s)$ . De plus, lorsque ce dernier est dû à un champ électromagnétique de fréquence optique, Bragg suppose que les noyaux des ions sont fixes.  $\mathbf{E}(s)$  est égal à la somme du champ extérieur  $\mathbf{E}$  appliqué au cristal et du champ  $\mathbf{E}_d(s)$  dû à tous les autres dipôles.

Dans le cas des cristaux cubiques à symétrie très élevée comme NaCl et CsCl,  $\mathbf{E}_d(s)$  est égal au champ de Lorentz, comme l'ont montré Born et Huang [6]. La relation de Lorentz-Lorenz est alors applicable. Pour plusieurs cristaux de ce type, Tessman *et al.* [3] ont montré que le facteur de Lorentz est bien 1/3 et ont déduit les polarisabilités individuelles d'ions à partir des indices de réfraction. Pour les autres cristaux cubiques appartenant aux classes de symétrie :  $T_h$ ,  $T_d$  et  $O_h$ , qui ne possèdent pas de pouvoir rotatoire, le champ  $\mathbf{E}_d(s)$  n'est plus forcément identique au champ de Lorentz mais il est toujours parallèle à  $\mathbf{E}$ .

Il n'en est plus ainsi quand le cristal est anisotrope [1]. Soit  $\mathbf{r}(l, k)$  et  $\mathbf{r}(k)$  les vecteurs positions dans le système trigonal de la particule de type  $k$  qui appar-

tient à la maille  $l$  et à la maille origine, respectivement. La contribution à  $\mathbf{E}_d(s)$  des ions de type  $k$  est :

$$\mathbf{E}_d(k s) = \frac{\mathbf{T}(k s) \mathbf{p}(k)}{4 \pi \epsilon_v} \quad (1)^{(1)}$$

où  $\epsilon_v$  désigne la permittivité du vide ; le moment dipolaire induit en  $s$  est :

$$\mathbf{p}(k) = \epsilon_v \alpha(k) \mathbf{E}(k) \quad (2)^{(1)}$$

et la composante générale du tenseur  $\mathbf{T}(k s)$  est donnée par :

$$T_{\alpha\beta}(k s) = \sum_{l'} \frac{3 R_{\alpha}(l, k s) R_{\beta}(l, k s) - \delta_{\alpha\beta} R^2(l, k s)}{R^5(l, k s)} \quad (3)^{(1)}$$

avec les vecteurs interatomiques :

$\mathbf{R}(l, k s) = \mathbf{r}(l, k) - \mathbf{r}(s)$  et  $\mathbf{R}(k s) = \mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(s)$ , soit  $R(l, k s) = |\mathbf{R}(l, k s)|$  et  $R(k s) = |\mathbf{R}(k s)|$ . La relation (3) est valable quand le vecteur d'onde est faible par rapport à la dimension de la maille élémentaire du réseau réciproque, et  $l'$  signifie qu'il faut exclure le terme  $\mathbf{R}(k k)$ . L'expression du champ local en  $s$  est donc :

$$\mathbf{E}(s) = \mathbf{E} + \sum_{k=1}^m \frac{\mathbf{T}(k s) \alpha(k) \mathbf{E}(k)}{4 \pi} \quad (4)^{(1)}$$

où  $m$  représente le nombre d'ions que comporte une maille élémentaire dont le volume sera désigné par  $v$ .

Par définition, le vecteur polarisation  $\mathbf{P}$  est donné par :

$$\mathbf{P} = \epsilon_v \sum_{s=1}^m \frac{\alpha(s) \mathbf{E}(s)}{v} \quad (5)^{(1)}$$

(1) Le terme  $\exp(i(\omega t + k \cdot r))$  (pour  $k = 0$ ) s'élimine dans chaque membre des éq. (1) à (6). Les termes relatifs aux champs permanents ( $\omega = 0$ ) ne doivent pas figurer dans ces équations.

Ainsi,  $\underline{\epsilon}$  représentant le tenseur diélectrique du cristal et 1 le tenseur unité, on a :

$$(\underline{\epsilon} - 1) \mathbf{E} = \sum_{s=1}^m \frac{\alpha(s) \mathbf{E}(s)}{v} \quad (6) \quad (1)$$

Pour les carbonates, nous avons fait l'hypothèse que l'ion central du radical  $\text{CO}_3^{--}$  est  $\text{C}^{4+}$ , dont la polarisabilité est très faible [3] :  $\alpha(3) = \alpha(4) \approx 0$ . Il en est de même pour l'ion  $\text{N}^{5+}$ , dans le cas du nitrate. Aussi, comme Bragg, nous négligeons leurs contributions à  $\mathbf{P}$ . Donc, on ne considère que 8 ions : 2  $\text{Ca}^{++}$  (ou 2  $\text{Mg}^{++}$ ) et 6  $\text{O}^{--}$  :  $\alpha(1) = \alpha(2) = \beta$  (ou  $\gamma$ ) et

$$\alpha(5) = \alpha(6) = \dots = \alpha(10) = \alpha,$$

ce qui fait intervenir 64 tenseurs  $\mathbf{T}(ks)$  dépendant uniquement du vecteur interatomique  $\mathbf{R}(ks)$  (tableau III)

dans la maille origine. ( $\alpha, \beta, \gamma$  sont les polarisabilités électroniques des ions  $\text{O}^{--}, \text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  respectivement.)

**4. Méthodes de sommation.** — Pour calculer ces tenseurs, la méthode adoptée par Bragg consiste à scinder la sommation en considérant d'une part les dipôles intérieurs à une grande sphère de rayon  $\rho$  et d'autre part, les dipôles extérieurs à cette sphère, donnant le facteur de Lorentz. Mais les sommations sont lentement convergentes <sup>(2)</sup> quand  $\rho$  augmente [1]. Aussi, avons-nous utilisé la méthode de sommation d'Ewald [2], [7] qui donne pour la composante  $T'_{\alpha\beta}(ks)$  la relation où on a retranché de  $T_{\alpha\beta}(ks)$  le facteur de Lorentz ( $4\pi/3v$ )  $\delta_{\alpha\beta}$  pour rendre nulle la somme des termes diagonaux  $T'_{\alpha\alpha}(ks)$ .

$$T'_{\alpha\beta}(ks) = -\frac{4\pi}{3v} \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{v} \sum_{h'} \frac{g_{\alpha}(h) g_{\beta}(h)}{g^2(h)} \exp\left[-\frac{g^2(h)}{4G^2}\right] \exp[i\mathbf{g}(h) \cdot \mathbf{r}(s)] +$$

$$+ \sum_{l'} \frac{R_{\alpha}(l, ks) R_{\beta}(l, ks)}{R^5(l, ks)} \left\{ 3 \operatorname{erfc}(y) + \frac{\exp(-y^2)(4y^3 + 6y)}{\sqrt{\pi}} \right\}$$

$$- \left\{ \operatorname{erfc}(y) + \frac{2y \exp(-y^2)}{\sqrt{\pi}} \right\} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3(l, ks)} \quad (7)$$

avec  $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-x^2) dx$  où  $y = GR(l, ks)$ ,

TABLEAU III

Tableau symétrique des composantes du vecteur interatomique  $\mathbf{R}(ks)$  dans le système OXYZ (on supprime  $k = 3$  et  $k = 4$  correspondant aux ions de carbone). En gros caractères, désignation des tenseurs d'interaction interatomique.

	Ca (1)	Ca (2)	O (5)	O (6)	O (7)	O (8)	O (9)	O (10)
Ca (1)	0 0 0 1							
Ca (2)	0 0 1,5 2	0 0 0 1						
O (5)	-3 U U 0,75 10	-3 U U -0,75 11'	0 0 0 1					$\frac{1}{2}$
O (6)	3 U -U -0,75 10	3 U -U -2,25 11'	6 U -2 U -1,5 9	0 0 0 1				
O (7)	3 U U 0,75 11	3 U U -0,75 10'	6 U 0 0 3	0 2 U 1,5 4	0 0 0 1			
O (8)	-3 U -U -0,75 11	-3 U -U -2,25 10'	0 -2 U -1,5 4	-6 U 0 0 3	-6 U -2 U -1,5 9'	0 0 0 1		
O (9)	0 -2 U 0,75 6	0 -2 U -0,75 6'	3 U -3 U 0 7'	-3 U -U 1,5 8'	-3 U -3 U 0 7	3 U -U 1,5 8	0 0 0 1	
O (10)	0 2 U -0,75 6	0 2 U -2,25 6'	3 U U 1,5 8'	-3 U 3 U 0 7'	-3 U U 1,5 8	3 U 3 U 0 7	0 4 U 1,5 5	0 0 0 1

(2) Les sommations n'ont pas de convergence absolue, mais oscillante, car le nombre de dipôles augmente proportionnellement à  $\rho^3$  alors que les interactions entre dipôles sont proportionnelles à  $1/\rho^3$ .

$G$  étant un paramètre arbitraire ;  $\mathbf{g}(h)$  représente le vecteur position dans le système trigonal d'un point  $h$  du réseau réciproque,  $g(h) = |\mathbf{g}(h)|$  et  $h'$  signifie qu'il faut exclure le terme  $h = 0$ . Pour les tenseurs  $\underline{\mathbf{T}}'(kk)$ , il intervient une contribution supplémentaire  $4 G^3 \delta_{\alpha\beta} / (3 \sqrt{\pi} a^3)$  due à  $\mathbf{R}(kk)$  ;  $a$  représente la dimension de la maille élémentaire.

L'éq. (4) devient :

$$\mathbf{E}(s) = \mathbf{E}' + \sum_{k=1}^m \frac{\underline{\mathbf{T}}'(ks) \alpha(k) \mathbf{E}(k)}{4 \pi} \quad (8)$$

où

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3 \epsilon_v}$$

Nous avons établi que la valeur du paramètre  $G$  qui assure la convergence la plus rapide, est donnée par :

$$G = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt[4]{(3 - 4 \sin^2 \theta/2) \operatorname{tg}^2 \theta/2}} \quad (9)$$

$\theta$  désignant l'angle entre deux vecteurs de base du réseau direct :  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$  (trigonal). Dans le cas de la calcite,  $G$  est de l'ordre de 2,2. Pour réduire le temps de calcul sans perdre sur la précision, nous avons adopté dans les programmes, pour  $\operatorname{erfc}(y)$ , le développement [8] suivant :

$$\operatorname{erfc}(y) = [0,254\ 829\ 592\ t - 0,284\ 496\ 736\ t^2 + 1,421\ 413\ 731\ t^3 - 1,453\ 152\ 027\ t^4 + 1,061\ 405\ 429\ t^5] \exp(-y^2) \quad (10)$$

avec :

$$t = \frac{1}{1 + 0,327\ 591\ 1\ y}$$

**5. Calcul simplifié.** — Avant de poursuivre le raisonnement, nous allons considérer deux hypothèses simplificatrices. La première consiste à adopter le système simplifié suivant : les trois ions d'oxygène d'un radical sont remplacés par un ion fictif situé au centre du triangle qu'ils forment et qui est affecté d'une polarisabilité ellipsoïdale :

$$\alpha_{||} = \frac{3 \alpha}{1 + 2 \alpha/A} \quad \text{et} \quad \alpha_{\perp} = \frac{3 \alpha(1 + \alpha/2 A)}{1 - \alpha/2 A - 11 \alpha^2/4 A^2} \quad (11)$$

avec  $A = 4 \pi d^3$  [9], où  $d$  représente la distance entre deux ions voisins d'oxygène d'un radical. Mais les valeurs des polarisabilités  $\alpha$  et  $\beta$  ainsi calculées (cf. § 8) sont inacceptables : par exemple à  $5\ 893 \text{ \AA}$  :  $\alpha = 11,32 \text{ \AA}^3$  et  $\beta = 26,87 \text{ \AA}^3$ , alors que  $\alpha$  doit être plus grand que  $\beta$ . Ce modèle nous a cependant permis de voir que dans l'interaction de  $\text{CO}_3^{2-}$  avec un autre ion B, les distances interatomiques entre chacun des O et B jouent un rôle important : en conséquence, il est indispensable de faire le calcul complet, en tenant compte de chaque ion de la maille élémentaire.

Dans la seconde, adoptée par Bragg [1], on ne

considère qu'une unité formulaire et on néglige les influences des composantes des moments dipolaires qui ne sont pas dans la direction du champ extérieur, sauf pour les 3 ions d'oxygène d'un même radical. Pour notre part, nous avons tenu compte de toutes les interactions mutuelles.

**6. Tenseurs indépendants.** — Les 64 tenseurs n'étant fonction que de  $\mathbf{R}(ks)$ , on n'en trouve que 17 différents ; c'est une conséquence de la relation de réciprocité  $\underline{\mathbf{T}}'(ks) = \underline{\mathbf{T}}'(sk)$  et de la symétrie de translation <sup>(3)</sup> :  $\underline{\mathbf{T}}'(ks) = \underline{\mathbf{T}}'(l, ks)$ . De plus, seulement 6 d'entre eux sont indépendants, les autres s'en déduisant par les opérations de symétrie propres à ce type de cristaux [10]. Deux d'entre eux n'apparaissant que par leur somme, nous indiquons donc dans le tableau IV, 5 tenseurs  $T'_1, T'_2, H'_3 = T'_3 + T'_4, T'_5$  et  $T'_6$ , exprimés dans le système OXYZ, ainsi que leurs liaisons avec les autres tenseurs. Ces tenseurs sont des fonctions de 13 coefficients indépendants dont les valeurs sont données dans le tableau V ; ces

TABLEAU IV

Tableau complet des tenseurs d'interaction interatomique pour la calcite. La flèche vers le haut correspond à la transformation  $T'_{\varphi=2\pi/3} = RT' R^{-1}$  et celle vers le bas à la transformation  $T'_{\varphi=-2\pi/3} = R^{-1} T' R$  où  $R$  désigne la matrice rotation d'angle  $\varphi$  autour de l'axe OZ. De même  $T'_i = RT'_i R$  où  $R$  désigne la matrice rotation d'angle  $\pi$  autour de OY.

$T'_1 \begin{vmatrix} K & 0 & 0 \\ 0 & K & 0 \\ 0 & 0 & -2K \end{vmatrix}$	$T'_2 \begin{vmatrix} L & 0 & 0 \\ 0 & L & 0 \\ 0 & 0 & -2L \end{vmatrix}$
ATOME de TYPE k ↔ ATOME de TYPE k	
$T'_3 + T'_4 = H'_3 \begin{vmatrix} Q+R & 0 & U \\ 0 & Q-R & 0 \\ U & 0 & -2Q \end{vmatrix} \begin{matrix} \nearrow O(7) \leftrightarrow O(8) \leftrightarrow O(10) \\ \searrow O(5) \leftrightarrow O(9) \leftrightarrow O(6) \leftrightarrow O(7) \end{matrix}$	
$T'_5 \begin{vmatrix} M+N & 0 & P \\ 0 & M-N & 0 \\ P & 0 & -2M \end{vmatrix} \begin{matrix} \nearrow (5) \leftrightarrow O(7) \\ \searrow (7) \leftrightarrow O(5) \end{matrix}$	
$T'_6 \begin{vmatrix} 1/2(V+W) & X & Y \\ X & 1/2(V-W) & Z \\ Y & Z & -V \end{vmatrix} \begin{matrix} \nearrow \text{Ca}(1) \leftrightarrow O(5) \\ \searrow \text{Ca}(1) \leftrightarrow O(6) \\ \text{Ca}(1) \leftrightarrow O(10) \end{matrix}$	
$T'_6 \rightsquigarrow T'_{6'} \begin{vmatrix} 1/2(V+W) & -X & Y \\ -X & 1/2(V-W) & -Z \\ Y & -Z & -V \end{vmatrix} \begin{matrix} \nearrow \text{Ca}(2) \leftrightarrow O(7) \\ \searrow \text{Ca}(2) \leftrightarrow O(8) \\ \text{Ca}(2) \leftrightarrow O(10) \end{matrix}$	

<sup>(3)</sup> Par exemple,  $\mathbf{R}(26) = -\mathbf{R}(25) + \mathbf{R}(l, 0)$ , d'où  $\underline{\mathbf{T}}'(26) = \underline{\mathbf{T}}'(25)$ .

TABLEAU V

Valeurs numériques des 13 termes intervenant dans les 5 tenseurs indépendants, pour la calcite et la magnésite. (Seuls les 6 premiers chiffres significatifs sont exacts.)

	Calcite	Magnésite
K	0,010 614 231	0,011 436 765
L	- 0,016 573 898	- 0,011 873 009
M	- 0,039 381 665	- 0,054 009 926
N	0,015 914 620	0,025 943 049
P	0,047 071 421	0,074 813 653
Q	0,051 754 670	0,054 309 836
R	0,153 648 872	0,161 707 06
U	0,021 641 930	0,037 324 413
V	0,002 048 478	0,004 324 602 7
W	0,031 519 633	0,052 417 777
X	0,073 572 423	0,106 927 90
Y	- 0,055 493 869	- 0,084 563 136
Z	- 0,055 812 426	- 0,080 124 930

valeurs vérifient effectivement les relations indiquées en légende du tableau IV, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on utilise la méthode de Bragg mentionnée au paragraphe 4, même pour  $\rho = 9 a$ .

Nous trouvons que les deux termes les plus élevés (Q + R) et Q - R) sont dans le tenseur ( $H_3$ ) d'interaction ( $O_5 \leftrightarrow O_7$ ) + ( $O_5 \leftrightarrow O_8$ ) ce qui, comme nous le verrons plus loin, confirme l'hypothèse de Bragg [1] que l'anisotropie de la calcite résulte du groupement des 6 ions  $O^{--}$  sur 2 plans parallèles.

7. **Coordonnées de champs symétriques.** — L'éq. (8) peut encore s'écrire :

$$\mathbf{E}(s) = (\underline{\varepsilon} + \underline{\zeta}) \frac{\mathbf{E}}{3} + \sum_{k=1}^m \frac{\underline{\mathbf{T}}'(ks) \alpha(k) \mathbf{E}(k)}{4 \pi} \quad (12)$$

où  $\underline{\varepsilon}$  est diagonal dans le système OXYZ. En se donnant les valeurs de  $\alpha(k)$ , le système de 3  $m$  équations à 3  $m$  inconnues  $\mathbf{E}(s)/|\mathbf{E}|$  peut être résolu ; c'est ce que Bragg a fait, dans le cas simplifié où  $m = 4$ . Les valeurs des indices de réfraction se déduisent alors par la relation (6).

Par des considérations de symétrie, on peut réduire le nombre d'équations à résoudre. Puisque Ca (1) et Ca (2) sont des centres de symétrie, le changement de variables  $\mathbf{E}'_i = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_{i+1}$  et  $\mathbf{E}'_{i+1} = \mathbf{E}_i - \mathbf{E}_{i+1}$  ( $i = 1, 5, 7, 9$ ) décompose ces 8 équations vectorielles en deux ensembles indépendants, l'un de 3 équations en  $\mathbf{E}'_6, \mathbf{E}'_8$  et  $\mathbf{E}'_{10}$ , et l'autre de 5 équations à résoudre en  $\mathbf{E}'_1, \mathbf{E}'_2, \mathbf{E}'_5, \mathbf{E}'_7$  et  $\mathbf{E}'_9$ . Enfin, par les coordonnées de champs symétriques [11] :  $F_1, F_2, \dots, F_{15}$ , formés par des combinaisons linéaires des composantes  $E'_{ix}$  (cf. tableau VI), on diagonalise la matrice d'interaction en 4 blocs de sous-matrices d'ordre 5, 5, 3 et 2.

Par application de la théorie des groupes [10], [12], on retrouve effectivement que les 24 composantes

des 8 champs statiques  $\mathbf{E}(s)$  se décomposent en ( $1 A_{1g} + 2 A_{2g} + 3 E_g$ ) + ( $2 A_{1u} + 3 A_{2u} + 5 E_u$ ) alors que le champ extérieur  $\mathbf{E}$  dans le cristal a le caractère ( $A_{2u} + E_u$ ) ; on n'a donc que 8 équations à résoudre.

8. **Calcul des polarisabilités.** — En prenant un champ électromagnétique, soit perpendiculaire ( $E_x$  ou  $E_y$ ), soit parallèle ( $E_z$ ) à l'axe optique, les éq. (12) et (6) se réécrivent en deux systèmes d'équations :

$$\sum_i \frac{[a_{ij}] \alpha_i F_j}{4 \pi} = F_i - c_i(\varepsilon_k + 2) \quad (12a, b)$$

$$\sum_i \frac{d_i \alpha_i F_i}{v} = \varepsilon_k - 1 \quad (6a, b)$$

où : pour l'onde ordinaire (12a et 6a) :  $\varepsilon_k = n_0^2$  ;  $i, j = 1, \dots, 5$ , avec  $c_1 = c_4 = c_5 = 0$ ,  $c_2 = 2/3$ ,  $c_3 = 2\sqrt{3}/3$ ,  $d_1 = d_4 = d_5 = 0$ ,  $d_2 = 1$ ,  $d_3 = \sqrt{3}$  et  $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta$ ,  $\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha$ , et pour l'onde extraordinaire (12b et 6b) :  $\varepsilon_k = n_e^2$  ;  $i, j = 11, 12, 13$  avec  $c_{11} = 2/3$ ,  $c_{12} = 2\sqrt{3}/3$ ,  $c_{13} = 0$ ,  $d_{11} = 1$ ,  $d_{12} = \sqrt{3}$ ,  $d_{13} = 0$  et  $\alpha_{11} = \beta$ ,  $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha$ . Les termes  $a_{ij}$  de la matrice qui lie le vecteur  $\mathbf{F}$  formé par les coordonnées  $F_i$  ( $i = 1, \dots, 24$ ) et le champ extérieur  $\mathbf{E}$ , exprimés en fonction des 13 coefficients  $K, \dots, Z$ , sont donnés dans le tableau VI. On y voit que pour l'onde extraordinaire ( $E_x = E_y = 0, E_z \neq 0$ ), seules les coordonnées de champs symétriques  $F_{11}, F_{12}$  et  $F_{13}$ , liées par la sous-matrice d'ordre 3 (symétrie  $A_{2u}$ ) ne sont pas nulles. Cela implique que les champs agissant sur les ions de la même espèce, dirigés suivant OZ, sont égaux. De plus, la présence de  $F_{12}$  montre qu'il y a un champ dirigé suivant l'axe OX en O (9) et des champs, en O (5) et O (7), se déduisant par rotation autour de OZ. Bragg, en considérant seulement 4 ions de la maille élémentaire, a négligé ces champs dans le plan XOY ainsi que les coefficients  $V$  et  $Y$ , ce qui réduit la sous-matrice d'ordre 3 à une matrice diagonale d'ordre 2.

Pour l'onde ordinaire (par exemple  $E_x \neq 0, E_y = E_z = 0$ ), seules les coordonnées  $F_1, F_2, F_3, F_4$  et  $F_5$ , liées par l'une des sous-matrices d'ordre 5 (symétrie  $E_u$ ) ne sont pas nulles. En Ca (1) et Ca (2), les champs qui sont dirigés suivant OX sont égaux alors que ceux dirigés suivant OY (qui se révèlent par la présence de  $F_5 = E_{1Y} - E_{2Y}$ ) sont opposés ; ces derniers sont négligés par Bragg. En O (9), le champ dans le plan XOY est parallèle au champ extérieur  $E_x$ , ce qui n'est pas le cas en O (5) et O (7) (les champs en O (5) et O (7) sont révélés par la présence de  $F_3 = (S_x - D_y)/\sqrt{2}$ ). Comme Bragg l'avait déjà montré, l'existence des champs non parallèles au champ extérieur  $E_x$ , dans le plan XOY, est la cause principale de la biréfringence des carbonates et nous voyons bien que l'équation donnant  $F_3$  contient le coefficient R dont la valeur est la plus élevée (tableau V). Enfin, il y a un champ en O (9) dirigé suivant OZ et



des champs opposés de valeur moitié, en O (5) et O (7). (Ces champs, négligés par Bragg, se révèlent par la présence de  $F_4 = S_z$ .) Dans notre problème (inverse de celui de Bragg), où les valeurs de  $n_o$  et  $n_e$  sont données, les 4 équations pour l'indice ordinaire et les 6 équations pour l'indice extraordinaire se ramènent respectivement à des équations de la forme :

$$K_1 \beta \alpha^2 + \dots = 0 \tag{13}$$

$$L_1 \beta^2 \alpha^3 + \dots = 0 \tag{14}$$

$K_1, L_1$  étant des constantes.

Ces équations ont comme solution 7 couples de valeurs ( $\alpha, \beta$ ). Etant donné que ces valeurs résultant du calcul direct sont imprécises, nous avons préféré adopter une méthode d'itération en prenant ces valeurs comme point de départ. En fixant  $\alpha$ , on calcule  $\beta$  par les 4 équations (12b et 6b), ce qui permet de calculer  $n_o$  par les 6 équations (12a et 6a) : on ajuste  $\alpha$  pour que  $|n_o \text{ (calculé)} - n_o \text{ (donné)}| \leq 10^{-6}$ .

**9. Courbes de dispersion des polarisabilités électroniques de  $O^{--}$  et  $Ca^{++}$  dans la calcite.** — Pour les valeurs des indices entre 2 000 Å et 6 000 Å (où un cristal de calcite sous une épaisseur de quelques mm est transparent), il est commode d'utiliser les formules empiriques de Ramachandran [13].

$$n_o^2 - 1 = \frac{0,432\ 57}{1 - (0,050\ 0/\lambda)^2} + \frac{0,829\ 32}{1 - (0,100\ 0/\lambda)^2} + \frac{0,433\ 76}{1 - (0,153\ 5/\lambda)^2} + \frac{0,618\ 55}{1 - (6,7/\lambda)^2} \tag{15}$$

$$n_e^2 - 1 = \frac{0,458\ 99}{1 - (0,050\ 0/\lambda)^2} + \frac{0,698\ 35}{1 - (0,100\ 0/\lambda)^2} + \frac{0,026\ 80}{1 - (0,153\ 5/\lambda)^2} + \frac{0,300\ 18}{1 - (11,3/\lambda)^2} \tag{16}$$

qui sont en accord avec les résultats expérimentaux (à  $10^{-5}$  près). Ces formules permettent une extrapolation des valeurs des indices, en dessous de 2 000 Å, jusqu'à 1 800 Å, où les valeurs des indices d'absorption [14] restent encore très faibles ( $k_e \simeq 3 \times 10^{-4}$  et  $k_o \simeq 3 \times 10^{-3}$ ).

A partir de  $n_o$  et  $n_e$ , nous obtenons, aux longueurs d'ondes extrêmes (6 000 Å et 2 000 Å) 6 couples de valeurs ( $\alpha, \beta$ ) sans intérêt physique ( $\beta$  soit négatif, soit trop grand) et un septième couple ( $\alpha, \beta$ ) qui est physiquement acceptable. (Voir la discussion § 9.) On donne la dispersion de ces polarisabilités électroniques (tableau VII et Fig. 2). L'extrapolation en dessous de 2 000 Å montre comment évoluent les courbes du côté des courtes longueurs d'ondes. La courbe  $\beta(\lambda)$  est presque plate (avec un très faible maximum vers 3 200 Å et une décroissance en dessous de 2 200 Å) alors que celle de  $\alpha$  croît rapidement

quand  $\lambda$  varie de 6 000 Å à 2 000 Å. La variation de  $\alpha(\lambda)$  était prévisible, étant donné la proximité de la plus grande longueur d'onde caractéristique de la calcite à 1 520 Å [15], qui provient du radical  $CO_3^{--}$

TABLEAU VII

*Dispersion des indices  $n_o$  et  $n_e$  et dispersion des polarisabilités  $\alpha$  et  $\beta$  (en Å<sup>3</sup>) des ions  $O^{--}$  et  $Ca^{++}$ , dans le domaine 6 000-1 800 Å.*

$\lambda$ (Å)	Indices de réfraction		Polarisabilités (Å <sup>3</sup> )	
	ordinaire	extraordinaire	$O^{--}$	$Ca^{++}$
—	—	—	—	—
	$n_o$	$n_e$		
6 000	1,65 76 33	1,48 60 45	16,349	11,213
5 900	1,65 83 02	1,48 63 51	16,362	11,213
5 800	1,65 90 05	1,48 66 73	16,377	11,213
5 700	1,65 97 43	1,48 70 12	16,391	11,213
5 600	1,66 05 21	1,48 73 70	16,407	11,213
5 500	1,66 13 40	1,48 77 47	16,423	11,214
5 400	1,66 22 06	1,48 81 46	16,440	11,214
5 300	1,66 31 20	1,48 85 67	16,458	11,215
5 200	1,66 40 89	1,48 90 14	16,477	11,216
5 100	1,66 51 16	1,48 94 88	16,498	11,217
5 000	1,66 62 07	1,48 99 91	16,519	11,218
4 900	1,66 73 68	1,49 05 27	16,542	11,219
4 800	1,66 86 05	1,49 10 97	16,566	11,221
4 700	1,66 99 27	1,49 17 06	16,591	11,223
4 600	1,67 13 41	1,49 23 56	16,619	11,225
4 500	1,67 28 58	1,49 30 53	16,648	11,227
4 400	1,67 44 87	1,49 38 00	16,679	11,229
4 300	1,67 62 41	1,49 46 03	16,713	11,231
4 200	1,67 81 35	1,49 54 67	16,750	11,234
4 100	1,68 01 85	1,49 64 00	16,789	11,237
4 000	1,68 24 09	1,49 74 09	16,832	11,240
3 900	1,68 48 29	1,49 85 03	16,878	11,243
3 800	1,68 74 71	1,49 96 91	16,928	11,246
3 700	1,69 03 65	1,50 09 86	16,983	11,249
3 600	1,69 35 44	1,50 24 01	17,043	11,252
3 500	1,69 70 53	1,50 39 52	17,110	11,255
3 400	1,70 09 39	1,50 56 58	17,183	11,257
3 300	1,70 52 65	1,50 75 41	17,264	11,259
3 200	1,71 01 03	1,50 96 27	17,355	11,259
3 100	1,71 55 45	1,51 19 48	17,457	11,259
3 000	1,72 17 04	1,51 45 43	17,572	11,256
2 900	1,72 87 24	1,51 74 58	17,702	11,251
2 800	1,73 67 89	1,52 07 52	17,851	11,243
2 700	1,74 61 39	1,52 44 97	18,023	11,228
2 600	1,75 70 97	1,52 87 86	18,223	11,206
2 500	1,77 01 01	1,53 37 39	18,458	11,172
2 400	1,78 57 70	1,53 95 11	18,739	11,122
2 300	1,80 50 10	1,54 63 16	19,080	11,047
2 200	1,82 92 06	1,55 44 49	19,501	10,935
2 100	1,86 06 12	1,56 43 40	20,035	10,763
2 000	1,90 31 91	1,57 66 56	20,734	10,493
1 900	1,96 47 52	1,59 25 26	21,693	10,059
1 800	2,06 35 03	1,61 42 04	23,099	9,330



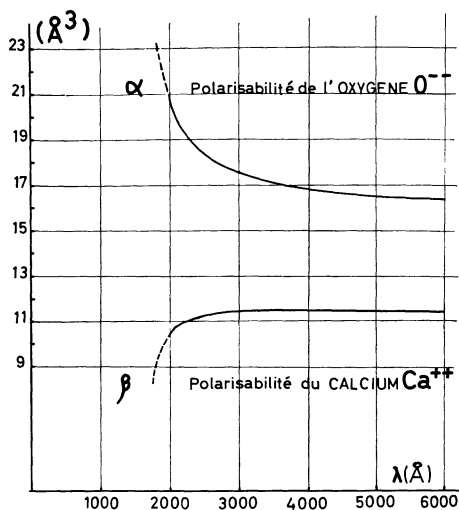


FIG. 2. — Dispersion des polarisabilités  $\alpha$  de  $O^{--}$  et  $\beta$  de  $Ca^{++}$ .

dont la polarisabilité ne dépend que de celle des ions  $O^{--}$ . De même, la faible dispersion de  $\beta(\lambda)$  résulte de l'éloignement de la plus grande longueur d'onde caractéristique de l'ion  $Ca^{++}$ , vers  $500 \text{ \AA}$  [16]. Mais la décroissance de  $\beta$  en dessous de  $3000 \text{ \AA}$  n'était pas prévue. On ne saurait invoquer l'absorption, car celle-ci est très faible jusqu'à  $1700 \text{ \AA}$  [14] et de plus, elle se manifesterait beaucoup moins sur  $\beta(\lambda)$  que sur  $\alpha(\lambda)$ . En conclusion, les ions  $O^{--}$  sont les principaux responsables de la dispersion et de la biréfringence de la calcite.

10. **Magnésite.** — La donnée cristallographique  $u$  pour la magnésite n'existant pas dans la littérature, nous avons effectué le calcul des polarisabilités pour diverses valeurs de  $u$  autour de  $u_0 = d/(2\sqrt{3}a \sin \theta/2)$  ( $u_0 = 0,264$ ), la distance  $d$  étant la même ( $d = 2,10 \text{ \AA}$ ) que pour la calcite. Avec la valeur  $u = 0,257$ , on obtient des résultats physiquement acceptables aux trois longueurs d'ondes où on connaît les indices (tableau VIII); la valeur de  $\gamma$  est voisine de  $1 \text{ \AA}^3$ . (Voir la discussion § 12.)

TABLEAU VIII

Dispersion des indices  $n_o$  et  $n_e$  et des polarisabilités  $\alpha$  et  $\gamma$  (en  $\text{\AA}^3$ ) des ions  $O^{--}$  et  $Mg^{++}$  pour trois longueurs d'ondes.

$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	Indices		Polarisabilités ( $\text{\AA}^3$ )	
	$n_o$	$n_e$	$\alpha$ oxygène	$\gamma$ magnésium
5 880	1,703 9	1,514 4	15,29	1,15
5 020	1,711 8	1,517 4	15,45	0,95
4 685,85	1,718 7	1,520 6	15,57	0,91

11. **Nitrate de sodium.** — Aucune des valeurs trouvées n'est physiquement acceptable, même en faisant varier  $u$  autour de  $u_0 = 0,25$ , ou  $\theta$  autour de  $\theta_0 = 47^\circ 15'$  [4]. (Voir discussion § 12.) Il ne conviendrait pas de changer  $a$ , car les valeurs des polarisabilités sont directement proportionnelles à  $a^3$  (cf. eq. (6) et (12), où  $a_{ij} \propto 1/a^3$  et  $v \propto a^3$ ).

12. **Discussion.** — Les valeurs (P) des polarisabilités des ions, déduites par Pauling [17] (d'après la théorie de l'effet Stark quadratique) se rapportent aux ions libres, et celles (TKS) déduites par Tessman *et al.* [3] (d'après l'hypothèse de l'additivité des polarisabilités) aux ions dans des cristaux. Les valeurs (P) et (TKS) sont différentes; en général, pour les ions négatifs (P) > (TKS) et pour les ions positifs (P) < (TKS). Cette différence est due aux effets de recouvrement d'orbitales atomiques (extérieures), dans un modèle de coquilles [18]. Dans le cas des halogénures alcalins, le champ local en chaque ion étant isotrope, la polarisabilité reste encore scalaire. Nos valeurs (UC) (à partir de la biréfringence) des polarisabilités des ions dans la calcite et dans la magnésite, tiennent compte de l'anisotropie du champ local, mais pas de la distorsion rendant la polarisabilité elle-même tensorielle.

Les valeurs (P), (TKS) et (UC) sont comparées dans le tableau IX. Pour l'ion positif  $Ca^{++}$  on retrouve

TABLEAU IX

Tableau de comparaison des valeurs calculées des polarisabilités de  $O^{--}$ ,  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$

Raie D du sodium 5 893 $\text{\AA}$	Polarisabilités atomiques (en $m^3 \times 10^{30} = \text{\AA}^3$ )		
	$O^{--}$	$Ca^{++}$	$Mg^{++}$
Tessman <i>et al.</i> (TKS)	CaO, SrO, BaO } ZnO, CdO, PbO } $\rightarrow 17,6 \text{ \AA}^3$ à $31,4 \text{ \AA}^3$	CaF <sub>2</sub> $\rightarrow 15,5$ CaCl <sub>2</sub> $\rightarrow 12,8$	MgF <sub>2</sub> $\rightarrow 7,9$ MgCl <sub>2</sub> $\rightarrow -4,0$
Pauling (P.)	Calcite $\rightarrow 16,3$ (*) 48,8	5,91	1,18
Présent travail (UC)	Calcite $\rightarrow 16,4$ Magnésite $\rightarrow 15,3$	11,2	1,15

(\*) Valeur corrigée pour tenir compte de la vraie valeur de la densité, une valeur erronée étant donnée dans l'article de T. K. S.

bien une valeur plus grande que (P) [18] et plus proche de (TKS) dans  $\text{CaF}_2$ . Dans le cas de  $\text{CaCl}_2$ , la valeur (TKS) est calculée sans tenir compte de l'anisotropie du champ local. Pour l'ion positif  $\text{Mg}^{++}$  qui a une polarisabilité très faible, notre valeur est voisine de (P) et ne peut être comparée à (TKS), car Tessman *et al.* négligent les effets de l'anisotropie pour  $\text{MgF}_2$  et  $\text{MgCl}_2$ . Par contre, pour l'ion négatif  $\text{O}^{--}$ , on trouve des valeurs voisines dans la calcite et la magnésite qui sont considérablement plus faibles que (P) et plus proches des valeurs (TKS) dans les oxydes d'alcalino-terreux et dans la calcite (sans tenir compte de l'anisotropie).

Déjà, Tessman *et al.* ont remarqué que la liaison covalente partielle entre les proches voisins joue un rôle important quand on s'écarte des halogénures alcalins (par exemple : oxydes d'alcalino-terreux). D'ailleurs, ces auteurs trouvent parfois des valeurs négatives pour des ions positifs de faible rayon :  $\text{Mg}^{++}(\text{MgCl}_2)$  et  $\text{Si}^{4+}(\text{SiCl}_4)$ .

Notre méthode de calcul de  $\alpha$  et  $\beta$  (UC) à partir de  $n_o$  et  $n_e$ , dans le cas des cristaux, est analogue à celle [19], [20], [21] de  $\alpha_o$ , la polarisabilité de l'ion et de  $r_p$ , la distance entre les noyaux des molécules diatomiques homonucléaires libres ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$ ) à partir de  $n$ , l'indice du gaz et  $\rho_n$ , le rapport de dépolarisation de la lumière diffusée par le gaz. Dans les deux cas, on ne tient compte que du champ local dû aux autres dipôles, mais pas de la distorsion du nuage électronique par les liaisons covalentes. C'est pourquoi Ramanathan [21] trouve des valeurs  $r_p$  ( $\text{H}_2$  : 1,44 Å,  $\text{N}_2$  : 1,78 Å,  $\text{O}_2$  : 1,55 Å,  $\text{Cl}_2$  : 2,37 Å) beaucoup plus grandes que les valeurs spectroscopiques  $r_e$  [22] ( $\text{H}_2$  : 0,75 Å,  $\text{N}_2$  : 1,22 Å,  $\text{O}_2$  : 1,20 Å,  $\text{Cl}_2$  : 1,98 Å). On voit que le rapport  $r_p/r_e$  ( $\text{H}_2$  : 1,9,  $\text{N}_2$  : 1,5,  $\text{O}_2$  : 1,3,  $\text{Cl}_2$  : 1,2) diminue quand la proportion d'électrons liants (nombre d'électrons liants/nombre total d'électrons,  $\text{H}_2$  : 2/2,  $\text{N}_2$  : 6/14,  $\text{O}_2$  : 4/16,  $\text{Cl}_2$  : 2/18) diminue. Dans le cas des carbonates, nous avons supposé que le carbone est 4 fois ionisé, donc que chacun des ions  $\text{O}^{--}$  a une couche externe complète, c'est à-dire que la liaison covalente entre les ions  $\text{O}^{--}$  est très faible. La précision des valeurs des polarisabilités déduites à partir de la biréfringence n'est acceptable que lorsque la valeur de la polarisabilité de l'ion positif et celle de l'ion négatif sont du même ordre de grandeur et, de plus, assez élevées ; les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  dans le cas de la calcite sont acceptables alors que dans le cas de la magnésite, nous avons ajusté  $u$  pour que la valeur de  $\gamma$  le soit (cf. ci-dessus,  $r_p$  dans le cas des molécules diatomiques). Dans les deux carbonates, l'hypothèse sur l'ion central du  $\text{CO}_3^{--}$  ( $\text{CO}_3^{--} \rightarrow \text{C}^{4+} + 3 \text{O}^{--}$ ) est justifiée.

Par contre, une hypothèse analogue pour le nitrate ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}^{5+} + 3 \text{O}^{--}$ ) a conduit à un échec. Dans ce cas, les électrons des ions  $\text{O}^{--}$  seraient attirés plus fortement vers l'azote 5 fois ionisé ( $\text{N}^{5+}$ ) ce qui implique que l'ion central du radical ne serait plus

$\text{N}^{5+}$  et ainsi on ne doit pas négliger la polarisabilité de cet ion.

Notre échec dans le cas du nitrate provient probablement du fait que l'attraction des électrons des ions oxygènes négatifs (supposés être  $\text{O}^{--}$ ) vers l'ion central positif (supposé être  $\text{N}^{5+}$  dans  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{C}^{4+}$  dans  $\text{CO}_3^{--}$ ) est plus grande dans  $\text{NO}_3^-$  que dans  $\text{CO}_3^{--}$  ce qui implique qu'on ne doit pas négliger la polarisabilité de l'ion central de  $\text{NO}_3^-$  qui alors, ne serait plus  $\text{N}^{5+}$ .

Bien que, d'après la remarque précédente,  $\text{C}^{4+}$  et  $\text{N}^{5+}$  jouent un certain rôle, à notre avis, cela ne pourrait pas expliquer la pente anormale de  $\beta(\lambda)$  en dessous de 3 200 Å (Fig. 2 et tableau VII), car l'ion central ayant la première longueur d'onde caractéristique extrêmement courte (29 Å) [16], la dispersion de la polarisabilité de ces ions doit être faible, dans la région 2 000 Å à 6 000 Å. Néanmoins, il serait intéressant de refaire nos calculs en attribuant une valeur empirique à la polarisabilité de ces ions (4).

En outre, l'emploi d'un modèle statique est moins justifié aux courtes longueurs d'ondes. En effet, les interactions dipolaires agissent à grande distance et dans la relation (3), il faudrait introduire le facteur de phase des dipôles induits aux points ( $l, k$ ), provenant du déphasage de l'onde électromagnétique en ces points. Mais cela ne serait pas encore suffisant ; on ne tient compte qu'implicitement du fait que le terme dominant est en  $1/R^3$  dans le champ local (en  $s$ ) crée aux courtes distances  $R(l, ks)$  par ces dipôles alors que l'expression complète comporte d'autres termes [23]. Pour trouver les relations exactes entre  $\varepsilon$  et  $\alpha$  on doit, d'après Ewald [2], considérer l'interférence dans un cristal infini, entre l'onde incidente et les ondes diffusées par les différents dipôles. Mais alors dans le modèle dynamique, même lorsque le vecteur d'onde est parallèle à l'un des axes de symétrie, la symétrie du champ extérieur dans le cristal est bien moins élevée que dans le modèle statique.

Dans le cas du nitrate, à 290 °C, il y a du désordre d'orientation du radical  $\text{NO}_3^-$  [24]. Y a-t-il aussi du désordre même à la température ambiante qui serait une cause supplémentaire de l'échec de notre calcul pour ce cristal ?

**13. Conclusion.** — Même avec les hypothèses simplificatrices — polarisabilités scalaires pour les ions, et noyaux fixés dans un modèle statique — nous avons pu obtenir des valeurs satisfaisantes pour les polarisabilités de  $\text{O}^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$  dans la calcite, *en servant uniquement des données cristallographiques et optiques de ce cristal*. Il en est de même pour la magnésite en ajustant la valeur de  $u$ , mais pas pour le nitrate de sodium. Les valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  pourraient être utilisées dans un calcul des modes de vibrations

(4) Dans ce cas, la matrice d'interaction doit tenir compte de tous les atomes (10) de la maille élémentaire.

propres de cristaux dans un modèle à coquille [25].

Les améliorations que l'on pourrait apporter sont évidentes. Premièrement : au lieu de la polarisabilité scalaire avec un seul paramètre, si on considère une polarisabilité tensorielle avec deux paramètres  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$ , on peut déterminer les valeurs de  $\alpha_{\parallel}$ ,  $\alpha_{\perp}$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  à partir des indices des deux carbonates. Deuxième-

ment : on peut essayer de tenir compte de la polarisabilité de  $C^{4+}$ . Enfin, on peut même tenter d'utiliser le modèle dynamique (cf. § 12).

**Remerciements.** — Nous tenons à remercier M. H. Damany pour les discussions que nous avons eues sur ce travail.

### Bibliographie

- [1] BRAGG (W. L.), *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **105**, 370.  
 [2] EWALD (P. P.), Dissertation (München, 1912); *Ann. Phys.*, 1917, **54**, 519, 557; 1921, **64**, 253; *Nach. Ges. Wiss.*, Göttingen, 1938, 55.  
 [3] TESSMAN (J. R.), KHAN (A. H.), SHOCKLEY (W.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 890.  
 [4] SLATER (J. C.), Quantum theory of molecules and solids. Vol. 2. Symmetry and Energy Bands in Crystals (McGraw Hill Book Company, N. Y.), 1965, 21, 124, 338.  
 [5] WYCKOFF (R. X. G.), Crystal structures. 2nd ed., Vol. 2 (Intersciences Publisher Inc., N. Y.), 1964.  
 [6] BORN (M.) and HUANG (K.), Dynamical theory of crystal lattices. The int. series of Monographs on Physics (Clarendon Press, Oxford), 1954.  
 [7] VENKATARAMAN (G.), SAHNI (V. C.), *Rev. of Mod. Phys.*, 1970, **42**, 409.  
 [8] ABRAMOVITZ (M.), STEGUN (I. A.), Handbook of Math. Functions, Nat. Bur. Stand. Applied Math. Series, 1964, **55**, 299.  
 [9] BHAGAVANTAM (S.), Scattering of light and the Raman effect. Andhra University, WALT AIR, 1940, 111.  
 [10] MATHIEU (J. P.), Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux. Herman et Cie, Ed., 1945, 390.  
 [11] MC EWEN (K. L.), *Jour. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 547.  
 [12] POULET (H.), MATHIEU (J. P.), Spectres de vibration et symétrie de cristaux. Gordon and Breach (Paris, Londres, N. Y.), Science Publishers, inc., 1970, 380.  
 [13] RAMACHANDRAN (G. N.), *Proc. Indian Acad. Sci., A*, 1947, **26**, 77.  
 [14] UZAN (E.), DAMANY (H.), CHANDRASEKHARAN (V.), *Opt. Comm.*, 1970, **2**, 273.  
 [15] UZAN (E.), DAMANY (H.), CHANDRASEKHARAN (V.), *Opt. Comm.*, 1969, **1**, 221.  
 [16] MOORE (C. E.), Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, 1958.  
 [17] PAULING (L.), *Proc. Roy. Soc., A* (London), 1927, **114**, 191.  
 [18] DICK (B. G.), OVERHAUSER (A. W.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 90.  
 [19] SILBERSTEIN, *Phil. Mag.*, 1917, **33**, 92, 215, 521.  
 [20] RAMAN (C. V.), *Nature*, 1924, **114**, 49.  
 [21] RAMANATHAN (K. R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **107**, 684.  
 [22] HERZBERG (G.), Molecular Spectra and Molecular Structure. I Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Company, Inc., 1950.  
 [23] BORN (M.), WOLF (E.), Principles of Optics, Pergamon Press, 1965.  
 [24] STROMME (K. O.), *Acta Chemica Scandinavica*, 1969, **23**, 1616.  
 [25] PLIHAL (M.), SCHAACK (G.), *Phys. Stat. Sol.*, 1970, **42**, 485.