

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

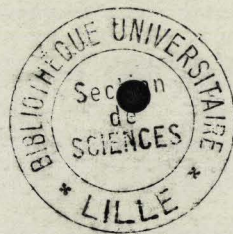
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Gilbert DEPRez

●

Etude de la Diffusion des Rayons X
par un cristal Moléculaire



Soutenue le 19 Avril 1969, devant la COMMISSION D'EXAMEN

M. FOURET	Président
M. SCHILTZ	Examineur
M. WERTHEIMER	Examineur
M. CURIEN	Membre invité

UNIVERSITE DE LILLE

Faculté des Sciences.

Doyens Honoraires.

MM. H. LEFEBVRE - M. PARREAU -

Professeurs Honoraires.

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG.

MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

Doyen.

M. DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie animales.

Asseseurs.

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.
LEBRUN, Professeur d'Electronique, Electrotechnique et Automatique.

Professeurs.

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie Animales
BONTE	Sciences de la Terre
BOUGHON	Mathématiques Pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie Animales
BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la Terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
CORSIN	Sciences de la Terre
DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATRE	Sciences de la Terre
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Géologie et Minéralogie
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACET	Chimie

	GONTIER	Mathématiques Appliquées
	HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
	HEUBEL	Chimie
	HOCQUETTE	Biologie Végétale
	LEBRUN	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mle	LENOBLE	Physique
	LINDER	Biologie Végétale
	LURQUIN	Chimie
	MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mle	MARQUET	Mathématiques Pures
	MONTARIOL	Chimie
	MONTREUIL	Chimie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques Pures
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
	PROUVOST	Sciences de la Terre
	SAVARD	Chimie
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques Pures
	TILLIEU	Physique
	TRIDOT	Chimie
	VAILLANT	Mathématiques Pures
	VIDAL	Automatique Théorique et Appliquée
	WATERLOT	Sciences de la Terre
	WERTHEIMER	Physique

Maîtres de Conférences.

	MM. AUBIN	Mathématiques Pures
	BEGHIN	Mécanique des Fluides
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques Pures
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
	CAPURON	Biologie Animale
	CARREZ	Calcul Numérique
	CHERRUAULT	Mathématiques Pures
	CORTOIS	Physique
	DEVRAINNE	Chimie
Mme	DRAN	Chimie
	GOUDMAND	Chimie
	GUILBAULT	Biologie et Physiologie Animales
	GUILLAUME	Biologie Végétale
	HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées
	JOLY	Biologie et Physiologie Animales
	LABLACHE-COMBIER	Chimie
	LACOSTE	Biologie Végétale
	LANDAIS	Chimie
	LAURENT	Mathématiques

	LEHMANN	Mathématiques Pures
Mme	LEHMANN	Mathématiques Pures
	LOUCHEUX	Chimie
	MAES	Physique
	MONSIGNY	Chimie Biologique
	MONTEL	Physique
	PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
	PARSY	Mathématiques Pures
	PONSOLLE	Chimie CSU Valenciennes
	RACZY	Physique
	ROBERT	Calcul Numérique
	SAADA	Physique
	SALMER	Radioélectricité et Electronique
	SEGARD	Chimie
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures

=====

ETUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X
PAR UN CRISTAL MOLECULAIRE
APPLICATION AU CRISTAL D'HEXAMÉTHYLÉNETÉTRAMINE

A mes Parents

A ma Femme

Ce travail a été effectué dans le laboratoire d'Etude de l'état solide - section Rayons X - du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur FOURET à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur SCHILTZ et Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui ont accepté d'être membre du jury.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur CURIEN, Professeur à la Sorbonne, qui a accepté d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance va également à Monsieur ROIG, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier, pour les conseils qu'il m'a donnés, alors que chercheur débutant, je travaillai sous sa Direction à l'institut de Physique de Lille.

Je tiens à remercier Madame REMY et Madame WERTHEIMER pour l'aide qu'elles m'ont apportée en se chargeant de la programmation et de l'exécution des calculs numériques au Laboratoire de la Faculté des Sciences de Lille.

Je remercie mes collègues du laboratoire pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et en particulier Messieurs DAMIEN et DEVOS dont l'aide constante m'a été très précieuse ; merci au personnel technique du laboratoire, en particulier, aux techniciens dont la patience a été mise à l'épreuve par la préparation de cristaux de bonne qualité.

INTRODUCTION

La diffusion des rayons X en dehors des réflexions sélectives de BRAGG a été analysée expérimentalement pour la première fois par LAVAL {1}. Depuis, les mêmes méthodes ont permis une étude fructueuse de nombreux cristaux atomiques, qu'il s'agisse de cristaux métalliques, ioniques ou covalents. Dans le cas des cristaux moléculaires, l'étude se complique du fait que la maille élémentaire renferme généralement un grand nombre d'atomes ; pour la simplifier, on cherche donc à exprimer la diffusion en fonction des mouvements moléculaires.

La dynamique du réseau moléculaire a été présentée par PORFIREVA {2} puis développée d'une façon très complète par HAHN et BIEM {3}. D'autre part HOPPE {4} puis COCHRAN et PAWLEY {5} ont exprimé la relation qui lie le flux diffusé aux mouvements d'agitation thermique moléculaires.

Les principales études expérimentales faites à ce jours, peuvent se répartir en trois catégories :

- étude de la diffusion au voisinage des noeuds qui permet à WOOSTER {6}, par exemple, de déterminer les constantes élastiques de l'hexaméthylénetétramine.
- étude des taches de diffusion -qui sont localisées entre les noeuds du réseau réciproque- faite en relation avec la forme des molécules (par exemple voir AMOROS {7}, HOPPE {8}).
- comparaison entre le flux diffusé mesuré et le flux calculé moyennant l'hypothèse d'un champ de force connu pour exprimer les interactions moléculaires (par exemple voir COCHRAN et PAWLEY {5}, PAWLEY {9}).

Dans l'étude que nous développons ici, nous avons cherché s'il était possible, comme dans le cas des cristaux atomiques de haute symétrie, d'atteindre directement les coefficients de couplage à partir de la mesure du flux diffusé. C'est pour cette raison que nous nous sommes bornés à adapter les méthodes de calcul utilisées dans le cas des cristaux atomiques, au cas le plus simple : lorsque la symétrie du cristal est assez élevée, pour que les molécules considérées comme des unités rigides, aient leurs axes principaux d'inertie parallèles.

L'étude expérimentale porte sur l'hexaméthylènetétramine (H.M.T.) qui cristallise dans le système cubique centré avec une molécule par maille -sa molécule est "rigide"- ses propriétés physiques sont bien connues-. C'était l'exemple le plus simple qui s'offrait pour tester la validité des hypothèses faites.

Puisqu'à notre connaissance, il n'existe pas de travail de synthèse complet, en ce qui concerne les calculs théoriques que nous sommes amenés à utiliser, nous exposerons les points correspondants.

1 - Dynamique d'un cristal moléculaire

Rappels- application à l'H.M.T.

2 - Théorie de l'élasticité

Adaptation de la théorie de LAVAL sur la propagation des ondes de basse fréquence.

Expression des constantes dynamiques. Application à l'H.M.T..

Effet de la relation d'invariance de rotation. Application à l'H.M.T..

Relation entre les constantes C_{44} et C_{12} .

3 - Expression des coefficients de couplage à partir d'un modèle.

Recherche d'un modèle.

Relations approchées entre coefficients de couplage.

4 - Diffusion des Rayons X

Expression du Pouvoir diffusant du 1er ordre dans le cas général. Effet des éléments de symétrie.

Expression du pouvoir diffusant du 1er ordre et du 2eme ordre dans le cas de l'H.M.T..

5 - Etude Expérimentale

Dispositif utilisé. Conditions de l'expérience. Corrections.

Etude des vibrations longitudinales.

Etude des vibrations perpendiculaires au plan de symétrie.

Conclusion

I - DYNAMIQUE D'UN CRISTAL MOLECULAIRE

I- HYPOTHESE DES MOLECULES RIGIDES {10}

Un cristal moléculaire est formé par l'association triplement périodique d'une ou de plusieurs molécules qui ont pratiquement conservé la structure des molécules libres.

S'il renferme N atomes qui appartiennent à n molécules, il peut être décrit au moyen de $3N$ coordonnées : $6n$ coordonnées intervenant pour décrire les mouvements intermoléculaires, les $3N-6n$ coordonnées restant décrivent les vibrations internes.

Dans l'hypothèse des molécules rigides, seules $6n$ coordonnées sont prises en considération ; on néglige donc les vibrations internes. Les calculs étant faits dans cette hypothèse, il sera toujours possible de tenir compte des vibrations internes en admettant qu'elles sont celles d'une molécule libre, ce qui conduit à négliger le couplage existant entre les vibrations inter et intramoléculaires.

Dans tous les cas étudiés ici, nous rapportons les mouvements à un trièdre trirectangle qui est parallèle aux axes principaux d'inertie des molécules prises dans leur position de repos, ce qui implique que les calculs sont valables uniquement dans la mesure où la molécule exécute un mouvement de libration de faible amplitude autour de sa position d'équilibre et que la déformation de la molécule au cours du mouvement est négligeable.

En conséquence, avant d'appliquer cette théorie à un cristal moléculaire, il paraît nécessaire de s'assurer :

- que la structure moléculaire est peu modifiée en phase condensée,
- qu'il n'existe pas de mouvement de rotation libre de la molécule dans son site, et que les vibrations internes sont de fréquences nettement plus élevées que les vibrations du réseau.

II EXPRESSION DE L'ENERGIE POTENTIELLE

Nous reprenons les calculs de HAHN et BIEM {3} en utilisant une notation qui permet d'établir une étroite correspondance formelle entre l'étude des cristaux atomiques et celle des cristaux moléculaires.

Les axes trirectangles Ox_α sont les axes principaux d'inertie des molécules supposées rigides.

Le réseau est décrit par trois vecteurs de base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. \vec{m}, \vec{p} repèrent la maille dans le cristal ; \vec{j}, \vec{k} repèrent le centre de gravité G de la molécule dans la maille ; \vec{c}, \vec{d} repèrent l'atome dans la molécule, l'origine étant prise en G.

Le déplacement de la molécule (m, j) à partir de sa position d'équilibre sera représenté par la translation \vec{u}_j^m du centre de gravité et la rotation $\vec{\theta}_j^m$ autour du centre de gravité.

Soit g le nombre de molécules dans la maille, une composante du déplacement d'une molécule pourra s'écrire d'une façon générale : $v \frac{m}{f} \frac{f}{\alpha}$

- si $f \leq g$ $v \frac{m}{f} \frac{f}{\alpha} = u \frac{j}{\alpha}$ avec $j = f$

- si $g < f \leq 2g$ $v \frac{m}{f} \frac{f}{\alpha} = \theta \frac{j}{\alpha}$ avec $j = f - g$

Compte tenu de la condition d'équilibre, dans l'approximation harmonique, l'énergie potentielle du cristal ϕ peut s'écrire sous forme d'un développement limité au deuxième ordre :

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{mj\alpha} \sum_{pk\beta} \left(\begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \phi_{uu} \left(\begin{matrix} m & p \\ u & j \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} m & p \\ u & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \phi_{u\theta} \left(\begin{matrix} m & p \\ u & j \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} m & p \\ u & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \phi_{\theta\theta} \left(\begin{matrix} m & p \\ \theta & j \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} m & p \\ \theta & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right)$$

ou encore :

1)

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{mf\alpha} \sum_{ph\beta} \left(\begin{matrix} m & p \\ f & h \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \phi \left(\begin{matrix} f & h \\ v & f \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} m & p \\ v & h \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right)$$

Chaque coefficient de couplage jouit des propriétés de symétrie suivantes :

$$(2) \quad \phi_{\alpha\beta}^{f h} = \phi_{\beta\alpha}^{h f} \quad \text{par définition}$$

$$(3) \quad - \text{ si } f \text{ et } h \leq g \quad \phi_{\alpha\beta}^{f h} = \phi_{\beta\alpha}^{f h} \quad \text{comme nous l'avons montré par ailleurs \{11\}}$$

$\phi_{\alpha\beta}^{j k}$; $\phi_{\alpha\beta}^{j k}$ sont les éléments de deux tenseurs vrais

$\phi_{\alpha\beta}^{j k}$; $\phi_{\alpha\beta}^{j k}$ sont les éléments de deux pseudo-tenseurs

On écrira le tenseur des coefficients de couplage sous-forme d'un tableau matriciel :

$$\phi_{f h}^{m p} = \frac{\begin{matrix} \phi_{uu}^{m p} & \phi_{u\theta}^{m p} \\ \phi_{\theta u}^{m p} & \phi_{\theta\theta}^{m p} \end{matrix}}{\begin{matrix} j k \\ j k \end{matrix}}$$

III REDUCTION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE

1 - Effet des opérations de symétrie

Une opération du groupe spatial du cristal (R, \vec{T}) amène la molécule

(m, j) en coïncidence avec la molécule (m', j') ; de même (p, k) en coïncidence avec (p', k') .

En écrivant l'invariance de l'énergie potentielle du cristal, on obtient :

$$\begin{aligned} \phi_{uu}^{m' p'} &= R \phi_{uu}^{m p} \tilde{R} & \phi_{u\theta}^{m' p'} &= (\det.R) R \phi_{u\theta}^{m p} \tilde{R} \\ \phi_{\theta u}^{m' p'} &= (\det.R) R \phi_{\theta u}^{m p} \tilde{R} & \phi_{\theta\theta}^{m' p'} &= R \phi_{\theta\theta}^{m p} \tilde{R} \end{aligned}$$

2 - Effet d'un déplacement d'ensemble

L'invariance pour une translation d'ensemble donne :

$$\sum_{p,k} \phi_{uu} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = 0 \qquad \sum_{p,k} \phi_{\theta u} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = 0$$

(4) donc quelque soit l'une des 2g valeurs de f : $\sum_{p,h=1}^{2g} \phi_{fh} \begin{matrix} m & p \\ \alpha & \beta \end{matrix} = 0$

et pour une rotation infiniment petite :

$$\sum_{pk} \phi_{u\theta} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = \sum_{\substack{pk \\ \gamma\delta}} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \phi_{uu} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \gamma \end{matrix} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta}$$

$$\sum_{pk} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = \sum_{\substack{pk \\ \gamma\delta}} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \phi_{\theta u} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \gamma \end{matrix} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta}$$

ce qui s'écrit, quelle que soit l'une des 2g valeurs de f :

(5) $\sum_{p,h=g+1}^{2g} \phi_{fh} \begin{matrix} m & p \\ \alpha & \beta \end{matrix} = \sum_{\substack{p,k=1 \\ \gamma\delta}}^{2g} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \phi_{fk} \begin{matrix} m & p \\ \alpha & \gamma \end{matrix} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta}$

$$\epsilon_{\beta\gamma\delta} \neq 0 \quad \text{si } \beta \neq \gamma \neq \delta \quad ; \quad \epsilon_{\beta\gamma\delta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \beta, \gamma, \delta \text{ permutation paire de } 1, 2, 3 \\ -1 & \text{" " " " impaire de } 1, 2, 3 \end{cases}$$

IV MATRICE DE FOURIER

Soit μ^j la masse de la molécule j ; I_{α}^j les moments d'inertie principaux de cette molécule par rapport aux axes Ox_{α} . Si nous convenons d'écrire : $\mu_{\alpha}^{j+g} = I_{\alpha}^j$
 $\mu^j = \mu_{\alpha}^j$ et $I_{\alpha}^j = \mu^j (\rho_{\alpha}^j)^2$, alors dans l'approximation harmonique, la fonction de LAGANGRE du cristal s'écrit à un terme constant près :

$$L = \frac{1}{2} \sum_{m,f,\alpha} \left[\mu_{\alpha}^f \left(\dot{v}_{\alpha}^m \right)^2 - \sum_{ph\beta} \phi_{\alpha\beta}^{m p} v_{\alpha}^m v_{\beta}^p \right]$$

d'où le système d'équations

$$(6) \quad \mu_{\alpha}^f \ddot{v}_{\alpha}^m + \sum_{ph\beta} \phi_{\alpha\beta}^{m p} v_{\beta}^h = 0$$

en introduisant les solutions particulières

$$(7) \quad v_{\alpha}^m = \frac{v_{\alpha}^f}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f}} e^{i [\omega t - \vec{\sigma} \cdot (\vec{m} + \vec{j})]} \quad \text{avec } j = \begin{cases} f & \text{si } f \leq g \\ f-g & \text{si } f > g \end{cases}$$

\vec{S} représente le vecteur de propagation : $\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_q = 2\pi\vec{S}$ et $\sigma = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$(8) \quad \text{il vient} \quad \omega^2 v_{\alpha}^f - \sum_{h\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{f h} v_{\beta}^h = 0$$

$$(9) \quad \text{et} \quad \gamma_{\alpha\beta}^{f h} = \sum_p \frac{\phi_{\alpha\beta}^{m p}}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h}} e^{i\vec{\sigma} \cdot (\vec{m}-\vec{p}+\vec{j}-\vec{k})} \quad \text{avec } k = \begin{cases} h & \text{si } h \leq g \\ h-g & \text{si } h > g \end{cases}$$

Soit $\gamma = (\gamma_{\alpha\beta}^{f h})$ la matrice de Fourier d'ordre $6g$ et v la matrice colonne $v = (v_{\alpha}^f)$, si E représente la matrice unité, (8) s'écrit sous forme matricielle

$$(10) \quad (\gamma - \omega^2 E) v = 0$$

(11) Etant donné la relation (2) γ est hermétique : $\gamma_{\alpha\beta}^{f h} = (\gamma_{\beta\alpha}^{h f})^*$; de plus, pour les valeurs de f et $h \leq g$, d'après (3)

$$(12) \quad \gamma_{\alpha\beta}^{f h} = \gamma_{\beta\alpha}^{f h} = (\gamma_{\alpha\beta}^{h f})^* \quad \text{si } f \text{ et } h \leq g$$

Nous utiliserons également la matrice Γ telle que

$$(13) \quad \Gamma_{\alpha\beta}^{f h} = \sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h} \gamma_{\alpha\beta}^{f h}$$

si nous introduisons

$$(14) \quad \frac{m}{\nu f_{\alpha}} = V \frac{f}{\alpha} e^{i [\omega t - \vec{\sigma} \cdot (\vec{m} + \vec{j})]} \quad \text{dans les relations (6), il vient}$$

$$(15) \quad (\Gamma - \omega^2 \mu) V = 0$$

où μ est la matrice diagonale d'élément μ_{α}^h

APPLICATION A L'HEXAMETHYLENETETRAMINE

Ce cristal est bien connu, tant sur le plan de la structure que par l'ensemble de ses propriétés macroscopiques. On peut admettre, étant donnés les critères énumérés précédemment, que les mouvements moléculaires accessibles par l'étude de la diffusion des rayons X seront correctement décrits dans l'hypothèse des molécules rigides.

Dans l'HMT, les interactions entre molécules sont dûes essentiellement aux forces de VAN der WAALS ; ces forces étant à faible rayon d'action, nous ne tiendrons compte que des interactions entre molécules premières et secondes voisines.

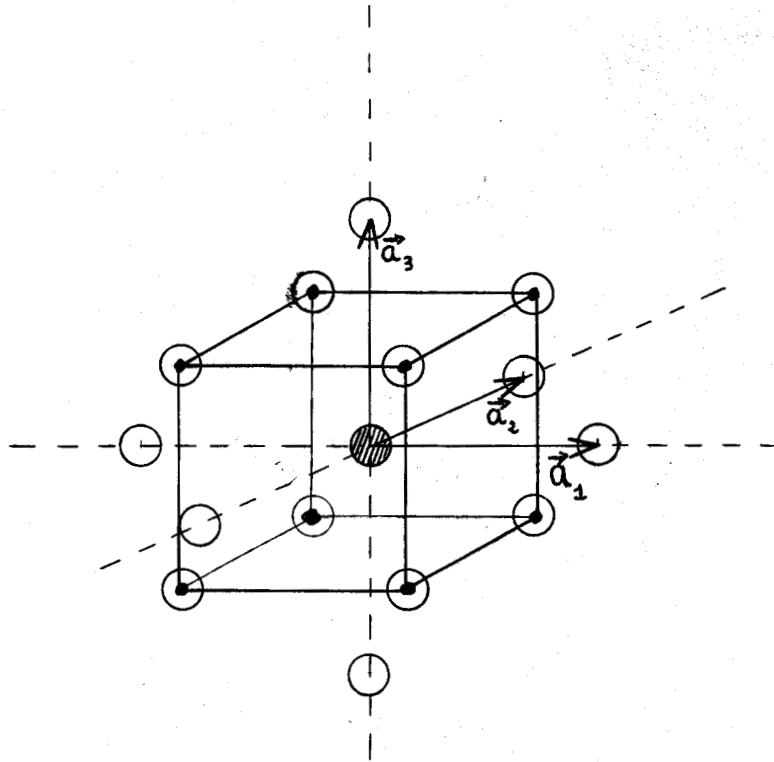
I - Coefficients de couplage

L'H.M.T. cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $I \bar{4}3m$. La maille élémentaire ne renferme qu'une molécule. On appellera c le côté de la maille cubique centrée.

Le cristal est décrit dans un système d'axes trirectangles, les vecteurs de base sont les trois arêtes de la maille cubique qui partent du sommet où est placé la molécule origine.

Pour une étude détaillée de la réduction des coefficients de couplage par application des relations de symétrie, on se reportera aux articles de BIEM {12}, de COCHRAN et PAWLEY {5}. Ces auteurs ont introduit un centre de symétrie, ce qui permet de simplifier l'étude de la dynamique. Toutefois, comme cet élément n'appartient pas au groupe de symétrie de la molécule, mais

Positions relatives des molécules voisines



- Molécule origine
- Molécules premières voisines
- Molécules secondes voisines

Coordonnées

1eres voisines :	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	1/2	-1/2	-1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	1/2
	1/2	1/2	-1/2	-1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2
	1/2	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2

2eme voisines :	1	2	3	4	5	6
	1	0	-1	0	0	0
	0	1	0	-1	0	0
	0	0	0	0	-1	1

seulement à l'ensemble des atomes de carbone, nous ne l'avons pas fait intervenir dans nos calculs. On obtient dans ces conditions :

Molécule origine

$$\phi^{oo} = \begin{pmatrix} A_o & 0 & 0 & & & & \\ 0 & A_o & 0 & & & & 0 \\ 0 & 0 & A_o & & & & \\ & & & \alpha_o & 0 & 0 & \\ & 0 & & 0 & \alpha_o & 0 & \\ & & & 0 & 0 & \alpha_o & \end{pmatrix}$$

Molécule première voisine

$$\phi^o \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & B_1 & 0 & b_1 & -b_1 \\ B_1 & A_1 & B_1 & -b_1 & 0 & b_1 \\ B_1 & B_1 & A_1 & b_1 & -b_1 & 0 \\ 0 & b'_1 & -b'_1 & \alpha_1 & \beta_1 & \beta_1 \\ -b'_1 & 0 & b'_1 & \beta_1 & \alpha_1 & \beta_1 \\ b'_1 & -b'_1 & 0 & \beta_1 & \beta_1 & \alpha_1 \end{pmatrix}$$

Molécule seconde voisine

$$\phi^o(100) = \begin{pmatrix} A_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & 0 & a_2 & b_2 \\ 0 & 0 & B_2 & 0 & -b_2 - a_2 & \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & b_2 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & -b_2 - a_2 & 0 & 0 & \beta_2 & \end{pmatrix}$$

Les coefficients de couplage des sept autres molécules premières voisines d'une part, des cinq autres molécules secondes voisines d'autre part, qui se déduisent des précédents par application des opérations de symétrie sont donnés en annexe.

Relations d'invariance :

(4) donne $A_o + 8A_1 + 2A_2 + 4B_2 = 0$

(5) donne $\alpha_o + 8\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\beta_2 = 4(b_1 + b'_1 + b_2) c$

II - MATRICE DE FOURIER

On l'écrira : $\gamma = \begin{pmatrix} \gamma^{uu} & \gamma^{u\theta} \\ \gamma^{\theta u} & \gamma^{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma^{11} & \gamma^{12} \\ \gamma^{21} & \gamma^{22} \end{pmatrix}$

Il y a une seule molécule par maille : soit μ sa masse, étant donné la symétrie de la molécule $I_1 = I_2 = I_3 = I$

On pose : $\frac{1}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{a}_1 = x_1 \quad \frac{1}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{a}_2 = x_2 \quad \frac{1}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{a}_3 = x_3$

et on a $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = c$

Compte tenu de la relation (12) : γ^{uu} est réelle et symétrique

et d'autre part $\gamma \begin{matrix} \theta & u \\ \alpha & \beta \end{matrix} = \gamma \begin{matrix} u & \theta \\ \beta & \alpha \end{matrix}^*$

Les éléments de la matrice de Fourier s'écrivent :

$-\gamma^{uu} = \gamma^{11}$

$$\gamma_{12}^{11} = -\frac{1}{\mu} \left[8A_1 (1 - \cos x_1 \cos x_2 \cos x_3) + 2A_2 (1 - \cos 2x_1) + 2B_2 (1 - \cos 2x_2) + 2B_2 (1 - \cos 2x_3) \right]$$

$$\gamma_{12}^{11} = -\frac{8B_1}{\mu} \sin x_1 \cdot \sin x_2 \cos x_3$$

$$\gamma_{13}^{11} = -\frac{8B_1}{\mu} \sin x_1 \cdot \cos x_2 \sin x_3$$

$$\gamma_{22}^{11} = -\frac{1}{\mu} \left[8A_1 (1 - \cos x_1 \cos x_2 \cos x_3) + 2B_2 (1 - \cos 2x_1) + 2A_2 (1 - \cos 2x_2) + 2B_2 (1 - \cos 2x_3) \right]$$

$$\gamma_{23}^{11} = -\frac{8B_1}{\mu} \sin x_2 \cos x_1 \sin x_3$$

$$\gamma_{33}^{11} = -\frac{1}{\mu} \left[8A_1 (1 - \cos x_1 \cos x_2 \cos x_3) + 2B_2 (1 - \cos 2x_1) + 2B_2 (1 - \cos 2x_2) + 2A_2 (1 - \cos 2x_3) \right]$$

$$-\gamma^{\theta\theta} = \gamma^{22}$$

Les termes non diagonaux de γ^{22} s'écrivent sous la même forme que les éléments correspondants de γ^{11} à condition de remplacer B_1 par β_1 ; μ par I .

Les termes diagonaux s'écriront :

$$\gamma_{11}^{22} = \omega_0^2 - \frac{1}{I} \left\{ 8\alpha_1 (1 - \cos x_1 \cos x_2 \cos x_3) + 2\alpha_2 (1 - \cos 2x_1) + 2\beta_2 (1 - \cos 2x_2) + 2\beta_2 (1 - \cos 2x_3) \right\}$$

$$\text{avec } \omega_0^2 = \frac{1}{I} (\alpha_0 + 8\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\beta_2) = \frac{4c}{I} (b_1 + b'_1 + b_2) \quad \dots$$

$$-\gamma^{u\theta} = \gamma^{\theta u*} \quad \text{ou} \quad \gamma^{12} = \gamma^{21*}$$

$$\gamma_{11}^{12} = -\frac{2a_2}{\sqrt{\mu I}} (\cos 2x_2 - \cos 2x_3)$$

$$\gamma_{12}^{12} = -\gamma_{21}^{12} = -\frac{1}{\sqrt{\mu I}} \left\{ 4 (b_1 - b'_1) \sin x_1 \sin x_2 \cos x_3 + i \{ 4(b_1 + b'_1) \sin x_3 \cos x_1 \cos x_2 + 2b_2 \sin 2x_3 \} \right\}$$

$$\gamma_{13}^{12} = -\gamma_{31}^{12} = \frac{1}{\sqrt{\mu I}} \left\{ 4 (b_1 - b'_1) \sin x_1 \cos x_2 \sin x_3 + i \{ 4 (b_1 + b'_1) \cos x_3 \sin x_2 \cos x_1 + 2b_2 \sin 2x_2 \} \right\}$$

$$\gamma_{22}^{12} = -\frac{2a_2}{\sqrt{\mu I}} (\cos 2x_3 - \cos 2x_1)$$

$$\gamma_{23}^{12} = -\gamma_{32}^{12} = -\frac{1}{\sqrt{\mu I}} \left\{ 4 (b_1 - b'_1) \sin x_2 \cos x_1 \sin x_3 + i \{ 4 (b_1 + b'_1) \cos x_3 \sin x_1 \cos x_2 + 2b_2 \sin 2x_1 \} \right\}$$

$$\gamma_{33}^{12} = -\frac{2a_2}{\sqrt{\mu I}} (\cos 2x_1 - \cos 2x_2)$$

III - ETUDE DES VIBRATIONS DU RESEAU DANS QUELQUES CAS PARTICULIERS

a) Vecteur de propagation nul : $\vec{S} = 0$

On obtient comme solution une libration triplement dégénérée, de pulsation $\omega_0 = 7,55 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ d'après {13}.

$$(16) \quad \omega_0^2 = \frac{1}{I} (\alpha_0 + 8\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\beta_2) = \frac{4c}{I} (b_1 + b'_1 + b_2)$$

b) Vecteur de propagation \vec{S} parallèle à l'axe $\bar{4}$

En posant $x_1 = x$, les éléments non nuls de la matrice de Fourier s'écrivent :

$$\gamma_{11}^{11} = -\frac{1}{\mu} \left[8A_1 (1 - \cos x) + 2A_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

$$\gamma_{22}^{11} = \gamma_{33}^{11} = -\frac{1}{\mu} \left[8A_1 (1 - \cos x) + 2B_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

$$\gamma_{22}^{12} = -\gamma_{33}^{12} = -\frac{2a_2}{\sqrt{\mu I}} (1 - \cos 2x) = \gamma_{22}^{21} = -\gamma_{33}^{21}$$

$$\gamma_{23}^{12} = -\gamma_{32}^{12} = -\frac{i}{\sqrt{\mu I}} \left[4(b_1 + b'_1) \sin x + 2b_2 \sin 2x \right] = \gamma_{32}^{21*} = -\gamma_{23}^{21*}$$

$$\gamma_{11}^{22} = \omega_0^2 - \frac{1}{I} \left[8\alpha_1 (1 - \cos x) + 2\alpha_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

$$\gamma_{22}^{22} = \gamma_{33}^{22} = \omega_0^2 - \frac{1}{I} \left[8\alpha_1 (1 - \cos x) + 2\beta_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

Effectuons le changement de base défini par $(v'_\alpha)^f = R' (v_\alpha)^f$

où R' matrice de changement de base est telle que :

$$R' = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

et posons : $u'_\alpha = v'_\alpha^1$ (translation)*

$\theta'_\alpha = v'_\alpha^2$ (libration) *

* u'_α et θ'_α sont des grandeurs de même nature ; nous les avons distinguées par les lettres u et θ parce que, reportées dans la relation (7), l'une permet d'exprimer la translation de la molécule, l'autre la libration.

La matrice de Fourier se factorise et on obtient comme solution :

1° Ondes longitudinales

- une vibration longitudinale u'_1 de pulsation ω'_A telle que

$$(17) \quad \omega'^2_A = -\frac{1}{\mu} \left[8A_1 (1 - \cos x) + 2A_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

- une libration longitudinale θ'_1 de pulsation ω'_{op} telle que

$$(18) \quad \omega'^2_{op} = \omega_o^2 - \frac{1}{I} \left[8\alpha_1 (1 - \cos x) + 2\alpha_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

2° Ondes transversales

Elles vérifient :

$$\begin{pmatrix} \gamma_{22} u u & -\omega^2 & -\gamma_{22} u \theta & +\gamma_{23} u \theta \\ -\gamma_{22} u \theta & -\gamma_{23} u \theta & \gamma_{22} \theta \theta & -\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u'_2 \\ \theta'_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} \gamma_{22} u u & -\omega^2 & -\gamma_{22} u \theta & -\gamma_{23} u \theta \\ -\gamma_{22} u \theta & +\gamma_{23} u \theta & \gamma_{22} \theta \theta & -\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u'_3 \\ \theta'_2 \end{pmatrix} = 0$$

Chaque système a même équation caractéristique, soit ω'_{T1} et ω'_{T2}

les fréquences correspondantes. Il y a dégénérescence d'ordre 2.

A ω'_{T1} par exemple correspond la solution $\theta'_3 = \rho'_1 \cdot e^{j\phi'_1}$; $\theta'_2 = \rho'_1 e^{-j\phi'_1} u'_3$

une composante de vibration transversale est couplée à la composante de libration transversale qui lui est perpendiculaire.

Pour lever l'indétermination introduite par la dégénérescence, nous imposerons à chaque solution u'_2 d'une part, u'_3 d'autre part, la condition de normalisation comme s'il s'agissait de vibrations indépendantes (voir chap. IV).

En limite de zone : $x = \pi$, il y a double dégénérescence d'ordre 3

- pour les ondes acoustiques : $\omega'^2_A = -\frac{16}{\mu} A_1$

- pour les ondes optiques : $\omega'^2_{op} = \omega_o^2 - \frac{16\alpha_1}{I}$

c) Vecteur de propagation \vec{S} parallèle à l'axe d'ordre 3

Posons $x = x_1 = x_2 = x_3$. Les éléments non nuls de la matrice de Fourier s'écrivent :

$$\gamma_{11}^{11} = \gamma_{22}^{11} = \gamma_{33}^{11} = -\frac{1}{\mu} \left\{ 8A_1 (1 - \cos^3 x) + 2 (A_2 + 2B_2) (1 - \cos 2x) \right\}$$

$$\gamma_{12}^{11} = \gamma_{13}^{11} = \gamma_{23}^{11} = -\frac{8B_1}{\mu} \sin^2 x \cos x$$

$$\gamma_{11}^{22} = \gamma_{22}^{22} = \gamma_{33}^{22} = \omega_0^2 - \frac{1}{I} \left\{ 8\alpha_1 (1 - \cos^3 x) + 2 (\alpha_2 + 2\beta_2) (1 - \cos 2x) \right\}$$

$$\gamma_{12}^{22} = \gamma_{13}^{22} = \gamma_{23}^{22} = -\frac{8\beta_1}{I} \sin^2 x \cos x$$

$$\gamma_{12}^{12} = -\gamma_{13}^{12} = \gamma_{23}^{12} = -\gamma_{21}^{12} = \gamma_{31}^{12} = -\gamma_{32}^{12}$$

$$= \frac{-1}{\sqrt{\mu I}} \left[4 (b_1 - b'_1) \sin^2 x \cos x + i \{ 4 (b_1 + b'_1) \cos^2 x \sin x + 2b_2 \sin 2x \} \right]$$

Effectuons le changement de base défini par $(v''_\alpha)^f = R'' (v_\alpha^f)$

$$R'' = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad \text{où } \alpha = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

et posons

$$u''_\alpha = v''_\alpha^1 \quad (\text{translation})$$

$$\theta''_\alpha = v''_\alpha^2 \quad (\text{libration})$$

La matrice de Fourier se factorise et on obtient comme solution :

1° Ondes longitudinales :

- une vibration longitudinale u''_1 de pulsation ω''_A telle que

$$(20) \quad \omega''^2_A = -\frac{1}{\mu} \left\{ 8A_1 (1 - \cos^3 x) + 16 B_1 \sin^2 x \cos x + 2 (A_2 + 2B_2) (1 - \cos 2x) \right\}$$

- une libration longitudinale θ''_1 de pulsation ω''_{op} telle que

$$(21) \quad \omega''^2_{op} = \omega_o^2 - \frac{1}{I} \left\{ 8\alpha_1 (1 - \cos^3 x) + 16\beta_1 \sin^2 x \cos x + 2 (\alpha_2 + 2\beta_2) (1 - \cos 2x) \right\}$$

2° Ondes transversales : elles vérifient

$$(22) \quad \begin{pmatrix} \gamma_{11}^{uu} & -\gamma_{12}^{uu} & -\omega^2 & \sqrt{3} \gamma_{12}^{u\theta} \\ \sqrt{3} \gamma_{12}^{u\theta*} & \gamma_{11}^{\theta\theta} & -\gamma_{12}^{\theta\theta} & -\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u''_2 \\ \theta''_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} \gamma_{11}^{uu} & -\gamma_{12}^{uu} & -\omega^2 & -\sqrt{3} \gamma_{12}^{u\theta} \\ -\sqrt{3} \gamma_{12}^{u\theta*} & \gamma_{11}^{\theta\theta} & -\gamma_{12}^{\theta\theta} & -\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u''_3 \\ \theta''_2 \end{pmatrix} = 0$$

(1 et 2)

Chaque système a même équation caractéristique, soit ω''_{T1} et ω''_{T2}

les fréquences correspondantes. Il y a dégénérescence d'ordre 2.

A ω''_{T1} correspond la solution $\theta''_3 = \rho''_1 e^{j\phi''_1} u''_2$; $\theta''_2 = \rho''_1 e^{j(\pi+\phi''_1)} u''_3$

une vibration transversale est couplée à la composante de libration transversale qui lui est perpendiculaire.

En limite de zone, $x = \frac{\pi}{2}$; il y a double dégénérescence d'ordre 3

- pour la vibration acoustique : $\omega''^2_A = -\frac{1}{\mu} \left\{ 8A_1 + 4 (A_2 + 2B_2) \right\}$

- pour la libration : $\omega''^2_{op} = \omega_o^2 - \frac{1}{I} \left\{ 8\alpha_1 + 4 (\alpha_2 + 2\beta_2) \right\}$

II - OSCILLATIONS DE BASSE FREQUENCE ETUDE DE L'ELASTICITE DYNAMIQUE

I - VIBRATIONS PRINCIPALES DE FREQUENCE NULLE ($\sigma=0$)

En posant $\eta = \omega^2$, l'équation caractéristique de la matrice de Fourier s'écrit, avec $r = 6g$

$$|\gamma - \eta E| = \eta^r - T_1 \eta^{r-1} + T_2 \eta^{r-2} + \dots + (-1)^{r-1} T_{r-1} \eta + (-1)^r T_r = 0$$

puisque η est fonction paire de σ , il en est de même des T_n :

$$T_n = T_n^0 + T_n^2 \sigma^2 + T_n^4 \sigma^4 + \dots$$

Les matrices γ et Γ sont fonction de σ ; pour la valeur particulière $\sigma=0$, nous les notons γ_0 et Γ_0 ;

En posant $b=m-p$, la relation (4) s'écrit

$$\sum_{\substack{g \\ b, h=1}} \phi_{\alpha \beta} f h = 0 = \sum_{\substack{g \\ b, f=1}} \phi_{\alpha \beta} f h$$

et compte tenu de ces relations, γ_0 et Γ_0 vérifient

$$(23) \quad \sum_{h=1}^g \gamma_0 \phi_{\alpha \beta} f h \sqrt{\mu \frac{h}{\beta}} = 0 = \sum_{f=1}^g \Gamma_0 \phi_{\alpha \beta} f h \sqrt{\mu \frac{f}{\alpha}}$$

$$\sum_{h=1}^g \Gamma_0 \phi_{\alpha \beta} f h = 0 = \sum_{f=1}^g \gamma_0 \phi_{\alpha \beta} f h$$

Il en résulte que $T_r^0 = 0 = T_{r-1}^0 = T_{r-2}^0$

L'équation séculaire s'écrit donc :

$$(\eta_0^{r-3} - T_1^0 \eta_0^{r-4} + \dots + T_{r-3}^0) \eta_0^3 = 0$$

Trois vibrations principales sont de fréquence nulle.

Pour déterminer les composantes de vibration correspondantes, nous avons à résoudre le système (15) avec $\omega = 0$; soit :

$$\sum_{\alpha \beta} \Gamma_{\alpha \beta}^{f h} \cdot V_{\beta}^h = 0$$

D'après les relations (23), la matrice Γ_0 d'ordre $6g$ est de rang $6g-3$. Posons V_1^1, V_2^1, V_3^1 les trois solutions indépendantes du système et expliquons les $6g - 3$ solutions dépendantes, par la résolution du système de $6g-3$ équations :

$$\sum_{\beta, h=1}^{2g} \Gamma_{\alpha \beta}^{f h} \cdot V_{\beta}^h = 0 \quad f = 2, \dots, 2g$$

en posant $V_{\beta}^h = V_{\beta}^h - V_{\beta}^1$ si $h \leq g$

$V_{\beta}^h = V_{\beta}^h$ si $h > g$

Il vient, compte tenu de (23)

$$\sum_{\beta, h=2}^{2g} \Gamma_{\alpha \beta}^{f h} \cdot V_{\beta}^h = 0$$

Donc la seule solution est $V_{\beta}^h = 0$, soit donc

$$\begin{cases} V_{\alpha}^j = u_{\alpha} \neq 0 \\ V_{\alpha}^{j+g} = \theta^j = 0 \end{cases} \quad (24)$$

Les vibrations de fréquence nulle correspondent aux seuls mouvements de translation des molécules.

II - LA MATRICE ELASTIQUE B

La matrice de Fourier γ est fonction du nombre d'onde σ . Nous considérons uniquement les ondes de basse fréquence pour lesquelles on a

$$\eta = \eta_2 \sigma^2 + \eta_4 \sigma^4 + \dots$$

$C = \sqrt{\eta_2}$ est la vitesse de propagation des ondes acoustiques.

Etant donné les relations (23) le premier coefficient non nul dans le développement des T_n sera : T_r^6 , T_{r-1}^4 , T_{r-2}^2 , et pour $n \leq r-3$

T_n^0 . Le développement de l'équation caractéristique, limité au terme de moindre degré nous donne donc :

$$(25) \quad C^6 - \frac{T_{r-2}^2}{T^0_{r-3}} C^4 + \frac{T_{r-1}^4}{T^0_{r-3}} C^2 - \frac{T_r^6}{T^0_{r-3}} = 0$$

(25) est l'équation caractéristique de la matrice B (avec C^2 comme valeur propre) que l'on peut faire apparaître dans la matrice Γ :

- posons $\Gamma_{\alpha \beta}^{f h} = \Gamma_0_{\alpha \beta}^{f h} + \Gamma_1_{\alpha \beta}^{f h} \sigma + \Gamma_2_{\alpha \beta}^{f h} \sigma^2 + \dots$

le déterminant $|\Gamma|$ est alors transformé par addition à chaque colonne β des $g-1$ premières colonnes $k \neq \beta$; cette opération étant effectuée pour $\beta = 1, 2, 3$, les éléments des trois premières colonnes ne renferment plus de terme constant.

On introduit alors les racines $y_{\epsilon \beta}^h$ qui vérifient :

$$(26) \quad \sum_{\epsilon=1}^{2g} \sum_{h=1}^g \Gamma_0_{\alpha \epsilon}^{f h} y_{\epsilon \beta}^h + \sum_{h=1}^g \Gamma_1_{\alpha \beta}^{f h} = 0$$

En posant $i C_{\alpha \beta}^f = \sum_{h=1}^g \Gamma_1_{\alpha \beta}^{f h}$; $\delta_{\epsilon \beta}^{h a} = \begin{cases} y_{\epsilon \beta}^h - y_{\epsilon \beta}^a & h, a \leq g \\ y_{\epsilon \beta}^h & h > g \end{cases}$

$$\delta_{\epsilon \beta}^{h a} = -i \sum_{\epsilon \tau} A_{\epsilon \tau}^{h e} C_{\tau \beta}^e$$

où A est la matrice inverse de la matrice formée avec les éléments du mineur principal Γ_o^{r-3} obtenu en supprimant dans Γ_o trois lignes et trois colonnes (α).

On choisit $a = 1$; chaque colonne $\epsilon^{h \neq 1}$ est multipliée par $\sigma \cdot \delta_{\epsilon \beta}^{h 1}$ et on ajoute les $(2g-1) \times 3$ termes de chaque ligne f à l'élément $\alpha \beta^f$; cette opération étant répétée trois fois, les trois premières colonnes ne renferment plus de terme du premier ordre.

Si nous ajoutons alors les $g-1$ premières lignes $j \neq 1$ à la ligne α^1

($\alpha = 1, 2, 3$) nous obtenons un déterminant dont les éléments développés par rapport à σ ont comme terme de moindres degrés en σ ceux qui sont représentés sur la figure.

< 3 >

B'	en σ
en σ^2	Γ_o^{r-3} mineur principal de Γ_o

La matrice B' d'ordre 3×3 a comme élément

$$B'_{\alpha \beta} = \left[\begin{array}{cc} g & g \quad 2g \\ \sum_{f,h=1} & \Gamma_{2 \alpha \beta}^{f h} + \sum_{\epsilon, f=1} \sum_{h=1} \Gamma_{1 \alpha \epsilon}^{f h} y_{\epsilon \beta}^h \end{array} \right] \sigma^2$$

En développant le déterminant $|\Gamma|$ ainsi transformé, on montre par des calculs qui restent toujours analogues à ceux de LAVAL {14} que la matrice B d'élément

$$(28) \quad B_{\alpha \beta} = \frac{1}{\mu} \left[\begin{array}{cc} g & g \quad 2g \\ \sum_{f,h=1} & \Gamma_{2 \alpha \beta}^{f h} + \sum_{\epsilon, f=1} \sum_{h=1} \Gamma_{1 \alpha \epsilon}^{f h} \delta_{\epsilon \beta}^{h a} \end{array} \right]$$

où $\mu = \sum_{h=1}^g \mu_{\alpha}^h$ est la masse de la maille cristalline-vérifie l'équation caractéristique (25), donc qu'elle permet d'exprimer la vitesse des ondes acoustiques.

Avant de l'identifier à la matrice élastique il faut montrer qu'elle est uniquement déterminée quel que soit a ; et qu'elle est symétrique en $\alpha \beta$. Ces calculs ont été exposés {15}, nous ne les développerons pas ici.

III - FORME DES OSCILLATIONS DE BASSE FREQUENCE

Comme le fait BORN {16}, introduisons dans l'équation (15) le développement de $\Gamma_{\alpha\beta}^{fh}$, de η , en fonction de σ et posons :

$$V_{\alpha}^f = V_{0\alpha}^f + V_{1\alpha}^f \sigma + V_{2\alpha}^f \sigma^2 + \dots$$

Si nous écrivons que cette équation est satisfaite quel que soit σ petit, nous devons satisfaire les relations suivantes :

1-
$$\sum_{\beta, h=1}^{2g} \Gamma_{0\alpha\beta}^{fh} V_{0\beta}^h = 0$$

d'après (24)
$$V_{0\beta}^h = \begin{cases} u_{\beta} & \text{si } h \leq g \\ 0 & \text{si } h > g \end{cases}$$

2-
$$\sum_{\beta, h=1}^{2g} \Gamma_{0\alpha\beta}^{fh} V_{1\beta}^h + \sum_{\beta, h=1}^{2g} \Gamma_{1\alpha\beta}^{fh} V_{0\beta}^h = 0$$

soit
$$\sum_{\epsilon, h=1}^{2g} \Gamma_{0\alpha\epsilon}^{fh} V_{1\epsilon}^h + \sum_{\beta, h=1}^g \Gamma_{1\alpha\beta}^{fh} u_{\beta} = 0$$

en posant :
$$V_{1\epsilon}^h = \sum_{\beta} V_{1\epsilon, \beta}^h$$
, la comparaison à (26) donne
$$V_{1\epsilon, \beta}^h = y_{\epsilon, \beta}^h \cdot u_{\beta}$$

$$V_{1\epsilon}^h = \sum_{\beta} y_{\epsilon\beta}^h u_{\beta}$$

3 -
$$\sum_{h, \beta} \Gamma_{0\alpha\beta}^{fh} V_{2\beta}^h = \mu_{\alpha}^f C^2 \cdot V_{0\alpha}^f - \sum_{\epsilon, h=1}^{2g} \Gamma_{1\alpha\epsilon}^{fh} V_{1\epsilon}^f - \sum_{\gamma, h=1}^g \Gamma_{2\alpha\gamma}^{fh} V_{0\gamma}^h$$

Etant donné la forme des solutions du système d'équations homogènes correspondant au premier membre, la condition de compatibilité s'écrira :

$$\sum_{f=1}^g \left[\mu_{\alpha}^f C^2 u_{\alpha} - \sum_{\epsilon, h=1}^{2g} \Gamma_{1\alpha \epsilon}^{f h} V_{1\epsilon}^h - \sum_{\gamma, h=1}^g \Gamma_{2\alpha \gamma}^{f h} u_{\gamma} \right] = 0$$

Les trois inconnues u_{α} sont solution de l'équation matricielle

$$C^2 \cdot u - Bu = 0$$

La matrice B détermine bien les oscillations de translation des molécules pour les mouvements de basse fréquence.

Le développement limité des solutions de l'équation (15) donne :

1 - Pour le mouvement de translation des molécules : V_{α}^f avec $f \leq g$

$$V_{\alpha}^f = u_{\alpha} + V_{1\alpha}^f \sigma + \dots = u_{\alpha} + \sum_{\beta} y_{\alpha \beta}^f u_{\beta} \sigma + \dots$$

Les racines $y_{\alpha \beta}^f$ (imaginaires pures) interviennent pour exprimer la différence de phase liée à la propagation de l'onde acoustique à l'intérieur de la maille.

2 - Pour les mouvements de rotation des molécules : V_{α}^f avec $f > g$

$$V_{\alpha}^f = \theta_{\alpha}^j = f-g = \sum_{\beta} y_{\alpha \beta}^{j+g} u_{\beta} \sigma + V_{2\alpha}^{j+g} \sigma^2 + \dots$$

en posant $i \rho_{\alpha}^j = \sum_{\beta} y_{\alpha \beta}^{j+g} u_{\beta}$

on obtient : $\theta_{\alpha}^j \neq \rho_{\alpha}^j \sigma e^{i(\frac{\pi}{2} - \frac{2\alpha}{\rho_{\alpha}^j} \sigma)}$

A l'onde de translation est associée une onde de rotation dont l'amplitude est proportionnelle au module du vecteur d'onde $\vec{\sigma}$; si σ reste petit, elle est sensiblement en quadrature avec l'onde de translation.

IV - EXPRESSION DES COEFFICIENTS ELASTIQUES RAPPORTES A LA MATRICE DYNAMIQUE

Puisqu'il est établi que la matrice B rend compte des oscillations de translation des molécules pour les vibrations de basse fréquence, on peut, comme l'a fait LAVAL { 14 } pour les cristaux atomiques, obtenir les coefficients de l'élasticité dynamique $N_{\alpha\gamma, \beta\delta}$ en identifiant

$$B_{\alpha\beta} = \frac{1}{\rho} \sum_{\gamma\delta} N_{\alpha\gamma, \beta\delta} q_{\gamma} q_{\delta}$$

Posons $N_{\alpha\gamma, \beta\delta} = M'_{\alpha\gamma, \beta\delta} + M''_{\alpha\gamma, \beta\delta} \quad v = \mu / \rho$

(29) Il vient $M''_{\alpha\gamma, \beta\delta} = - \frac{1}{2v} \sum_{\alpha \beta}^g \phi_{\alpha \beta}^{j k} (b_{\gamma} + j_{\gamma} - k_{\gamma}) (b_{\delta} + j_{\delta} - k_{\delta})$
 et puisque $\phi_{\alpha \beta}^{j k} = \phi_{\beta \alpha}^{j k} \quad (j \text{ et } k \text{ sont } \leq g)$

$$M''_{\alpha\gamma, \beta\delta} = M''_{\beta\gamma, \alpha\delta} = M''_{\alpha\delta, \beta\gamma} = M''_{\beta\delta, \alpha\gamma}$$

Introduisons les coefficients partiels :

(30) $L_{\alpha\beta, \gamma}^f = \frac{1}{v} \sum_{b, k=1}^g \phi_{\alpha \beta}^{f k} (b_{\gamma} + j_{\gamma} - k_{\gamma}) \quad j \begin{cases} f & \text{si } f \leq g \\ f-g & \text{si } f > g \end{cases}$

$$\sum_{h=1}^g \Gamma_{1 \alpha \beta}^{f h} = i v \sum_{\gamma} L_{\alpha \beta \gamma}^f q_{\gamma}$$

Cette relation introduite dans (27) il vient

$$\delta_{\epsilon \beta}^h a = -i v \sum_{\tau} A_{\epsilon \tau}^h e \left(\sum_{\gamma} L_{\tau \beta \gamma}^e q_{\gamma} \right)$$

et

2g

(31) donc :

$$M'_{\alpha \gamma, \beta \delta} = -v \sum_{\epsilon, \tau} L_{\epsilon \alpha, \gamma}^h A_{\epsilon \tau}^h L_{\tau \beta, \delta}^f$$

f, h=1

et

$$M'_{\alpha \gamma, \beta \delta} = M'_{\beta \delta, \alpha \gamma} \quad \text{puisque} \quad A_{\epsilon \tau}^h = A_{\tau \epsilon}^h$$

Les coefficients exprimant le couplage des mouvements de translation et de rotation n'interviennent que dans les termes de moindre symétrie.

Application à l'H.M.T.

La réduction du tenseur des coefficients dynamiques obtenue par application des opérations de symétrie du groupe d'espace $I \bar{4}3 m$ donne comme éléments indépendants (écrits dans la notation à deux indices *)

$$N_{11}, N_{12}, N_{44}, N_{47}$$

L'identification de la matrice élastique dynamique et de la matrice élastique écrite en fonction des constantes élastiques de VOIGT donne

$$\begin{aligned} C_{11} &= N_{11} & C_{12} + C_{44} &= N_{12} + N_{47} \\ C_{44} &= N_{44} \end{aligned}$$

* Correspondance des notations :

11	22	33	23	31	12	32	13	21
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Par application des relations (29, 30, 31), on obtient :

$$\begin{aligned}
 M''_{11,11} &= M''_{11} = -\frac{2}{c} (A_1 + A_2) & M'_{11} &= 0 \\
 M''_{11,22} &= M''_{12} = -\frac{2}{c} B_1 & M'_{12} &= 0 \\
 M''_{23,23} &= M''_{44} = -\frac{2}{c} (A_1 + B_2) & M'_{44} &= -\frac{2}{c^2} (b_1 + b'_1 + b_2) \\
 M''_{23,32} &= M''_{47} = -\frac{2}{c} B_1 & M'_{47} &= +\frac{2}{c^2} (b_1 + b'_1 + b_2)
 \end{aligned}$$

puisque d'après (16) $I\omega_o^2 = 4c (b_1 + b'_1 + b_2)$;

compte tenu des relations précédentes, il vient :

$$(32) \quad N_{11} = -\frac{2}{c} (A_1 + A_2) = C_{11}$$

$$N_{12} = -\frac{2}{c} B_1$$

$$(33) \quad N_{44} = -\frac{2}{c} \left(A_1 + B_2 + \frac{I\omega_o^2}{4c^2} \right) = C_{44}$$

$$N_{47} = -\frac{2}{c} \left(B_1 - \frac{I\omega_o^2}{4c^2} \right)$$

$$(34) \quad C_{12} = N_{12} + N_{47} - N_{44} = -\frac{2}{c} \left(2B_1 - A_1 - B_2 - \frac{I\omega_o^2}{2c^2} \right)$$

V - RELATION ENTRE LES CONSTANTES ELASTIQUES DEDUITE DE LA RELATION D'INVARIANCE
DE L'ENERGIE POTENTIELLE POUR UN DEPLACEMENT D'ENSEMBLE DU CRISTAL

Les relations (5) s'écrivent :

$$\sum_{p k} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \alpha \beta \end{matrix} = \sum_{\gamma \delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \phi_{\theta u} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \alpha \gamma \end{matrix} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta}$$

et $\sum_{m j} \phi_{u\theta} \begin{matrix} p m \\ k j \\ \gamma \alpha \end{matrix} = \sum_{m j} \phi_{\theta u} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \alpha \gamma \end{matrix} = \sum_{\tau \eta} \epsilon_{\alpha\tau\eta} \phi_{uu} \begin{matrix} p m \\ k j \\ \gamma \tau \end{matrix} (\vec{m} + \vec{j})_{\eta}$

(35) soit $\sum_{p k} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \alpha \beta \end{matrix} = \sum_{m j, p k} \epsilon_{\alpha\tau\eta} (\vec{m} + \vec{j})_{\eta} \phi_{uu} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \tau \gamma \end{matrix} \epsilon_{\beta\gamma\delta} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta} = \sum_{m j} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \beta \alpha \end{matrix}$

puisque $\phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \alpha \beta \end{matrix} = \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} p m \\ k j \\ \beta \alpha \end{matrix}$ et que (mj) et (pk) prennent la même série de déterminations.

Après avoir exprimé $\sum_{p k} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \beta \alpha \end{matrix}$ en permutant les couples d'indices $\gamma\delta$ et $\eta\tau$ dans la relation (35), il vient, puisque $\phi_{uu} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \tau \gamma \end{matrix} = \phi_{uu} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \gamma \tau \end{matrix}$:

$$\sum_{p k} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \alpha \beta \end{matrix} = \frac{1}{2} \sum_{m j, p k} \epsilon_{\alpha\tau\eta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \left[(\vec{m} + \vec{j})_{\eta} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta} + (\vec{m} + \vec{j})_{\delta} (\vec{p} + \vec{k})_{\eta} \right] \phi_{uu} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \tau \gamma \end{matrix}$$

Introduisons :- $\sum_{m j} (\vec{m} + \vec{j})_{\eta} (\vec{m} + \vec{j})_{\delta} \sum_{p k} \phi_{uu} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \tau \gamma \end{matrix} = 0$

- $\sum_{p k} (\vec{p} + \vec{k})_{\eta} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta} \sum_{m j} \phi_{uu} \begin{matrix} m p \\ j k \\ \tau \gamma \end{matrix} = 0$

Nous obtenons, en posant $\vec{b} = \vec{m} - \vec{p}$

$$(36) \quad \sum_{\substack{b \\ j \ k}} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} b \\ \alpha \ \beta \end{matrix} \begin{matrix} j \ k \\ \tau \ \gamma \end{matrix} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{b, j, k \\ \eta \tau, \gamma \delta}} \epsilon_{\alpha \tau \eta} \epsilon_{\beta \gamma \delta} \phi_{uu} \begin{matrix} b \\ \tau \ \gamma \end{matrix} \begin{matrix} j \ k \\ (\vec{b} + \vec{j} - \vec{k})_{\eta} \\ (\vec{b} + \vec{j} - \vec{k})_{\delta} \end{matrix}$$

ce qui peut encore s'écrire d'après (29) et (13)

$$(37) \quad \sum_{\substack{j \ k \\ \eta \ \tau \\ \gamma \ \delta}} \Gamma_{o\theta\theta} \begin{matrix} j \ k \\ \alpha \ \beta \end{matrix} = v \sum_{\eta \ \tau \\ \gamma \ \delta} \epsilon_{\alpha \tau \eta} \epsilon_{\beta \gamma \delta} M''_{\tau \eta, \gamma \delta}$$

On recherche s'il existe une relation du même type entre les coefficients $M'_{\alpha \gamma, \beta \delta}$.

Les relations (5) modifiées en introduisant :

$$(38) \quad \begin{aligned} & - \sum_{\substack{p \ k \\ 2g}} (\vec{m} + \vec{j})_{\delta} \phi_{\theta u} \begin{matrix} m \ p \\ j \ k \\ \alpha \ \gamma \end{matrix} = 0 = - \sum_{\substack{p \ k \\ 2g}} (\vec{m} + \vec{j})_{\delta} \phi_{uu} \begin{matrix} m \ p \\ j \ k \\ \alpha \ \gamma \end{matrix} \\ & \text{peuvent s'écrire : } \sum_{h=g+1} \Gamma_o \begin{matrix} f \ h \\ \alpha \ \beta \end{matrix} = -v \sum_{\gamma \ \delta} \epsilon_{\beta \gamma \delta} L \begin{matrix} f \\ \alpha \gamma, \delta \end{matrix} \quad f \text{ prenant } 2g \text{ valeurs} \end{aligned}$$

Soit à calculer :

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\alpha \ \gamma \\ \beta \ \delta}} \epsilon_{\mu \alpha \gamma} \epsilon_{\nu \beta \delta} M'_{\alpha \gamma, \beta \delta} = -v \sum_{\alpha \ \gamma} \sum_{\substack{\eta \ \tau \\ \beta \ \delta}} \sum_{\substack{f, h=1 \\ \neq \neq}}^{2g} \epsilon_{\mu \alpha \gamma} L_{\eta \alpha \ \gamma}^h A_{\eta \ \tau}^{hf} L_{\tau \beta, \delta}^f \epsilon_{\nu \beta \delta} \\ & = -\frac{1}{v} \sum_{q, s=g+1}^{2g} \sum_{\eta \ \tau} \sum_{\substack{f, h=1 \\ \neq}}^{2g} \Gamma_o \begin{matrix} h \ q \\ \eta \ \mu \end{matrix} A_{\eta \ \tau}^{hf} \Gamma_o \begin{matrix} f \ s \\ \tau \ \nu \end{matrix} \end{aligned}$$

soit Γ'_o le mineur principal obtenu par suppression de 3 lignes et 3 colonnes

(α) dans Γ_o ; puisque α est compris entre 1 et g la relation précédente s'écrit :

$$\sum_{\substack{\alpha \gamma \\ \beta \delta}} \epsilon_{\mu\alpha\gamma} \epsilon_{\nu\beta\delta} M'_{\alpha\gamma, \beta\delta} = -\frac{1}{v} \sum_{\substack{q, s=g+1 \\ \eta \tau}}^{2g} \sum_{\substack{f, h=1 \\ \rho \mu \eta}}^{2g} \Gamma'_{\rho \mu \eta} (\Gamma'_{\rho \mu \eta})^{-1} \Gamma'_{\eta \tau} \Gamma'_{\rho \tau \nu}$$

$$= -\frac{1}{v} \sum_{q, s=g+1}^{2g} \Gamma'_{\rho \mu \nu}$$

(39)
$$\sum_{\substack{\alpha \gamma \\ \beta \delta}} \epsilon_{\mu\alpha\gamma} \epsilon_{\nu\beta\delta} M'_{\alpha\gamma, \beta\delta} = -\frac{1}{v} \sum_{j k} \Gamma'_{\rho \theta \theta} \Gamma'_{\mu \nu}$$

et au total, du fait de l'invariance de l'énergie du cristal pour un déplacement d'ensemble, nous obtenons :

(40)
$$\sum_{\substack{\alpha \gamma \\ \beta \delta}} \epsilon_{\mu\alpha\gamma} \epsilon_{\nu\beta\delta} N_{\alpha\gamma, \beta\delta} = 0$$

pour que cette relation ne soit pas identiquement nulle, il faut

$$\mu \neq \alpha \neq \gamma \qquad \nu \neq \beta \neq \delta \qquad \text{donc :}$$

(41)
$$N_{\alpha\gamma, \beta\delta} + N_{\gamma\alpha, \delta\beta} = N_{\gamma\alpha, \beta\delta} + N_{\alpha\gamma, \delta\beta} \qquad \text{avec } \alpha \neq \gamma ; \beta \neq \delta$$

Application à l'H.M.T.

Appliquons la relation précédente, elle donne par exemple

$$N_{23, 32} + N_{32, 23} = N_{32, 32} + N_{23, 23}$$

$$N_{47} + N_{74} = N_{77} + N_{44} \qquad \text{avec } N_{74} = N_{47}$$

La symétrie du cristal implique $N_{77} = N_{44}$, donc $N_{47} = N_{44}$

Du fait de la relation (40) les constantes élastiques de la théorie dynamique s'identifient aux constantes élastiques de VOIGT.

$$C_{11} = N_{11} \qquad C_{12} = N_{12} \qquad C_{44} = N_{44} = N_{47}$$

Relation entre C_{44} et C_{12} :

$$(42) \qquad C_{44} - C_{12} = N_{47} - N_{12} = \frac{I\omega_o^2}{2c^3}$$

COCHRAN et PAWLEY {5} obtiennent cette relation en supposant que le cristal est en équilibre sous l'effet de forces interatomiques centrales. Nous établissons ce résultat indépendamment de toute hypothèse sur la nature des forces intermoléculaires, mais il faut remarquer que les constantes élastiques ont été calculées en ne tenant compte que des molécules premières et secondes voisines.

En fait, il est facile, étant donné la symétrie du cristal d'H.M.T., de montrer que cette relation reste valable quel que soit le nombre de molécules prises en compte :

- ici $g = 1$, le seul mineur principal non nul est $\Gamma'_o = \Gamma_{o \theta\theta}$; d'autre part étant donné la symétrie du cristal $\Gamma_{o \theta\theta}$ est une matrice diagonale :

$$\Gamma_{o \theta\theta} = I\omega_o^2 \cdot E = \Gamma'_o$$

cette valeur reportée dans (31) il vient :

$$M'_{\alpha\gamma, \beta\delta} = - \frac{v}{I\omega_o^2} \sum_{\eta} L_{\eta \alpha, \gamma} L_{\eta \beta, \delta}$$

(nous avons omis l'indice h qui ne prend qu'une seule valeur)

Compte tenu du fait que $(L_{\eta\alpha, \gamma})$ est une densité pseudo-tensorielle, l'application des opérations de symétrie permet d'établir que les seuls éléments non nuls vérifient la relation

$$L_{12,3} = L_{23,1} = L_{31,2} = - L_{13,2} = - L_{23,1} = - L_{32,1}$$

(43) donc
$$M'_{\alpha\gamma, \beta\delta} = -\frac{v}{I\omega_0^2} L_{\eta\alpha, \gamma} L_{\eta\beta, \delta} \neq 0 \text{ si } \eta \begin{cases} \neq \alpha \neq \gamma \\ \neq \beta \neq \delta \end{cases}$$

L'application de la relation d'invariance sous la forme (39) donne alors :

$$L_{123}^2 = \left(\frac{I\omega_0^2}{c^3} \right)$$

- Nous avons à comparer $C_{12} = N_{12} = M''_{11,22}$

à $C_{44} = N_{47} = M''_{23,32} + M'_{23,32}$

d'après (29) $M''_{23,32} = M''_{22,33}$ et du fait de la symétrie $M''_{22,33} = M''_{11,22}$

$$C_{44} - C_{12} = M'_{23,32}$$

Si nous reportons la valeur de L_{123} dans (43), il vient

$$M'_{23,32} = -\frac{v}{I\omega_0^2} L_{123} \cdot L_{132} = \frac{I\omega_0^2}{2c^3}$$

on retrouve bien

(42)
$$C_{44} - C_{12} = \frac{I\omega_0^2}{2c^3}$$

Les constantes élastiques ont été déterminées par HAUSSÜHL {17}

$$C_{11} = 1,643 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$$

$$C_{44} = 0,515 \cdot 10^{11} \text{ "}$$

$$C_{12} = 0,433 \cdot 10^{11} \text{ "}$$

$$C_{44} - C_{12} = 8,2 \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2$$

Avec la valeur de ω_0 donnée par {13} on obtient $\frac{I\omega_0^2}{2c^3} = 3,6 \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2$

Compte tenu des erreurs expérimentales la formule (42) n'est pas vérifiée. Mais en fait pour tester valablement cette relation, il faudrait connaître la valeur des constantes élastiques à 0°K, puisque c'est à cette température que notre hypothèse reflète le mieux la réalité .

III - EXPRESSION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE A PARTIR D'UN MODELE

I - CARACTERISTIQUES DU MODELE ADOPTE

Pour faire le calcul de la dynamique de l'H.M.T. avec les hypothèses du chapitre I, il faut connaître 12 coefficients de couplage indépendants (C.C.).

Nous savons exprimer la relation qui lie ces C.C. aux trois constantes élastiques d'une part, à la fréquence principale de rotation d'autre part. Mais du fait de la théorie élastique des cristaux à molécules rigides, ces quatre données expérimentales ne fournissent que trois relations indépendantes ; si on veut calculer les C.C. il est donc nécessaire d'introduire des hypothèses simplificatrices. COCHRAN et PAWLEY (5) ont traité le cas de l'H.M.T. en supposant qu'il existe dans le cristal un centre de symétrie, ce qui entraîne $b_1 = b'_1$; $a_2 = 0$; de plus ils supposent que les forces interatomiques sont des forces centrales, et, la simplification qui en résulte n'étant pas suffisante, ils admettent une relation simple entre les C.C. rotation-translation et rotation-rotation.

Pour notre part, nous avons cherché à évaluer un potentiel d'interaction qui rendrait compte des forces centrales interatomiques.

Dans une étude qui porte principalement sur les dérivés aromatiques cristallisés, KITAIGORODSKII (18) a montré qu'il était possible de déterminer les forces de VAN DER WAALS qui s'exercent entre les atomes non liés (C...C ; C...H ; H...H) avec assez de précision pour obtenir une évaluation correcte de l'énergie de sublimation, de la configuration d'équilibre, de la compressibilité du cristal.

Dans ces calculs l'énergie d'interaction entre deux atomes du type i et j s'exprime :

$$(44) \quad \psi_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r^6} + B_{ij} e^{-\alpha_{ij}r}$$

A_{ij} ; B_{ij} ; α_{ij} sont des constantes caractéristiques du type d'interaction considéré ($i...j$). r est la distance entre les atomes. Pour appliquer cette méthode de calcul à l'H.M.T. ($C_6 H_{12} N_4$) il faut déterminer les coefficients correspondant à 6 types d'interactions, alors que, compte tenu de l'énergie de sublimation et de la condition d'équilibre du cristal, nous ne disposons que de 5 relations.

Si on utilise la formule (44) pour exprimer par exemple l'interaction de tous les couples d'atomes du type ij dans deux molécules voisines, on devra l'appliquer pour des valeurs de r très différentes ; de plus pour r grand, les atomes sont masqués par certaine partie de molécule. Il est difficile d'admettre dans ces conditions que la formule (44) puisse rendre compte correctement de la contribution de l'interaction $i...j$, non seulement à l'énergie d'interaction totale, mais aussi à ses dérivées premières et secondes, qui interviennent dans l'expression des constantes élastiques, et de la fréquence principale de libration. De plus, dans ce calcul, on se limite aux interactions entre molécules premières et secondes voisines : cette distinction perd alors son sens, certains atomes de la molécule troisième voisine sont aussi proches que des atomes de la seconde voisine.

Nous avons préféré faire ressortir le rôle des atomes proches voisins et, pour exprimer l'interaction de deux molécules, nous faisons intervenir :

1° Dans le cas des molécules premières voisines

- 3 interactions du type (44)

$$\psi_{N...H} = - \frac{A_{NH}}{r^6} + B_{NH} e^{-\alpha_{NH} r}$$

r mesure la distance $N...H$ entre l'atome d'azote d'une molécule et l'un des trois atomes d'hydrogène qui lui font face

- pour tenir compte des interactions entre tous les autres atomes nous ajoutons un potentiel "global"

$$U_1 (R) = - \frac{\epsilon}{R^6} + \mu_1 e^{-\alpha R}$$

R distance des centres de gravité des deux molécules.

2° Dans le cas des molécules deuxièmes voisines :

- Les atomes proches voisins sont ceux d'un radical CH_2

Pour la molécule origine

Pour la molécule seconde voisine



Les interactions H... H, faibles, sont négligées. Il intervient une interaction du type C... C ; quatre du type C... H. Elles sont exprimées d'après (44) avec les coefficients déterminés par KITAIGORODSKII {18}.

- un potentiel "global" $U_2(R) = -\frac{\epsilon}{R^6} + \mu_2 e^{-\alpha R}$
 R est la distance des centres de gravité.

Remarque :

La forme adoptée pour exprimer le potentiel "global" est critiquable puisqu'elle n'est pas justifiée théoriquement ; toutefois ce potentiel n'étant utilisé que dans un faible intervalle de variation de R, on peut penser que le choix des coefficients, fait de façon à satisfaire les équations (48,51) permettra d'exprimer correctement $U_R, \frac{dU}{dR}, \frac{d^2U}{dR^2}$.

II - EXPRESSION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE DANS L'HYPOTHESE DES FORCES CENTRALES

Nous écrirons l'énergie potentielle du réseau comme la somme des interactions des molécules prises par paires, soit si nous repérons deux molécules par p et q :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{p, q \neq p} \phi^{pq}$$

Le terme 1/2 résultant du fait que dans la sommation sur toutes les molécules du cristal, la même paire sera comptée deux fois.

Soit v_α une composante du déplacement, qu'il s'agisse d'une rotation ou d'une translation, d'après la relation de définition des coefficients de couplage :

$$\phi_{\alpha \beta}^{pq} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial v_\alpha^p \partial v_\beta^q} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \phi^{pq}}{\partial v_\alpha^p \partial v_\beta^q} + \frac{\partial^2 \phi^{qp}}{\partial v_\alpha^p \partial v_\beta^q} \right) = \frac{\partial^2 \phi^{pq}}{\partial v_\alpha^p \partial v_\beta^q}$$

Nous distinguerons dans l'expression de ϕ^{pq} :

- U^{pq} : le potentiel "global" qui ne dépend que de la distance r^{pq} des centres de gravité des molécules p et q
- $\psi_{ab}^{pq}(\rho)$: qui représente le potentiel interatomique (a...b). Il ne dépend que de la distance r_{ab}^{pq} . Nous avons posé $\rho = (r_{ab}^{pq})^2$

$$\psi^{pq} = \sum_{a,b} \psi_{ab}^{pq} + U^{pq}$$

\vec{a} , \vec{b} repèrent les atomes par rapport au centre de gravité de la molécule prise dans sa position d'équilibre. L'origine du système de coordonnées est placée sur la position d'équilibre du centre de gravité de la molécule p.

Dans ces conditions, les vecteurs qui repèrent la position instantanée des atomes $\binom{p}{a}$ et $\binom{q}{b}$ s'écrivent :

$$\vec{r}_a^p = \vec{u}^p + \vec{a} + \vec{\theta}^p \wedge \vec{a} \qquad \vec{r}_b^q = \vec{r}_o^q + \vec{u}^q + \vec{b} + \vec{\theta}^q \wedge \vec{b}$$

$$\vec{r}_{ab}^{pq} = \vec{r}_{oa}^{pq} + \vec{u}^q - \vec{u}^p + \vec{\theta}^q \wedge \vec{b} - \vec{\theta}^p \wedge \vec{a}$$

Avec $d\rho = \rho^{ab} - \rho_o^{ab}$, il vient :

$$d\psi \neq \psi' d\rho + \frac{1}{2} \psi'' d\rho^2$$

pour exprimer $d\rho$ posons :

$$(\vec{\theta}^q \wedge \vec{b})_{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \theta_{\beta}^q b_{\gamma} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^q \theta_{\beta}^q \quad \text{où } A_{\alpha\beta}^q = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} b_{\gamma}$$

et formons les matrices colonnes :

$$r = (r_o^{pq} \quad a \quad b)_{\alpha} \quad D = T + R = (u_{\alpha}^q - u_{\alpha}^p + \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^q \theta_{\beta}^q - \sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma}^p \theta_{\gamma}^p)$$

il vient : $d\rho = 2 \tilde{r} D + \tilde{D} D$

et en se limitant aux variations du deuxième ordre : $d\rho^2 = 4 (\tilde{r}D)^2$

$$d\psi \neq \psi' (2\tilde{r}D + \tilde{D}D) + 2\psi'' (\tilde{r}D)^2$$

$$\neq \psi' (2\tilde{r}D + \tilde{D}D) + 2\psi'' \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha} r_{\alpha} r_{\beta} D_{\beta}$$

(45) soit $d\psi \neq 2\psi' \tilde{r}D + \tilde{D}SD$

où S est définie par :

$$S_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta}^{pq} = \psi' \delta_{\alpha\beta} + 2\psi'' r_{\alpha} r_{\beta}$$

avec $r_{\alpha} = r_o^{pq} \quad \psi = \psi_{ab}^{pq}(\rho)$

Si dans la relation (45) on développe le terme du deuxième ordre, qui intervient seul pour exprimer les C.C., on obtient :

$$\tilde{D}SD = \tilde{T}ST + \tilde{R}ST + \tilde{T}SR + \tilde{R}SR$$

par identification avec la variation $d\rho^{pq}$ exprimée en fonction des C.C., on obtient l'expression de la contribution des potentiels interatomiques aux différents C.C.

$$\begin{aligned}
 \phi_{uu} \begin{matrix} p & q \\ \alpha & \beta \end{matrix} &: -2 \sum_{ab} S \begin{matrix} p & q \\ a & b \\ \alpha & \beta \end{matrix} & \phi_{u\theta\alpha\beta} \begin{matrix} p & q \\ \alpha & \beta \end{matrix} &= -2 \sum_{ab\gamma} S \begin{matrix} p & q & q \\ a & b & A & b \\ \alpha & \gamma & \gamma & \beta \end{matrix} \\
 \phi_{\theta u} \begin{matrix} p & q \\ \alpha & \beta \end{matrix} &= 2 \sum_{ab\gamma} A \begin{matrix} p & q \\ a & b \\ \alpha & \gamma \end{matrix} S \begin{matrix} p & q \\ a & b \\ \gamma & \beta \end{matrix} & \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} p & q \\ \alpha & \beta \end{matrix} &= 2 \sum_{ab\gamma\delta} A \begin{matrix} p & p & q & q \\ a & a & S & a & b & A & b \\ & \alpha & \gamma & \gamma & \delta & \delta & \beta \end{matrix}
 \end{aligned}$$

Le potentiel "global" interviendra uniquement dans l'expression des C.C. de translation-translation, si bien que :

$$\phi_{uu} \begin{matrix} p & q \\ \alpha & \beta \end{matrix} = -2 \sum_{ab} S \begin{matrix} p & q \\ a & b \\ \alpha & \beta \end{matrix} - \frac{U'_{pq}}{r^{pq}} \delta_{\alpha\beta} + \left(\frac{U'_{pq}}{r^{pq}} - U''_{pq} \right) \frac{(x_{\alpha}^q - x_{\alpha}^p)(x_{\beta}^q - x_{\beta}^p)}{(r^{pq})^2}$$

Dans ces expressions, il faut noter que ψ' et ψ'' correspondent aux dérivées premières et secondes prises par rapport à ρ , carré de la distance interatomique, alors que U' et U'' correspondent aux dérivées prises par rapport à la distance intermoléculaire.

Expression littérale des C.C.

a) Molécules premières voisines

$N_o : (v, v, v)$

$H'_1 \left(\frac{c}{2} - z ; \frac{c}{2} - x ; \frac{c}{2} - x \right)$

$H''_2 \left(\frac{c}{2} - x ; \frac{c}{2} - z ; \frac{c}{2} - x \right)$

$H''_3 \left(\frac{c}{2} - x ; \frac{c}{2} - x ; \frac{c}{2} - z \right)$

$$\begin{aligned}
 A_1 = -2 \left[3 \psi' + 2 \psi'' \left[2 \left(\frac{c}{2} - x - v \right)^2 + \left(\frac{c}{2} - z - v \right)^2 \right] \right] \\
 - \frac{2}{3} \frac{U'_1}{R_1} - \frac{U''_1}{3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_1 = -4 \psi'' \left(\frac{c}{2} - x - v \right) \left[\left(\frac{c}{2} - x - v \right) + 2 \left(\frac{c}{2} - z - v \right) \right] \\
 + \frac{1}{3} \frac{U'_1}{R_1} - \frac{U''_1}{3}
 \end{aligned}$$

$$b_1 = 2 \left[\psi' (2x + z) + 2\psi'' (z - x)^2 \left(\frac{c}{2} - v \right) \right]$$

$$b'_1 = 2v \left[3\psi' + 2\psi'' (z - x)^2 \right]$$

$$\alpha_1 = 2v b_1$$

$$\beta_1 = -\frac{\alpha_1}{2}$$

où $\psi = \psi_{N\dots H}$ est calculé avec $\rho = r^2_{N\dots H}$;

$$U_1 \text{ avec } R_1 = \frac{c\sqrt{3}}{2}$$

b) Molécules deuxièmes voisines

Coordonnées des atomes

$$C_0 (u, 0, 0)$$

$$C_1 (c - u, 0, 0)$$

$$H'_0 (z, x, -x)$$

$$H'_1 (c-z, x, x)$$

$$H''_0 (z, -x, x)$$

$$H''_1 (c-z, -x, -x)$$

$$A_2 = -2 \left[\psi'_1 + 2\psi''_1 (c-2u)^2 + 4\psi'_2 + 8\psi''_2 (c-u-z)^2 \right] - U''_2$$

$$B_2 = -2 \left[\psi'_1 + 4\psi'_2 + 8\psi''_2 x^2 \right] - \frac{U'_2}{R_2}$$

$$a_2 = -8 \psi''_2 (c-2u) x^2$$

$$b_2 = 2 \left[u \psi'_1 + 2(z+u) \psi'_2 + 4x^2 c \psi''_2 \right]$$

$$\alpha_2 = 0$$

$$\beta_2 = 2u \left[4z \psi'_2 + u \psi'_1 + 8 \psi''_2 x^2 (c-u) \right]$$

$$\text{où } \psi_1 = \psi_{c\dots c} \quad \text{avec } \rho = r^2_{c\dots c}$$

$$\psi_2 = \psi_{c\dots h} \quad \text{avec } \rho = r^2_{c\dots h} \quad ; R_2 = c$$

III - APPLICATION NUMERIQUE

1° Données utilisées

- Coordonnées des atomes : d'après BECKA et ^{CKSH}CRUISCHANK {19}

à T = 293°K

v 0,863 Å
 u 1,669 Å
 x 0,622 Å
 z 2,3 Å
 c 7,02 Å

à T = 34°K

0,8746 Å
 1,6787 Å
 0,6276 Å
 2,313 Å

$c_{0^{\circ}K} = 6,905$

- Coefficients des potentiels interatomiques d'après KITAIGORODSKII {18}

A en K cal/mole Å

B en K cal/mole α

C...C 358

4,2 10⁴ 3,58

C...H 154

4,2 10⁴ 4,12

- Les constantes élastiques

$C_{11} = 1,643 \cdot 10^{11}$ ergs/cm³

$C_{12} = 0,433 \cdot 10^{11}$ ergs/cm³

- La fréquence principale de libration

$\omega_0 = 7,55 \cdot 10^{12}$ s⁻¹

- Energie du réseau à 0°K = $\phi_0 = -19,374$ K cal/mole

Elle est obtenue, à partir de la chaleur latente de sublimation L = 18,1 K cal/mole calculée par George W. SMITH {20} d'après les mesures de STRANSKI {21}. En suivant une méthode de calcul analogue à celle exposée par KITAIGORODSKII {22}

2° Système d'équations

Les relations sont écrites pour une molécule-gramme avec les mêmes unités que celles utilisées par KITAIGORODSKII, soit la calorie et l'angström.

On pose : $r_{N...H} = r$ à $T^\circ K$, r_0 à $0^\circ K$

$$A_{N...H} = A ; B_{NH} = B ; \alpha_{NH} = \alpha'$$

Energie du réseau à $0^\circ K$:

$$(48) \quad - 19.374 = - 26,52 \cdot 10^{-3} A + 12 B e^{-\alpha' r_0} - 746 \\ - 131,63 \cdot 10^{-6} \epsilon + 3 \mu_2 e^{-\alpha c_0} + 4 \mu_1 e^{-\alpha c_0 \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

Condition de stabilité à $0^\circ K$:

$$(49) \quad 0 = 43,16 \cdot 10^{-3} A - 9,02 \alpha' B e^{-\alpha' r_0} - 3475 \\ + 114,38 \cdot 10^{-6} \epsilon - \alpha \left[3 \mu_2 e^{-\alpha c_0} + 2\sqrt{3} \mu_1 e^{-\alpha c_0 \frac{\sqrt{3}}{2}} \right]$$

Constantes élastiques.:

$$-\frac{c}{2} c_{12} = B_1$$

$$(50) \quad - 2190 = 6,623 \cdot 10^{-3} A - \alpha' B e^{-\alpha' r} (0,6617 \alpha' + 0,2294) \\ + 8,576 \cdot 10^{-6} \epsilon - \frac{1}{3} \alpha \mu_1 (\alpha + 0,1645) e^{-\alpha c \sqrt{3}/2}$$

$$-\frac{c}{2} c_{11} = A_1 + A_2$$

$$(51) \quad - 8.309 = 6,256 \cdot 10^{-3} A - \alpha' B e^{-\alpha' r} (\alpha' - 0,6933) - 4.105,9 \\ + 14,71 \cdot 10^{-6} \epsilon - \alpha \mu_1 e^{\left(\frac{\alpha}{3} - 0,1097\right)} e^{-\alpha c \sqrt{3}/2} \\ - \alpha^2 \mu_2 e^{-\alpha c}$$

Fréquence principale de libration

$$\frac{I\omega_0^2}{4c} = b_1 + b'_1 + b_2$$

$$(52) \quad 1278 = 288,4 - 4,2139 \cdot 10^{-3} A + \alpha' (1,1876 \alpha' - 1,7143) B e^{-\alpha' r}$$

3° Solution

On obtient une solution du système d'équation précédent avec les coefficients suivants :

- Pour l'interaction N...H :

$$A = 105 \text{ Kcal/mole}$$

$$B = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Kcal/mole}$$

$$\alpha' = 4$$

- Pour l'interaction "globale" :

$$\epsilon = 167 \cdot 10^3 \text{ Kcal/mole}$$

$$\mu_1 = 1,83 \cdot 10^{10} \text{ Kcal/mole}$$

$$\alpha = 4,2$$

$$\mu_2 = 25,1 \cdot 10^{10} \text{ Kcal/mole}$$

Nous avons cherché à obtenir une solution pour des valeurs de α' et α voisines de 4, ceci nous a conduit à majorer de 10 % les termes calculés à partir des données de {18}.

Etant donné la façon dont a été construit le modèle, seule l'interaction des atomes proches voisins intervient pour exprimer les C.C. rotation-rotation et rotation-translation ; puisque le nombre d'atomes pris en considération a été limité de façon très artificielle, il est certain que par ce calcul nous n'avons atteint que l'ordre de grandeur de ces coefficients.

C.C.	Pour une mole	Unité	Pour une molécule	Unité
A_1	- 2.680	cal/Å ²	- 1,86 10 ³	gs ⁻²
B_1	- 2.190	-	- 1,52 -	-
A_2	- 5.630	-	- 3,90 -	-
B_2	- 100	-	- 0,07 -	-
b_1	780	cal/Å	5,4 10 ⁻⁶	dyne
b'_1	210	-	1,5 -	-
a_2	- 270	-	- 1,9 -	-
b_2	290	-	2,0	-
α_1	1.350	cal	0,94 10 ⁻¹³	erg
β_1	- 675	-	- 0,47 -	-
α_2	0	-	0	-
β_2	883	-	0,61 -	-

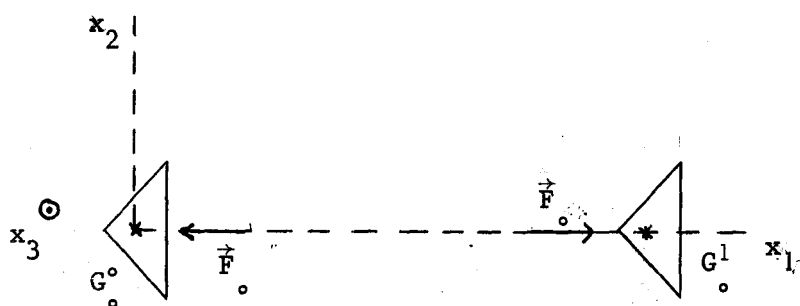
Dans la relation (52), le terme b_2 est petit, il est probable que ce terme est sous-estimé et par conséquent que b_1 et α_1 sont trop grands ; toutefois α_1 doit être assez important pour entraîner une forte réduction de la fréquence de vibration en limite de zone et cette condition est favorable, puisqu'elle entraîne une augmentation du flux diffusé du fait des librations.

IV - Relations approchées entre les coefficients de couplage

Considérons deux molécules du cristal : la molécule origine (0) et une molécule voisine (1). La molécule (1) étant écartée de sa position d'équilibre, il y a modification de l'énergie potentielle d'interaction ϕ^{01} : la molécule (0) est soumise à un système de forces qui admet une résultante et un moment résultant (exprimé par rapport à G). Si on considère un déplacement tel que l'ensemble des deux molécules conserve un plan de symétrie (m), ce plan de symétrie appartient au système de forces qui admettra une résultante \vec{F} contenue dans (m), un moment résultant perpendiculaire à (m). L'application du principe de l'égalité de l'action et de la réaction permet d'écrire que la molécule (1) sera soumise à $-\vec{F}$. Pour exprimer l'interaction entre deux molécules qui possèdent en commun un plan de symétrie, il suffit de situer le point d'application de la force \vec{F} sur la molécule (0), le point d'application de la force $-\vec{F}$ sur la molécule (1) ; des hypothèses plausibles faites sur la façon dont se déplacent ces points d'application, lorsque l'on considère des déplacements qui maintiennent le plan (m), nous permettront d'exprimer les C.C.

Etant donné la symétrie du cristal, deux molécules premières ou secondes voisines, prises dans leur position d'équilibre, ont leur centre placé sur un axe de symétrie ; il s'exerce entre elles à priori une force $F_0 \neq 0$ mais un moment nul : $M_0 = 0$.

Molécules dans la position d'équilibre :



$$F_0 = - \left(\frac{\partial u}{\partial R} \right)_{R_0}$$

$F_0 > 0$ pour une force répulsive

$F_0 < 0$ pour une force attractive

1° Cas d'une paire de molécules du type secondes voisines (0 1)

Dans leur position d'équilibre, les molécules ont en commun l'axe $\bar{4}$ et deux plans de symétrie (m) perpendiculaires entre eux.

Avec un système d'axes $Ox_1 x_2 x_3$ (tel que Ox_1 contienne $\bar{4}$, $Ox_1 x_2$ un plan m et $Ox_1 x_3$ l'autre plan m) le tableau des C.C. s'écrit :

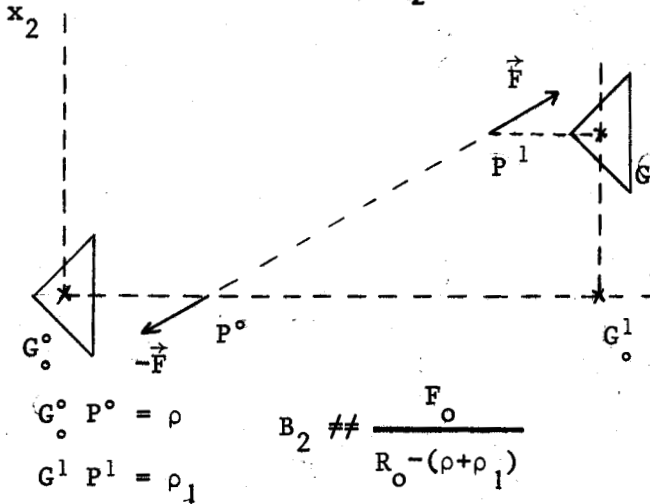
$$\phi^{o1} = \begin{pmatrix} A_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & 0 & 0 & b'_2 \\ 0 & 0 & B_2 & 0 & b''_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b'_2 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & b''_2 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 \end{pmatrix} = \phi_{10}$$

$$b'_2 = b_2 - a_2$$

$$b''_2 = -(b_2 + a_2)$$

Envisageons uniquement des déplacements qui conservent au système des 2 molécules un plan de symétrie en commun, alors le torseur du système de forces intermoléculaires est équivalent à une force unique qui vaut \vec{F} ; $\vec{F} = \vec{F}_O //$ à Ox_1 si les molécules sont en position d'équilibre.

Soit un déplacement u_2^1 de la molécule (1)



D'après la symétrie des C.C. seuls $df_2^o = -B_2 u_2^1$
 et $dM_3^o = -b''_2 u_2^1$
 sont différents de zéro ;
 puisque $df_1^o = 0 \forall u_2^1$ petit c'est que $|\vec{F}| \neq F_o$;
 $df_2^o \neq -\frac{F u_2^1}{R_o - (\rho + \rho_1)}$ $dM_3^o \neq -\frac{F \rho u_2^1}{R_o - (\rho + \rho_1)}$

$$G^o P^o = \rho$$

$$G^1 P^1 = \rho_1$$

$$B_2 \neq \frac{F_o}{R_o - (\rho + \rho_1)}$$

$$b''_2 \neq \frac{F_o \rho}{R_o - (\rho + \rho_1)}$$

B_2 et b''_2 sont des constantes, il en est donc de même de ρ et ρ_1 . On aurait obtenu la même position relative des deux molécules si, laissant (1) fixe on avait translaté la molécule (0) de $u_2^0 = -u_2^1$.

On peut écrire $dM_3^1 = -b'_2 u_2^0 = b'_2 u_2^1 \neq \frac{-F_0 \rho_1 u_2^1}{R_0 - (\rho + \rho_1)}$

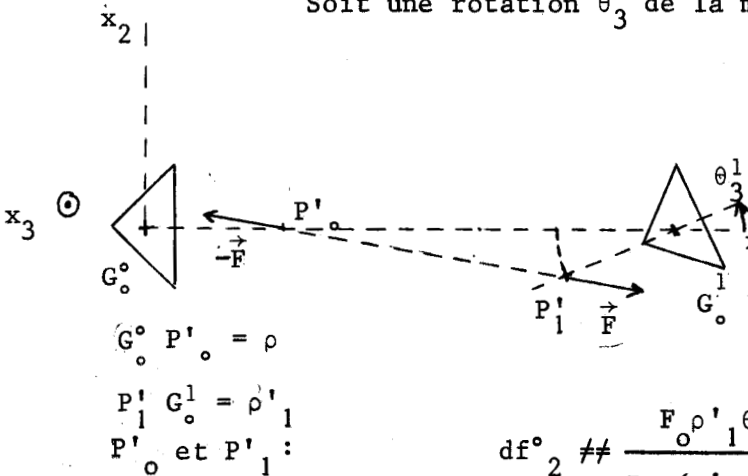
$$b'_2 \neq - \frac{F_0 \rho_1}{R_0 - (\rho + \rho_1)}$$

Pour situer le système de forces au cours de cette translation, il suffit d'écrire que la force F_0 de valeur constante a un point d'application fixe sur la molécule :

pour la molécule (0) le point P_0 tel que $G_0 P_0 = \rho$

pour la molécule (1) le point P_1 tel que $P_1 G_1 = \rho_1$

Soit une rotation θ_3^1 de la molécule (1)

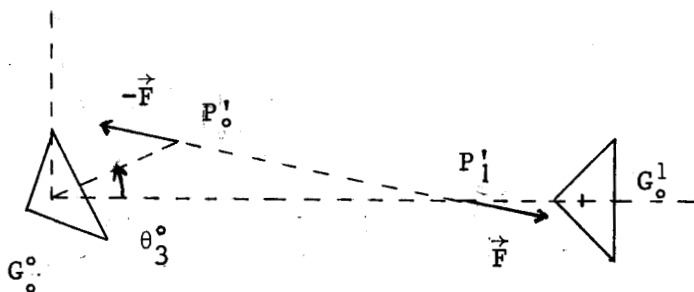


Compte tenu de la symétrie des C.C.
Seuls $df_2^0 = -b'_2 \theta_3^1$ et $dM_3^0 = -\beta_2 \theta_3^1$
sont différents de zéro.
Comme précédemment $df_1^0 = 0$
 $|\vec{F}| \neq F_0$

Etant donnée la position des points

$$df_2^0 \neq \frac{F_0 \rho'_1 \theta_3^1}{R_0 - (\rho' + \rho'_1)} \quad dM_3^0 \neq \frac{F_0 \rho'_1 \rho'}{R_0 - (\rho' + \rho'_1)} \theta_3^1$$

Si nous supposons qu'à une rotation $\theta_3^0 = \theta_3^1$ de la molécule (0) la molécule (1) étant fixe, correspond le croquis suivant, nous obtenons :



$$df_2^1 = -b''_2 \theta_3^1 \neq \frac{-F_0 \rho' \theta_3^1}{R_0 - (\rho' + \rho'_1)}$$

$$b''_2 \neq \frac{F_0 \rho'}{R_0 - (\rho' + \rho'_1)}$$

nous avons obtenu

$$b'_2 \neq \frac{-F_o \rho'_1}{R_o - (\rho'_1 + \rho'_1)} \neq \frac{-F_o \rho_1}{R_o - (\rho + \rho_1)}$$

$$b''_2 \neq \frac{F_o \rho'_1}{R_o - (\rho'_1 + \rho'_1)} \neq \frac{F_o \rho}{R_o - (\rho + \rho_1)}$$

ce qui entraîne $\rho = \rho'$ $\rho'_1 = \rho_1$

En conclusion, on peut essayer de rendre compte d'une façon approchée de l'interaction entre les molécules au cours des déplacements qui maintiennent un plan de symétrie, en supposant que la force d'interaction reste constante en module et qu'elle est appliquée en un point fixe de la molécule.

A partir de ce schéma, on ne peut pas exprimer la relation qui existe entre la rotation θ_1^1 de la molécule (1) et le moment appliqué suivant cette direction à la molécule origine, mais on peut remarquer qu'au cours de cette rotation, la distance entre les atomes proches voisins varie peu, le terme correspondant est sans doute très petit, nous le négligerons.

2° Cas d'une paire de molécules du type premières voisines $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

Dans leur position d'équilibre, les molécules ont en commun l'axe d'ordre 3 et trois plans de symétrie.

Avec un système d'axes $Ox_1 x_2 x_3$ (tel que Ox_1 contienne l'axe d'ordre 3, et $Ox_1 x_3$ un plan m) le tableau des C.C. s'écrit :

$$\phi^{\circ} \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & B & 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b' & 0 & \beta & 0 \\ 0 & -b' & 0 & 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} \begin{matrix} A = A_1 + 2B_1 \\ B = A_1 - B_1 \\ \alpha = \alpha_1 + 2\beta_1 \\ \beta = \alpha_1 - \beta_1 \\ b = b_1 \sqrt{3} \\ b' = b'_1 \sqrt{3} \end{matrix}$$

Nous ne répèterons pas les calculs qui sont exactement les mêmes que ceux traités précédemment.

La correspondance entre les coefficients de couplage tels qu'ils ont été définis au chapitre I et les paramètres introduits dans ce paragraphe est donnée dans le tableau suivant :

(C C :	:	C C :)
(A ₁ :	= $\frac{1}{3} \left(F'_1 + \frac{2F_1}{R_1 - \rho_1} \right)$:	A ₂ :
(B ₁ :	= $\frac{1}{3} \left(F'_1 - \frac{F_1}{R_1 - \rho_1} \right)$:	B ₂ :
(b ₁ :	= $-\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\rho''_1 F_1}{R_1 - \rho_1}$:	a ₂ :
(b' ₁ :	= $-\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\rho'_1 F_1}{R_1 - \rho_1}$:	b ₂ :
(α ₁ :	= $-\frac{2}{3} \frac{\rho'_1 \rho''_1 F_1}{R_1 - \rho_1}$:	α ₂ :
(β ₁ :	= $\frac{1}{3} \frac{\rho'_1 \rho''_1 F_1}{R_1 - \rho_1}$:	β ₂ :
(:	:	:	:

$$\rho_1 = \rho'_1 + \rho''_1 \quad R_1 = \frac{c\sqrt{3}}{2} \quad \rho_2 = \rho'_2 + \rho''_2 \quad R_2 = c$$

1ere voisine : F₁ et F'₁ sont respectivement la force et sa dérivée pour R = R₁

2eme voisine : F₂ et F'₂ R = R₂

En conclusion, ces considérations nous permettent d'établir des relations approchées entre les 3 types de C.C. :

(53) $(a_2 + b_2) (a_2 - b_2) \approx B_2 \beta_2$

$$(54) \quad b_1 b'_1 \simeq (A_1 - B_1) \left(\frac{\beta_1 - \alpha_1}{3} \right)$$

$$(55) \quad \beta_1 \simeq -\frac{\alpha_1}{2} \quad \alpha_2 \neq 0$$

Si on introduit dans ces relations les coefficients de couplage précédemment calculés, on obtient :

$$\text{- pour la relation (53)} \quad -3,9 \cdot 10^{-13} \simeq -4,3 \cdot 10^{-12}$$

Il est certain que le premier membre de cette relation qui fait intervenir la différence $|a_2| - |b_2|$ est mal déterminé par le modèle ; il est probable que $|a_2|$ et $|b_2|$ ne sont pas aussi voisins qu'on l'a calculé, mais ils peuvent être du même ordre de grandeur.

$$\text{- pour la relation (54)} \quad 0,8 \cdot 10^{-11} \simeq 1,6 \cdot 10^{-11}$$

Les ordres de grandeur sont respectés.

- les autres relations sont automatiquement vérifiées compte tenu du choix des atomes proches voisins.

IV - DIFFUSION DES RAYONS X

I - INTENSITE MOYENNE DU RAYONNEMENT DIFFUSE : $\langle I \rangle_M$

L'atome c de la molécule j, dans la position instantanée repérée par le vecteur $\vec{m} + \vec{j} + \vec{c} + \vec{u}_{jc}^m$ diffuse une onde d'amplitude :

$$\epsilon f_c^j e^{i 2 \pi \vec{X} (\vec{m} + \vec{j} + \vec{c} + \vec{u}_{jc}^m)}$$

- ϵ : représente l'amplitude de l'onde diffusée par un électron libre dans les conditions de l'expérience.

- f_c^j : facteur de diffusion atomique de l'atome c.

- \vec{X} : représente le vecteur de diffusion ; soit $X = |\vec{X}|$

$$(56) \quad \langle I \rangle_M = \epsilon^2 \sum_{mjc} \sum_{pkd} f_c^j e^{i 2 \pi \vec{X} (\vec{j} + \vec{c})} f_d^k e^{-i 2 \pi \vec{X} (\vec{k} + \vec{d})} e^{i 2 \pi \vec{X} (\vec{m} - \vec{p})} \dots \langle e^{i 2 \pi \vec{X} (\vec{u}_{jc}^m - \vec{u}_{kd}^p)} \rangle$$

Cette intensité moyenne va se calculer comme dans le cas des cristaux atomiques ($\langle I \rangle_A$) ; il suffit, pour s'en assurer :

- de montrer que l'Hamiltonien du cristal, exprimé en fonction des coordonnées normales $Q(S,r)$ et des moments conjugués $P(S,r)$ est le même.

- que les opérateurs associés aux variables dynamiques jouissent des mêmes propriétés.

Hamiltonien du cristal :

Qu'il s'agisse d'un mouvement de translation ($f = j$) ou d'un mouvement de rotation ($f = j + g$) l'oscillation d'une molécule peut s'écrire comme la somme de $6g N'$ oscillations harmoniques :

$$(57) \quad v_\alpha^m = \sum_{S,r} \xi_\alpha^f (\vec{S},r) / \sqrt{N' \mu_\alpha^f} Q(\vec{S},r) e^{-i 2 \pi \vec{S}, \vec{m}}$$

les ξ_α^f vérifient :

$$(58) \quad (\gamma' - \omega^2 E) \xi = 0$$

avec $\gamma'_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta} e^{i \vec{\sigma} \cdot (\vec{k} - \vec{j})}$

$$\xi = (\xi_\alpha^f)$$

la condition d'orthonormalité s'écrit :

$$(59) \quad \sum_{f\alpha} \xi_\alpha^f(\vec{S}, r) \overline{\xi_\alpha^f(\vec{S}, r')} = \delta_{rr'}$$

(57) étant reportée dans l'expression de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du cristal, nous obtenons, compte tenu de (59)

$$H = \frac{1}{2} \sum_{S,r} \left[P(\vec{S}, r) \overline{P(\vec{S}, r)} + \omega_{S,r}^2 Q(\vec{S}, r) \overline{Q(\vec{S}, r)} \right]$$

En inversant la relation (57) il vient :

$$Q(\vec{S}, r) = \frac{1}{\sqrt{N'}} \sum_{mf\alpha} \sqrt{\mu_\alpha^f} v_{f\alpha}^m \overline{\xi_\alpha^f(\vec{S}, r)} e^{i 2 \pi \vec{S} \cdot \vec{m}}$$

Soit $p_{\beta}^m = \mu_{\beta}^f v_{\beta}^m$:

- si $f < g$, l'opérateur associé s'écrit $\hat{p}^m = -i \hbar \nabla^m$

∇^m représente le vecteur nabla exprimé par rapport aux composantes v_j^m de la translation, avec $j = f$

- si $f > g$ $p_{\beta}^m = \ell_j^m$ représente le moment cinétique de la molécule

$$\hat{\ell}_j^m = -i \hbar \sum_c \vec{c} \wedge \nabla_c \quad j = f - g$$

∇_c représente le vecteur nabla exprimé par rapport aux composantes x_α^c du déplacement de l'atome c de la molécule (m, j) du fait de la rotation ; $\theta_j^m = v_f^m$.

En omettant les indices m, j on écrira :

$$\hat{\ell}_\alpha = -i \hbar \sum_{c\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} c_\beta \frac{\partial}{\partial x_\gamma^c}$$

puisque $I_\alpha d\theta_\alpha = \sum_{c\beta\gamma} m_c \epsilon_{\alpha\beta\gamma} c_\beta dx_\gamma^c$

$$\frac{\partial}{\partial x_\gamma^c} = \sum_{\eta\tau} \frac{m_c}{I_\eta} \frac{\partial}{\partial \theta_\eta} \epsilon_{\eta\tau\gamma} c_\tau$$

$$\hat{\ell}_\alpha = -i \hbar \sum_{c\beta\gamma} \frac{m_c}{I_\eta} \frac{\partial}{\partial \theta_\eta} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\eta\tau\gamma} c_\beta c_\tau$$

or $\sum_c m_c c_\beta c_\tau = \delta_{\beta\tau} \sum_c m_c c_\beta^2$

les valeurs non nulles correspondent à $\beta = \tau$ donc $\alpha = \eta$

et puisque $I_\alpha = \sum_c m_c (c_\beta^2 + c_\gamma^2)$ avec $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

il vient $\hat{\ell}_\alpha = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \theta_\alpha}$

D'une façon générale on peut donc écrire $\hat{p}_f = -i \hbar \nabla_f^m$ où le vecteur nabla est exprimé par rapport aux composantes v_f^m du déplacement.

Le commutateur non nul s'écrit donc :

$$[v_\alpha^p, p_\beta^m] = i \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{fh} \delta_{mp}$$

En fonction des opérateurs de création et d'annihilation, l'hamiltonien du cristal s'écrit :

$$H = \sum_{S,r} h \omega(\vec{S},r) (a_{(\vec{S},r)}^+ a_{(\vec{S},r)} + \frac{1}{2})$$

il est identique à celui du cristal atomique, mis à part que la sommation porte sur 6 N'g valeurs du couple (\vec{S},r) lorsque le cristal renferme g molécules par maille.

Expression de l'intensité moyenne diffusée.

Dans la relation (56), exprimons le déplacement atomique en fonction des déplacements moléculaires ;

$$\vec{X}_{j,c}^{\rightarrow m} = \sum_\alpha X_\alpha \left(v_j^\alpha + \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} v_{j+g}^\beta c_\gamma \right)$$

$$= \sum_{\alpha, Sr} X_\alpha \left[\frac{\xi_\alpha^j(\vec{S},r)}{\sqrt{N' \mu^j}} + \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\xi_\beta^{j+g}(\vec{S},r)}{\sqrt{N' \mu^{j+g}}} c_\gamma \right] Q(\vec{S},r) e^{-i 2 \pi \vec{S} \cdot \vec{m}}$$

posons $|\vec{X}| \frac{\xi_c^j}{\sqrt{N'\mu}} = \sum_{\alpha} X_{\alpha} \left[\frac{\xi_{\alpha}^j(\vec{S}, r)}{\sqrt{N'\mu^j}} + \sum_{\beta\gamma} \frac{\epsilon_{\alpha\beta\gamma}}{\sqrt{N'\mu_{\beta}^{j+g}}} \xi_{\beta}^{j+g}(\vec{S}, r) c_{\gamma} \right]$

il vient

$$\vec{X} (u_{jc}^{\vec{n}} - u_{kd}^{\vec{p}}) = \frac{|\vec{X}|}{\sqrt{N'\mu}} \sum_{S,r} \left[\xi_c^j \exp^{-i 2 \pi \vec{S} \cdot \vec{m}} - \xi_d^k \exp^{-i 2 \pi \vec{S} \cdot \vec{p}} \right] Q(\vec{S}, r)$$

A ce stade du calcul, on peut écrire $\langle I \rangle_M$ par analogie à $\langle I \rangle_A$ {23}

$$\langle I \rangle_M = \epsilon^2 \sum_{\substack{mjc \\ pkd}} f_c^{\prime j} \exp^{i 2 \pi \vec{X} \cdot (\vec{j}+\vec{c})} f_d^{\prime k} \exp^{-i 2 \pi \vec{X} \cdot (\vec{k}+\vec{d})} \exp^{i 2 \pi \vec{X} \cdot (\vec{m}-\vec{p})} \dots$$

$$\dots \exp \frac{2\pi^2 X^2}{N' \mu} \sum_{S,r} \left[\xi_c^j(\vec{S}, r) \xi_d^k(\vec{S}, r) \exp^{-i 2 \pi \vec{S} \cdot (\vec{m}-\vec{p})} + \xi_c^j(\vec{S}, r) \xi_d^k(\vec{S}, r) \dots \right]$$

$$\dots \exp^{i 2 \pi \vec{S} \cdot (\vec{m}-\vec{p})} \left. \right] \cdot \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

où

$$(60) \quad E(\vec{S}, r) = h\nu(\vec{S}, r) \left(\frac{1}{\exp \frac{h\nu(\vec{S}, r)}{KT} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

$$(61) \quad f_c^{\prime j} = f_c^j \exp^{-B_c^j(X)}$$

représente le coefficient de diffusion atomique de l'atome c dans la molécule j, corrigé du coefficient d'agitation thermique $B_c^j(X)$:

$$(62) \quad B_c^j(X) = \frac{2\pi^2 X^2}{N'\mu} \sum_{S,r} |\xi_c^j(\vec{S}, r)|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

Le développement de $\langle I \rangle_M$ étant ordonné suivant les puissances croissantes des produits $\xi_c^j \xi_d^k$, nous obtenons, pour le pouvoir diffusant tel que l'a défini Laval :

- Pouvoir diffusant du premier ordre :

$$(63) \quad P_1 = \frac{X^2}{Z\mu} \sum_r \left| \sum_{jc} f_c^j \exp i 2 \pi \vec{X} \cdot (\vec{j} + \vec{c}) \xi_{c(\vec{S}, r)}^j \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v_{\vec{S}, r}^2}$$

μ : masse de la maille cristalline

Z : nombre d'électrons dans la maille

le vecteur de propagation \vec{S} des ondes qui participent à cette diffusion étant défini par $\vec{X} = \vec{M} + \vec{S}$ où \vec{M} est un vecteur du réseau réciproque.

- Pouvoir diffusant du deuxième ordre :

$$(64) \quad P_2 = \frac{X^4}{2N'Z\mu^2} \sum_{\substack{S, r \\ S', r'}} \left| \sum_{jc} f_c^j \exp i 2 \pi \vec{X} \cdot (\vec{j} + \vec{c}) \xi_{c(\vec{S}, r)}^j \xi_{c(\vec{S}', r')}^j \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v_{\vec{S}, r}^2} \cdot \frac{E(\vec{S}', r')}{v_{\vec{S}', r'}^2}$$

où les vecteurs de propagation \vec{S} et \vec{S}' sont définis par $\vec{X} = \vec{M} + \vec{S} + \vec{S}'$.

Pour appliquer ces expressions dans un cas concret, il est nécessaire d'explicitier $\xi_{c(\vec{S}, r)}^j$ pour chaque atome c de la molécule j , de même que chaque f_c^j .

Pour que l'expression de P_1 soit plus facile à utiliser, nous introduisons une notation matricielle :

$$\text{Posons : } \ell = (\ell_\alpha^j); \xi^f = (\xi_\alpha^f); \Pi^j = (1/\rho_\alpha^j \cdot \delta_{\alpha\beta})$$

$$A_c^j = (A_{c\alpha\beta}^j) \text{ avec } A_{c\alpha\beta}^j = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} c_\gamma^j$$

Il vient :

$$(63') \quad \xi_c^j = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_j}} \left[\tilde{\ell} \xi^j + \tilde{\ell} A_c^j \Pi^j \xi^{j+g} \right]$$

$$(64'') \quad P_1 = \frac{X^2}{Z\mu} \sum_r \left| \sum_j \exp i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{j} \sqrt{\frac{\mu}{\mu_j}} (F^j \tilde{\ell} \xi^j + F_R^j \xi^{j+g}) \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v^2(\vec{S}, r)}$$

$$F^j = \sum_c f'_c{}^j \exp i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{c}$$
 est le facteur de structure moléculaire
 (65)
$$\tilde{F}_R^j = \sum_c \tilde{\ell}_c \cdot A_c^j \cdot \Pi^j \cdot f'_c \exp i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{c}$$
 est une matrice ligne qui caractérise la molécule du point de vue des librations. Le facteur de structure moléculaire F^j et la matrice \tilde{F}_R^j peuvent être calculés si on connaît la structure moléculaire et le coefficient de diffusion atomique de chaque atome : $f'_c{}^j$.

Expression du coefficient de Debye-Waller :

Si, dans l'expression de B_c^j (62), nous reportons ξ_c^j exprimé par la relation (63'), après avoir défini les tenseurs :

- de translation $T^j : T_{\alpha\beta}^j = \xi_\alpha^j \bar{\xi}_\beta^j + \xi_\beta^j \bar{\xi}_\alpha^j = T_{\beta\alpha}^j$
 - de translation-rotation $T_R^j : T_{R\alpha\beta}^j = \xi_\alpha^j \frac{\bar{\xi}_\beta^{j+g}}{\rho_\beta^j} + \bar{\xi}_\alpha^j \frac{\xi_\beta^{j+g}}{\rho_\beta^j}$
 - de rotation $R^j : R_{\alpha\beta}^j = \frac{\xi_\alpha^{j+g} \bar{\xi}_\beta^{j+g}}{\rho_\alpha^j \rho_\beta^j} + \frac{\bar{\xi}_\alpha^{j+g} \xi_\beta^{j+g}}{\rho_\alpha^j \rho_\beta^j}$
- nous obtenons :

$$(66) \quad B_c^j(X) = \frac{2\pi^2 X^2}{N\mu^j} \sum_{S,r} \left[\frac{1}{2} \tilde{\ell} T^j \ell + \tilde{\ell} T_R^j A_c^j \ell + \frac{1}{2} \tilde{\ell} A_c^j R^j A_c^j \ell \right] \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)}$$

Reportons dans (57) l'expression :

$$Q(\vec{S},r) = C(\vec{S},r) \exp i 2 \pi \left[v(\vec{S},r)^t + \psi(\vec{S},r) \right] + C(-\vec{S},r) \dots$$

$$\dots \exp -i 2 \pi \left[v(\vec{S},r)^t + \psi(-\vec{S},r) \right] = \bar{Q}(-\vec{S},r)$$

Les déplacements s'écrivent alors sous forme réelle :

$$u_{\alpha}^m = \frac{2}{\sqrt{N'\mu^j}} \sum_{S,r} \eta_{\alpha}^j(\vec{S},r) C(\vec{S},r) \cos 2 \pi \left[v(\vec{S},r)^t + \vec{S} \cdot \vec{m} + \psi(\vec{S},r) + \phi_{\alpha}^j(\vec{S},r) \right]$$

$$\theta_{\alpha}^m = \frac{2}{\rho_{\alpha}^j \sqrt{N'\mu^j}} \sum_{S,r} \tau_{\alpha}^j(\vec{S},r) C(\vec{S},r) \cos 2 \pi \left[v(\vec{S},r)^t + \vec{S} \cdot \vec{m} + \psi(\vec{S},r) + \phi_{\alpha}^j(\vec{S},r) \right]$$

$$\text{ou } \xi_{\alpha}^j = \eta_{\alpha}^j \exp i 2 \pi \phi_{\alpha}^j \quad \xi_{\alpha}^{j+g} = \tau_{\alpha}^j \exp i 2 \pi \phi_{\alpha}^j$$

L'énergie cinétique moyenne du cristal vaut

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} \sum_{mj\alpha} \mu^j \left(\overline{\dot{u}_{\alpha}^j}^2 + \rho_{\alpha}^j \overline{\dot{\theta}_{\alpha}^j}^2 \right) = \sum_{S,r} \left[\sum_{j\alpha} (\eta_{\alpha}^{j2} + \tau_{\alpha}^{j2}) \right] C_{(S,r)}^2 \omega_{(S,r)}^2$$

compte tenu de la condition de normalisation, il vient

$$\bar{E}_c = \sum_{S,r} C_{(S,r)}^2 \omega_{(S,r)}^2$$

et puisqu'il s'agit d'oscillations harmoniques $\bar{E} = 2 \sum_{S,r} C_{(S,r)}^2 \omega_{(S,r)}^2$

D'après l'expression de l'hamiltonien du cristal, \bar{E} peut encore s'exprimer comme la somme de 6 N'g termes indépendants $E_{(S,r)}^j$

$$\bar{E} = \sum_{S,r} E_{(S,r)}^j = 2 \sum_{S,r} C_{(S,r)}^2 \omega_{(S,r)}^2$$

Si nous reportons cette valeur dans (66) nous obtenons, par exemple pour le premier terme du développement de $B_c^j(X)$

$$\sum_{S,r} \frac{E_{(S,r)}^j}{\omega_{(S,r)}^2} \frac{T_{\alpha\beta}^{j}}{2N\mu^j} = 2 \sum_{S,r} \frac{C_{(S,r)}^2}{N' \mu^j} \eta_{\alpha}^j \eta_{\beta}^j \cos 2 \pi (\phi_{\alpha}^j - \phi_{\beta}^j) = \overline{u_{\alpha}^j u_{\beta}^j}$$

Il en est de même pour les autres termes, si bien que l'on peut écrire :

$$B_c^j(X) = 2 \pi^2 X^2 \left[\chi T^j \ell + \chi T_R^j A_C^j \ell + \chi A_C^j R^j A_C^j \ell \right]$$

(67)

$$B_c^j = 2 \pi^2 X^2 \chi T_C^j \ell$$

$$\text{où } T^j = (\overline{u_{\alpha}^j u_{\beta}^j}) \quad T_R^j = (2 \overline{u_{\alpha}^j \theta_{\beta}^j}) \quad R^j = (\overline{\theta_{\alpha}^j \theta_{\beta}^j})$$

(68)

$$T_C^j = T^j + T_R^j A_C^j + A_C^j R^j A_C^j$$

chacun des tenseurs défini pour la molécule j doit vérifier la symétrie du site moléculaire qui lui correspond.

Des hypothèses simplificatrices faites sur le spectre de fréquence permettent d'exprimer B_c^j d'après la relation (62) mais généralement l'étude de la structure du cristal fournit des renseignements en nombre suffisant pour déterminer d'une façon plus certaine les éléments des tenseurs T^j, T_R^j, R^j ; c'est de cette façon que nous procéderons dans le cas de l'H. M. T.

- Réduction de P_1 par application des opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule.

Cochran et Pawley {5} indiquent que le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 est indépendant des librations de la molécule lorsque le vecteur de diffusion est porté par un axe de symétrie de la molécule. Dans leur article, ce résultat n'est pas clairement établi (voir annexe) nous nous proposons de le démontrer par les considérations de symétrie suivantes.

Dans la molécule, des atomes de même nature (d) occupent des positions équivalentes (d_1, d_2, \dots, d_n); on a par exemple $\vec{d}_1 = S\vec{d}_2$, S représentant une opération du groupe de symétrie de la molécule. On peut donc, ayant exprimé le coefficient de diffusion f'_{d_1} de l'atome d_1 , en déduire les f'_{d_n} . Le coefficient de diffusion atomique de l'atome d_1 s'écrit

$$f'_{d_1} = f_d \exp^{-2\pi^2 X^2 \chi T_{d_1}^j \ell} \quad \vec{X} = X \vec{\ell}$$

Appliquons S à l'ensemble (cristal et vecteur \vec{X}), l'atome d_1 vient en \vec{d}'_1 , d_2 vient en \vec{d}'_2 , \vec{X} en $\vec{X}' = X\vec{\ell}'$ avec $\vec{\ell}' = S\vec{\ell}$; le coefficient de diffusion de l'atome en \vec{d}'_1 vaut toujours f'_{d_1} .

Appliquons S à la molécule, l'atome d_2 vient en \vec{d}'_1 , le coefficient de diffusion de l'atome d_2 vaut donc

$$f'_{d_2} = f_d \exp^{-2\pi^2 X^2 \chi' T_{d_2}^j \ell'} = f'_{d_1}$$

on a $\chi' T_{d_2}^j \chi' = \chi T_{d_1}^j \ell$

si $\vec{\ell}' = \pm \vec{\ell}$ $T_{d_2}^j = T_{d_1}^j$ alors $f'_{d_n} = f'_{d_1}$

Parmi ces opérations de symétrie nous considérons celles qui laissent \vec{X} invariant et dans
$$\vec{F}_R^j = \sum_c \chi A_j^c \Pi^j f_c^j \exp i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{c}$$

nous isolons les termes qui se rapportent aux n atomes d_n ; ils peuvent s'écrire :
$$f_{d_1}^j \exp i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{d}_1 \sim \sum_n \chi A_{d_n}^j \Pi^j$$

dans cette expression $\chi \sum_n A_{d_n}^j$ est la matrice ligne formée des composantes du vecteur $\vec{R} = \left(\sum_n \vec{d}_n \right) \wedge \vec{\ell}$

1) \vec{X} est suivant un axe de symétrie de la molécule j, alors $\sum_n \vec{d}_n$ est colinéaire à $\vec{\ell}$ et $\vec{R} = 0$.

P_1 , dans ces conditions, dépend uniquement des vibrations de translation - en ce qui concerne la molécule j- puisque la même conclusion vaut pour tous les atomes de la molécule.

Si cet axe de symétrie est commun à toutes les molécules de la maille, alors P_1 ne dépend que des vibrations de translation.

2) Si le seul élément de symétrie qui laisse \vec{X} invariant est un plan de symétrie, \vec{R} est normal au plan de symétrie, seule la composante de ξ^{j+g} qui est normale au plan de symétrie interviendra dans P_1 .

Dans la molécule, des groupes d'atomes peuvent avoir une symétrie supérieure à celle de la molécule prise dans son ensemble et contribuer pour la majeure partie à F^j ; on pourra alors distinguer des directions de \vec{X} suivant lesquelles les résultats précédents seront vérifiés en première approximation.

- Réduction de P_2 :

P_2 dépend des ξ^{j+g} par des termes linéaires - qui seront nuls si P_1 ne dépend que des vibrations de translation - et des termes du deuxième ordre qui généralement ne seront pas nuls.

En fait, P_2 étant un terme correctif, il est habituel, pour procéder à son évaluation, d'admettre que les modes optiques et acoustiques sont découplés ; nous supposons donc que les libérations sont découplées, et que, quelque soit \vec{S} , pour les libérations, $\nu = \nu_0$ fréquence principale.

On peut écrire :

$$P_2 = P_2^T \text{ (translation)} + P_2^{TR} \text{ (translation-rotation)} + P_2^R \text{ (rotation)}$$

ce qui résulte de la distinction que l'on peut faire entre les ondes pilotées par \vec{S} d'une part, par \vec{S}' d'autre part dans (64).

Si \vec{X} est orienté suivant un axe de symétrie des molécules $P_2^{TR} = 0$.

En conclusion, on peut dire que l'étude d'un cristal moléculaire sera relativement simple si il appartient à un groupe de symétrie élevée :

- L'étude de la diffusion pour \vec{X} suivant un axe de symétrie permettra de déterminer les fréquences de translation ; cette détermination sera directe et ne concernera que les vibrations acoustiques si de plus $g = 1$.

- Ensuite l'étude faite avec \vec{X} dans un plan de symétrie, permettra de faire intervenir les librations des molécules, de la façon la plus simple possible.

Pour faire cette étude, il sera bon de procéder au calcul systématique des F^j et \hat{F}_R^j de façon à choisir parmi les points du réseau réciproque qui définissent des vecteurs de propagation \vec{S} de direction privilégiée (parallèles aux axes de symétrie), ceux qui correspondent à $|F_{R1}^j| \gg F^j$.

1°) Facteur Debye-Waller :

L'application des opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule aux tenseurs T et R d'une part, et au pseudo tenseur T_R d'autre part, permet d'établir que

$$T = t.E \quad R = \Omega.E \quad T_R = 0$$

où : t : représente la valeur quadratique moyenne de la translation suivant un axe.

Ω : représente la valeur quadratique moyenne de la rotation autour d'un axe.

A partir des données de Becka et Cruickshank [19] nous déterminons :

$$t = 29 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2 \quad \Omega = 13 \cdot 10^{-3} \text{ Radian}^2$$

pour réduire les écarts observés entre les courbes de dispersion de fréquence mesurées pour différents rayons des zones de Brillouin, nous avons admis :

$$t = 30 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2 \quad \Omega = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Radian}^2$$

2°) Expression de P_1 :

a) Le vecteur de diffusion \vec{X} est porté par l'axe 4 :

Compte tenu des considérations précédentes, et puisque $g = 1$,

l'expression (63") devient :

$$P_1 = \frac{|X|^2}{Z \mu} \sum_r |F^j \chi_{\xi(S,r)}^{j_r}|^2 \frac{E_{(S,r)}^2}{v_{(S,r)}^2}$$

Dans les conditions de l'expérience, $E_{(S,r)}^2 = kT$

La seule valeur non nulle de $\chi_{\xi(S,r)}^{j_r}$ vaut 1, elle correspond aux ondes acoustiques longitudinales de fréquence :

$$v_A'^2 = - \frac{1}{4\pi^2 \mu} \left[8 A_1 (1 - \cos x) + 2 A_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

$$P_1 = \frac{kT |X|^2}{Z \mu} \frac{|F^j|^2}{v_A'^2}$$

b) Vecteur de diffusion \vec{X} porté par l'axe d'ordre 3 :
De la même façon que précédemment

$$P_1 = \frac{kT|X|^2}{Z\mu} \frac{|F^j|^2}{v_A''^2}$$

$$\text{où } v_A''^2 = \frac{-1}{4\pi^2\mu} \left\{ 8 A_1 (1 - \cos^3 x) + 2 (2 B_2 + A_2) (1 - \cos 2x) + 16 B_1 \sin^2 x \cdot \cos x \right\}$$

c) Vecteur de diffusion dans le plan de symétrie (m) :

Deux cas simples apparaissent suivant que $\vec{X} = \vec{M} + \vec{S}$ définit :

- Soit un vecteur de propagation \vec{S} parallèle à l'axe $\bar{4}$
- Soit un vecteur de propagation \vec{S} parallèle à l'un des deux axes d'ordre 3 contenu dans m.

Les composantes de vibration qui interviennent alors dans l'expression de P_1 sont :

- d'une part la composante de vibration longitudinale de fréquence v'_A ou v''_A
- d'autre part la composante de vibration transversale (notée u) contenue dans le plan m et la composante de libration perpendiculaire à m (notée θ).

La relation entre ces composantes est donnée par (19-1) ou (22-1), ce qui peut s'écrire dans les deux cas sous la forme

$$(69) \quad \begin{bmatrix} \gamma_T - \omega^2 & \gamma_{TR} \\ \gamma_{TR}^* & \gamma_R - \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ \theta \end{bmatrix} = 0 \quad \gamma_{TR} = A + iB$$

Soit α l'angle \vec{S}, \vec{X} ; P_1 s'écrit

$$(70) \quad P_1 = \frac{kT|X|^2}{Z\mu} \left[\frac{|F^j|^2}{v_A^2} \cos^2 \alpha + \sum_{r=2,3} |F^j \chi \xi_{(r)}^j + \frac{v^j}{F_R} \xi_{(r)}^{j+g}|^2 \frac{1}{v_{(r)}^2} \right]$$

$r = 2,3$ se rapporte aux solutions du système (69)

Dans la base choisie pour calculer $\frac{v^j}{F_R}$ on a $\frac{v^j}{F_R} = (0, F_{R_1}, -F_{R_1})$

$$\xi^{j+g} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\theta/\sqrt{2} \\ \theta/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

Posons $F^j = F' + i F''$; $F_{R_1} = F'_R + i F''_R$

$$|\gamma| = \begin{vmatrix} \gamma_T & \gamma_{TR} \\ \gamma_{TR}^* & \gamma_R \end{vmatrix}$$

en remarquant que : $\omega_2^2 + \omega_3^2 = \gamma_T + \gamma_R$ $\omega_2^2 \omega_3^2 = |\gamma|$ et en introduisant, les relations définies par le système (69) entre u et θ , dans l'expression (70), il vient, compte tenu de la condition de normalisation :

$$(71) \quad P_1 = \frac{kT|X|^2}{Z \mu} \left[\frac{|F^j|^2 \cos^2 \alpha}{v_A^2} + \frac{4\pi^2}{|\gamma|} \left\{ \begin{array}{l} |F^j|^2 \sin^2 \alpha \gamma_R + 2|F_R|^2 \gamma_T \\ + 2\sqrt{2} (F'_R F''_R + F''_R F'_R) \sin \alpha, A \\ - 2\sqrt{2} (F''_R F'_R - F'_R F''_R) \sin \alpha, B \end{array} \right\} \right]$$

L'étude des vibrations longitudinales permet de déterminer v_A et γ_T ; il reste à déterminer γ_R , A et B.

Dans chacun des cas considérés ici, en limite de zone A et B sont nuls, par la mesure de P_1 on atteint directement :

- Si \vec{S} est parallèle à l'axe $\bar{4}$, le coefficient α_1
 - Si \vec{S} est parallèle à l'axe d'ordre 3, le coefficient $(2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\beta_2)$
- 3°) Calcul approché de $P_2 = P_2^T + P_2^{TR} + P_2^R$

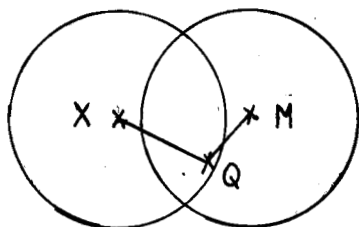
a - P_2^T :

Etant donné les hypothèses faites, pour calculer cette expression nous avons à prendre en compte uniquement les vibrations de translation des molécules, et nous les considérons comme indépendantes des librations ; dans ces conditions : $\xi_c^j(\vec{S}, r) = \chi \xi_{(\vec{S}, r)}^j$ - compte tenu de (64), il vient :

$$P_2 = \frac{X^4 |F|^2 k^2 T^2}{2N' Z \mu^2} \sum_{\substack{\Sigma \\ S, r \\ S', r'}} \frac{|\chi \xi_{(\vec{S}, r)}^j \cdot \chi \xi_{(\vec{S}', r')}^j|^2}{v_{(\vec{S}, r)}^2 \cdot v_{(\vec{S}', r')}^2} \quad \text{avec } E_{(\vec{S}, r)} = kT$$

Etant donné que $\vec{X} = \vec{M} + \vec{S} + \vec{S}'$, tous les couples \vec{S}, \vec{S}' à prendre en considération sont définis par les points Q du volume commun à la première

une zone de Brillouin centrée en X d'une part et en M d'autre part.



Pour calculer cette expression, nous utilisons les hypothèses suivantes, initialement introduites par Olmer {24} :

1 - Chaque première zone de Brillouin est assimilée à une sphère de même volume :

$$\tau = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

2 - Quelle que soit la direction de \vec{S} , les ondes acoustiques ont même vitesse \bar{V} ; \bar{V} est une vitesse moyenne calculée à partir des constantes élastiques.

Les trois ondes acoustiques ($r = 1, 2, 3$) pilotées par \vec{S} ou \vec{S}' sont trirectangulaires :

$$\sum_{r,r'} |\chi_{\xi(S,r)}^j \cdot \chi_{\xi(S',r')}^j|^2 = 1$$

$$P_2 = \frac{|\vec{X}|^4 |F^j|^2}{2 Z \mu^2} \frac{k^2 T^2}{\tau \bar{V}^4} \sum_M I_M \quad \text{avec} \quad I_M = \int_{v_q} \frac{dv}{|\vec{S}|^2 \cdot |\vec{S}'|^2}$$

L'intégrale peut s'évaluer comme le fait Curien {25},

$$I_M = \frac{\pi}{2R} \frac{(I_1 - 2I_2)}{\alpha} \quad \text{avec} \quad MX = 2y \quad \alpha = \frac{y}{R}$$

$$I_1 = \int_0^{4\alpha(1-\alpha)} \text{Log}(1-v) \frac{dv}{v} \quad I_2 = \int_0^{\frac{1}{\alpha}-1} \text{Log} \left| \frac{1-u}{1+u} \right| \cdot \frac{du}{u}$$

b - P_2^R : quel que soit \vec{S} , nous supposons que les libérations sont découplées ; à chaque valeur de \vec{S} , dans cette hypothèse, correspondent trois vecteurs propres $\xi_r^{j+g} = \xi_r$ ($r = 1, 2, 3$) orthogonaux.

Pour exprimer P_2 , au lieu de (64) on peut écrire la forme équivalente :

$$(72) \quad P_2 = \frac{1}{2} \frac{|\vec{X}|^4}{N'Z\mu^2} \sum_{cd} f'_c \exp \left(i 2 \pi \vec{X} \vec{c} \right) f'_d \exp \left(- i 2 \pi \vec{X} \vec{d} \right) \left(\sum_{\substack{S,r \\ S',r'}} \xi_c(\vec{S},r) \xi_c(\vec{S}',r') \dots \right)$$

$$\bar{\xi}_d(\vec{S},r) \bar{\xi}_d(\vec{S}',r') \cdot \frac{E(\vec{S},r)}{v(\vec{S},r)} \cdot \frac{E(\vec{S}',r')}{v(\vec{S}',r')} \Bigg\}$$

avec $E(\vec{S},r) = E(\vec{S}',r') = kT$;

Dans le cas de P_2^R : $v(\vec{S},r) = v_o^2$; $\xi_c = \frac{1}{\rho} \tilde{\ell} A_c \xi$ puisque $\rho \alpha^j = \rho$

Compte tenu des hypothèses précédentes

$$\xi_c(\vec{S},r) \cdot \bar{\xi}_d(\vec{S},r) = \frac{1}{\rho^2} \sum_{\alpha\beta} \ell_\alpha A_{\alpha r}^c \xi_r \ell_\beta A_{\beta r}^d \bar{\xi}_r \cdot \text{avec } \xi_r \bar{\xi}_r = 1$$

$$\sum_r \xi_c(\vec{S},r) \bar{\xi}_d(\vec{S},r) = \frac{1}{\rho^2} \tilde{\ell} A_c \tilde{A}_d \ell$$

pour faire ce calcul nous avons supposé que les matrices ℓ , A_c , A_d étaient écrites dans la base définie par les ξ_r ; en fait la quantité calculée est indépendante de la base choisie puisqu'elle représente le produit scalaire :

$$\sum_r \xi_c(\vec{S},r) \bar{\xi}_d(\vec{S},r) = \frac{1}{\rho^2} (\tilde{\ell} \wedge \vec{c}) \cdot (\tilde{\ell} \wedge \vec{d}) = \sum_{r'} \xi_c(\vec{S}',r') \bar{\xi}_d(\vec{S}',r')$$

en reportant cette expression dans (72), il vient :

$$(73) \quad P_2^R = \frac{1}{2} \frac{X^4}{Z\mu^2} \frac{k^2 T^2}{\rho^4 v_o^4} \sum_{cd} f'_c \exp \left(i 2 \pi \vec{X} \vec{c} \right) (\tilde{\ell} A_c \tilde{A}_d \ell)^2 f'_d \exp \left(- i 2 \pi \vec{X} \vec{d} \right)$$

$$P_2^R = \frac{1}{2} \frac{X^4}{Z\mu^2} \frac{k^2 T^2}{\rho^4 v_o^4} \sum_{cd} f'_c f'_d (\tilde{\ell} A_c \tilde{A}_d \ell)^2 \cos 2 \pi \vec{X} (\vec{c} - \vec{d})$$

$c - P_2^{TR}$:

Si au couple (\vec{S}',r') correspond une vibration acoustique :

$$\xi_c^j(\vec{S}',r') = \tilde{\ell} \xi_r' ; \text{ au couple } (\vec{S},r) \text{ correspond une libration de fréquence } v_o$$

et $\xi_c^j(\vec{S}, r) = \chi A_c \xi_r$

Dans ces conditions il apparaît dans l'expression (72) :

$$\sum_{r'} \xi_c(\vec{S}', r') \bar{\xi}_d(\vec{S}', r') = \sum_{r'} \chi \xi_{r'}^* \cdot \chi \bar{\xi}_{r'} = 1$$

$$\sum_r \xi_c(\vec{S}, r) \bar{\xi}_d(\vec{S}, r) = \frac{1}{\rho} \chi A^c A^d \ell$$

et il vient

$$P_2^{TR} = \frac{|\vec{X}|^4}{N' Z \mu^2} \frac{k^2 T^2}{\rho^2 v_o^2} \left[\sum_{cd} f'_c \exp \left(i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{c} \right) \chi A^c A^d \ell f'_d \exp \left(- i 2 \pi \vec{X} \cdot \vec{d} \right) \right] \sum_S \frac{1}{v^2(\vec{S})}$$

$$P_2^{TR} = \frac{|\vec{X}|^4}{N' Z \mu^2} \frac{k^2 T^2}{\rho^2 v_o^2} \tilde{F}_R F_R^* \sum_S \frac{1}{v^2(\vec{S})}$$

soit M_n chacun des noeuds qui satisfont $\vec{X} = \vec{M} + \vec{S} + \vec{S}'$

en posant $X M_n = 2 y \quad \tau = \frac{4}{3} \Pi R^3$ volume de la première zone de Brillouin

$u' = \frac{2 y}{R} - 1$, il vient (26)

(74)

$$P_2^{TR} = \frac{|\vec{X}|^4}{Z \mu^2} \frac{k^2 T^2}{\rho^2 v_o^2} \frac{3}{R V} \tilde{F}_R F_R^* \sum_{M_n} I_{M_n}$$

où $I_{M_n} = \frac{3}{8} (1 - u') + \frac{1}{4} u' \frac{(2 + u')}{1 + u'} \text{Log } |u'|$

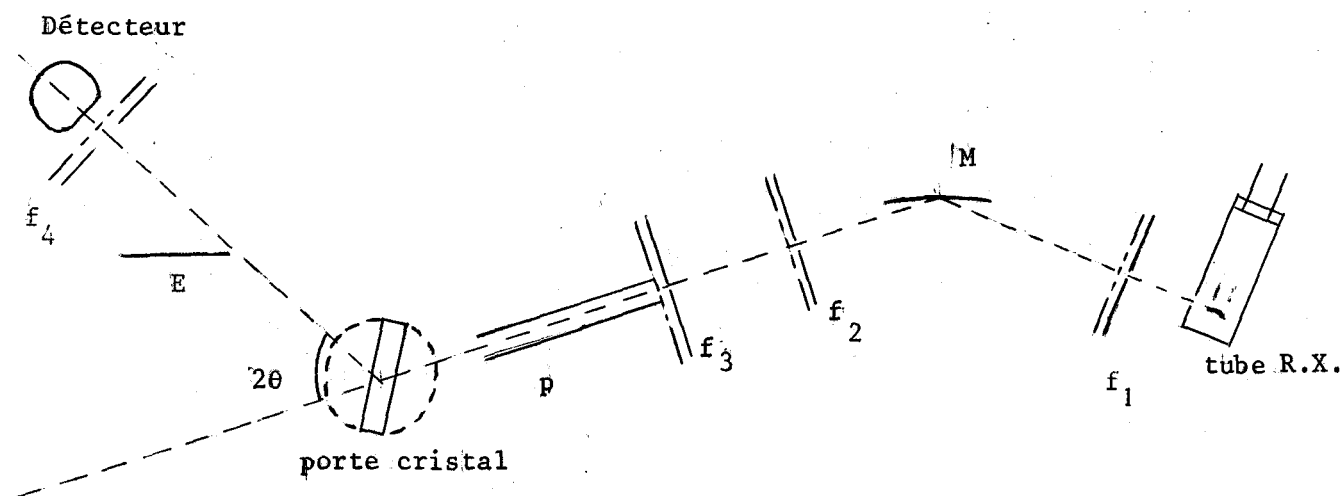
\bar{V} : vitesse acoustique moyenne

V - ETUDE EXPERIMENTALE

En 1962, CARBONELL et CANUT {27} ont étudié expérimentalement la diffusion des rayons X par l'H.M.T. Ces auteurs interprètent la diffusion en considérant les molécules comme ponctuelles, leur étude ne diffère en rien de ce qu'elle aurait été pour un cristal atomique. Etant donné les expressions précédemment établies, il apparaît que la diffusion du premier ordre le long d'un axe du cristal s'interprète de la même façon dans les deux cas, uniquement en fonction des coefficients de couplage ϕ_{uu} . Toutefois les résultats qu'ils obtiennent sont différents de ceux établis ici.

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL



La source de Rayons X est un tube scellé à anticathode de cuivre. Il est alimenté par un générateur haute tension dont le débit et la tension sont stabilisés ; on utilise une haute tension de 16 Kvolts de façon à ne pas exciter l'harmonique deux de $\lambda_{\frac{1}{k\alpha}}$ du cuivre ; dans ces conditions le monochromateur

permet d'éclairer le cristal par un rayonnement pratiquement monochromatique dont la longueur d'onde moyenne vaut $\lambda_{k\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$.

Les fentes f_1 et f_2 permettent de régler la divergence du faisceau incident ; f_3 est réglée de façon à éliminer la diffusion des bords de fente (f_1, f_2). La fente f_4 délimite l'ouverture du faisceau diffusé qui est admis dans le récepteur. La protection p et l'écran E solidaire du récepteur permettent de réduire au minimum le volume d'air qui diffuse dans le récepteur.

Le cristal est centré sur l'axe du goniomètre ; le flux diffusé ϕ_D , transmis à travers le cristal est reçu sur un détecteur proportionnel. Le nombre d'impulsions correspondant à ϕ_D est déterminé par comptage au moyen d'une baie de mesure qui comprend : un conformateur d'impulsion, un amplificateur linéaire, un sélecteur d'amplitude, un compteur décimal et une minuterie.

Le contrôle du flux incident ϕ_i se fait par l'intermédiaire de la mesure du flux transmis au travers du cristal (ϕ_t) avant et après la mesure de ϕ_D ; pour que cette mesure soit possible nous interposons un écran de nickel de coefficient de transmission K.

Une mesure faite en l'absence du cristal nous permet de déterminer le flux diffusé par l'air ϕ_{DA} . Le coefficient de transmission K de l'écran est mesuré grâce à la chambre d'ionisation qui peut se substituer au compteur proportionnel ; les courants sont mesurés au moyen d'un amplificateur à condensateur vibrant.

II - PREPARATION DES LAMES CRISTALLINES

L'H.M.T. utilisée est le produit pur pour analyse fourni par PROLABO ou MERCKS. Les cristaux sont préparés à partir de germes plongés au sein d'une solution d'H.M.T. (dans un mélange eau-alcool éthylique) maintenu à 30° C dans un thermostat. L'atmosphère du flacon est continuellement déshydratée de façon à contrôler la sursaturation de la solution. Les cristaux sont ensuite débités en lames à faces parallèles, d'orientation connue par rapport aux axes cristallographiques, au moyen d'une scie à fil qui opère par dissolution avec, comme solvant, un mélange eau-alcool éthylique {28}.

Les faces de la lame sont ensuite frottées sur un plan qui supporte un papier imbibé d'alcool éthylique, de façon à les débarrasser de la couche superficielle qui aurait pu être perturbée par le solvant.

III - POUVOIR DIFFUSANT DU CRISTAL

Le pouvoir diffusant global moyen (P_{gm}) s'exprime comme le rapport entre l'énergie diffusée par un électron du cristal dans un petit angle solide $d\Omega$ et celle qui serait diffusée par un électron libre de THOMSON dans les mêmes conditions.

1° Cas des ondes longitudinales

$$P_{gm} = \frac{\phi}{k' \phi_i e^{-\frac{\mu \epsilon}{\cos \theta}}} \times \frac{\cos \theta}{\bar{\omega} \epsilon \eta d\Omega}$$

$\phi = \phi_D - \phi_{DA}$ flux diffusé par le cristal

$\phi_t = \phi_i e^{-\mu \epsilon / \cos \theta}$ est mesuré dans chaque expérience

μ = coefficient linéaire d'absorption

ϵ = épaisseur du cristal

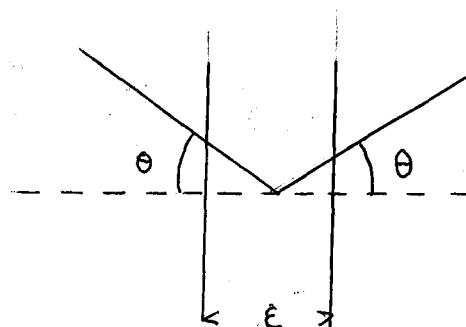
$\bar{\omega}$ = intensité diffusée par l'électron Thomson dans les conditions de mesure

η = nombre d'électrons par unité de volume

θ = angle du rayon incident ou du rayon diffusé et de la normale à la lame

$d\Omega$ = angle solide sous lequel on voit la fente f_4 à partir du ~~récepteur~~ ^{cristal} pour fixer l'ordre de grandeur, dans nos expériences, il est défini par une fente de largeur $l \neq 2,5$ mm et de hauteur $h \neq 7$ mm soit $d\Omega \neq 1,1 \cdot 10^{-3}$

k' = est un coefficient correctif déterminé expérimentalement. Il tient compte du fait que la réponse du compteur varie suivant que le flux mesuré couvre la surface éclairée par le faisceau incident ou la surface éclairée par le



faisceau diffusé. Dans nos expériences $k' \neq 1,015$.

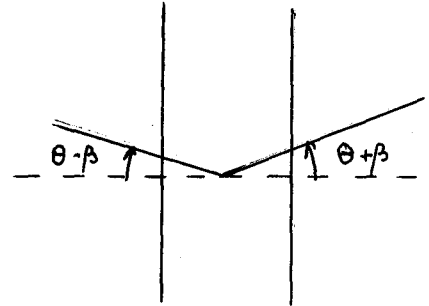
2° Cas où les ondes transversales interviennent

$$P_{gm} = \frac{\phi \cos(\theta + \beta)}{k' \phi_t y \eta \bar{\omega} \varepsilon d\Omega}$$

$$\phi_t = \phi_i e^{-\mu \varepsilon / \cos(\theta + \beta)}$$

$$y = \frac{e^x - 1}{x} \quad \text{avec } x = \frac{\mu \varepsilon}{\cos(\theta + \beta)} \frac{2 \operatorname{tg} \beta \operatorname{tg} \theta}{1 + \operatorname{tg} \beta \operatorname{tg} \theta}$$

$$|\vec{X}| = \frac{2}{\lambda} \sin \theta$$



Mesure de l'épaisseur du cristal :

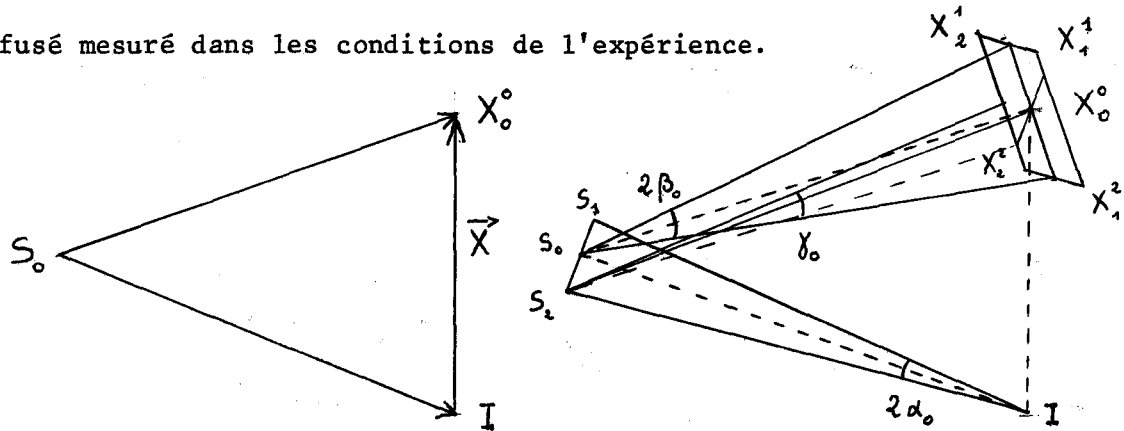
Les lames utilisées ont une épaisseur de l'ordre de 1,5 mm ; étant donné que les faces de la lame ne sont pas parfaitement planes et parallèles, il est difficile de déterminer ε avec une bonne précision par pointé des bords de la lame.

Nous avons préféré déduire ε de la mesure du coefficient de transmission de la lame, le coefficient d'absorption μ ayant été préalablement mesuré à partir de cristaux épais : $\mu = 6,61 \text{ cm}^{-1}$.

IV - CORRECTIONS

1° Corrections de divergence (24)

Si dans le réseau réciproque de centre I, nous plaçons le vecteur d'onde du rayonnement incident S_0I , et le vecteur d'onde $S_0X_0^0$ du rayonnement diffusé, nous définissons le vecteur de diffusion \vec{X} qui caractérisera le flux diffusé mesuré dans les conditions de l'expérience.



Du fait de l'étendue du faisceau incident et du faisceau diffusé, la mesure ne permet pas d'atteindre le pouvoir diffusant global vrai P_{gv} qui caractérise le pôle X_0^0 , mais la moyenne P_{gm} prise sur un petit volume de l'espace réciproque, dont on a représenté la section par le plan d'incidence $X_2^1 X_2^2 X_1^2 X_1^1$.

Dans les conditions de l'expérience (et en négligeant l'épaisseur du cristal), les angles marqués sur la figure valent :

$$2\alpha_0 = 6,35 \cdot 10^{-3} \qquad 2\beta_0 = 2 \cdot 10^{-2} \qquad 2\gamma_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$$

Pour obtenir P_{gv} nous avons, dans le cas des ondes longitudinales, utilisé la méthode de correction proposée par CURIEN {25}.

Faute d'informations suffisantes, les mesures qui font intervenir les ondes transversales n'ont pas été corrigées. Nous comptons revenir sur ce problème dans un travail ultérieur.

2° Le pouvoir diffusant COMPTON

L'intensité incohérente diffusée par un atome libre se calcule à partir des fonctions d'onde à un électron ϕ_i :

$$I_{\text{inc}} = I_e \cdot R(Z-F) = I_e R \left(Z - \sum_i |f_{ii}|^2 - \sum_{i \neq j} \sum |f_{ij}|^2 \right)$$

avec : $f_{ij} = \int \phi_i^* e^{i2\pi \vec{x} \cdot \vec{r}} \phi_j dv$ \vec{r} : vecteur de position

$R = \left(\frac{v'}{v}\right)^3$: v et v' sont respectivement la fréquence de l'onde incidente et de l'onde diffusée.

I_e : intensité diffusée par l'électron libre de Thomson

Le pouvoir diffusant COMPTON, pour ce type d'atome vaut donc :

$$P_c = R \left(1 - \frac{F}{Z} \right)$$

Une molécule du cristal renferme 6 atomes de Carbone, 4 d'azote et 12 d'hydrogène.

$$P_c = \frac{1}{19} R \left[9 \left(1 - \frac{F_c}{Z_c} \right) + 7 \left(1 - \frac{F_N}{Z_N} \right) + 3 \left(1 - \frac{F_H}{Z_H} \right) \right]$$

En général, pour calculer P_c on ne dispose que des valeurs de F calculées pour des atomes libres ; on ne peut pas espérer obtenir de cette façon la valeur exacte de l'intensité incohérente diffusée par les atomes engagés dans les molécules du cristal.

Nous avons utilisé :

F_N : calculé par FREEMAN {30}

F_H : calculé d'après les valeurs de f_{ii} données dans {31}

F_c : calculé par KEATING-VINEYARD {30} pour un atome de carbone dans la configuration électronique $1s^2 2s 2p^3$.

3° Pouvoir diffusant du 2eme ordre : il a été calculé comme nous l'avons indiqué précédemment.

B - RESULTATS

I - POSITIONS DU VECTEUR DE DIFFUSION : \vec{X}

Le réseau réciproque peut être décrit par une maille cubique à face centrée. La première zone de BRILLOUIN est un dodécaèdre rhomboédal (voir figure 1).

Nous avons représenté la section du réseau réciproque par le plan de base (figure 2) et le plan de symétrie m (figure 3). Pour l'étude des ondes longitudinales :

1° \vec{X} est suivant l'axe $\bar{4}$; le rayon de la première zone dans cette direction vaut $\frac{1}{c}$. Nous écrivons le module du vecteur de diffusion $|\vec{X}| = \frac{h}{c}$; chaque valeur paire de h correspond à un noeud. Dans nos expériences h peut varier de 0,4 à 7,8.

2° \vec{X} est suivant l'axe d'ordre 3 ; le rayon de la première zone dans cette direction vaut $\frac{\sqrt{3}}{2c}$. Nous écrivons le module du vecteur de diffusion $|\vec{X}| = k \frac{\sqrt{3}}{c}$:

- si $2n - 0,5 < k < 2n + 0,5$: les vecteurs de propagation sont contenus dans la première zone de BRILLOUIN centrée sur le noeud $(2n, 2n, 2n)$.

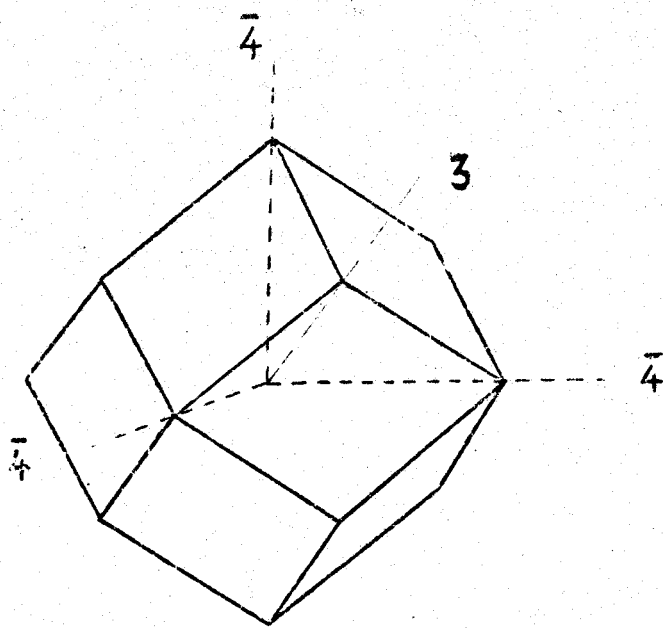


figure 1

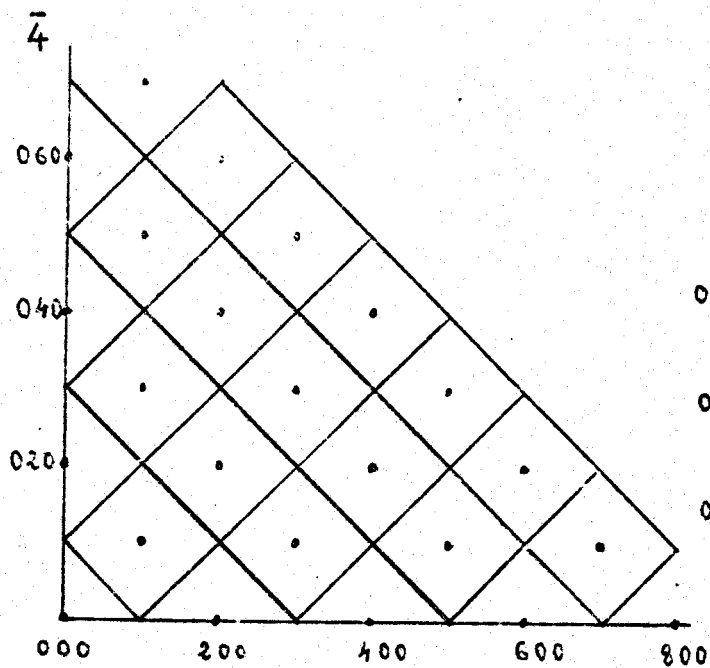


figure 2

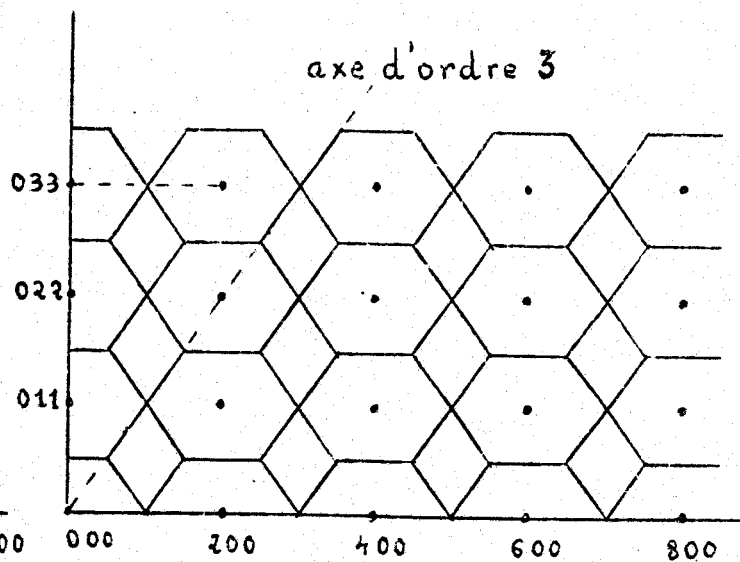


figure 3

- si $2n + 0,5 < k < 2n + 1,5$: les vecteurs de propagation parcourent la limite d'une première zone de BRILLOUIN, mais il est équivalent de considérer un vecteur de propagation non élémentaire porté par l'axe d'ordre 3.

Dans nos expériences k est compris entre 0,3 et 4,5.

Pour l'étude des librations :

- Les conditions les plus favorables sont réunies lorsque l'extrémité du vecteur \vec{X} parcourt le segment parallèle à l'axe $\bar{4}$ qui va de 0 33 à 233

II - ETUDE DES ONDES LONGITUDINALES POUR UN VECTEUR DE DIFFUSION PORTE PAR L'AXE $\bar{4}$

1° Limitations imposées par le facteur de structure

Dans ces conditions de mesure nous avons :

$$P_1 \neq \frac{kT}{Z\mu} \frac{|\vec{X}|^2}{v_A^2} = \frac{kTY}{Z\mu v_A^2}$$

$$(75) \quad v_A^2 = - \frac{1}{4\pi^2\mu} \left(8A_1 (1 - \cos x) + 2A_2 (1 - \cos 2x) \right) \text{ avec } x = h\pi$$

Théoriquement il serait possible d'explorer le domaine où $|\vec{X}| < \frac{2}{\lambda}$;
en fait :

- la géométrie de l'appareil nous impose $2\theta < 120^\circ$
- pour les faibles valeurs de 2θ , la diffusion par l'air devient prépondérante ; ceci nous conduit à limiter h dans l'intervalle $|0,4 \dots 7,8|$.

On peut donc, en principe, espérer parcourir 7,5 rayons de zone. Mais, pour obtenir une information suffisante, il faut que dans le P_{gv} , P_1 représente une part notable, de telle façon que les approximations commises dans l'évaluation de P_2 et dans le calcul de P_c , n'entraînent pas une erreur importante dans

la mesure de P_1 .

Nous avons représenté figure 4 la courbe $Y_{(X)}$. On constate que :

- 1° Y est pratiquement nul pour h compris dans l'intervalle $|3 \dots 6|$
- 2° En dehors de cet intervalle, il existe deux maxima pratiquement centrés en $h = 1$ et $h = 8$:
 - le premier maximum assure les meilleurs conditions de mesure en limite de zone, mais bien qu'au voisinage du noeud 200, Y décroisse rapidement, on peut toutefois espérer conserver des valeurs de P_1 mesurables puisque, en même temps, v décroît rapidement.
 - pour le rayon de zone qui va de $h = 7$ à $h = 8$, on trouve des variations en sens inverse, Y croît de la limite de zone vers le noeud 800.

On constate que les deux régions du réseau réciproque qui nous permettent d'atteindre des points homologues de la zone de BRILLOUIN correspondent à des valeurs de $|\vec{X}|$ qui sont très différentes ; il est à prévoir que le rapport P_2/P_1 va évoluer d'une façon défavorable quand $|\vec{X}|$ croît, en effet, pour des points homologues de la zone de BRILLOUIN, $\frac{P_2 T}{P_1}$ est proportionnel à $|\vec{X}|^2$: si en $h = 1,8$ ce rapport est petit, en $h = 7,8$, il sera 19 fois plus grand...

2° Mesures de P_{gv}

Les résultats présentés dans le tableau I sont la moyenne des mesures faites sur trois lames :

	<u>Plan équatorial de la sphère de réflexion</u>	<u>Valeur limite de h</u>
Lame N° 1	plan de base (001)	5,1
Lame N° 5	plan de symétrie	7,8
Lame N° 6	plan de base	7,8

Coefficient Y pour \bar{X} suivant 4

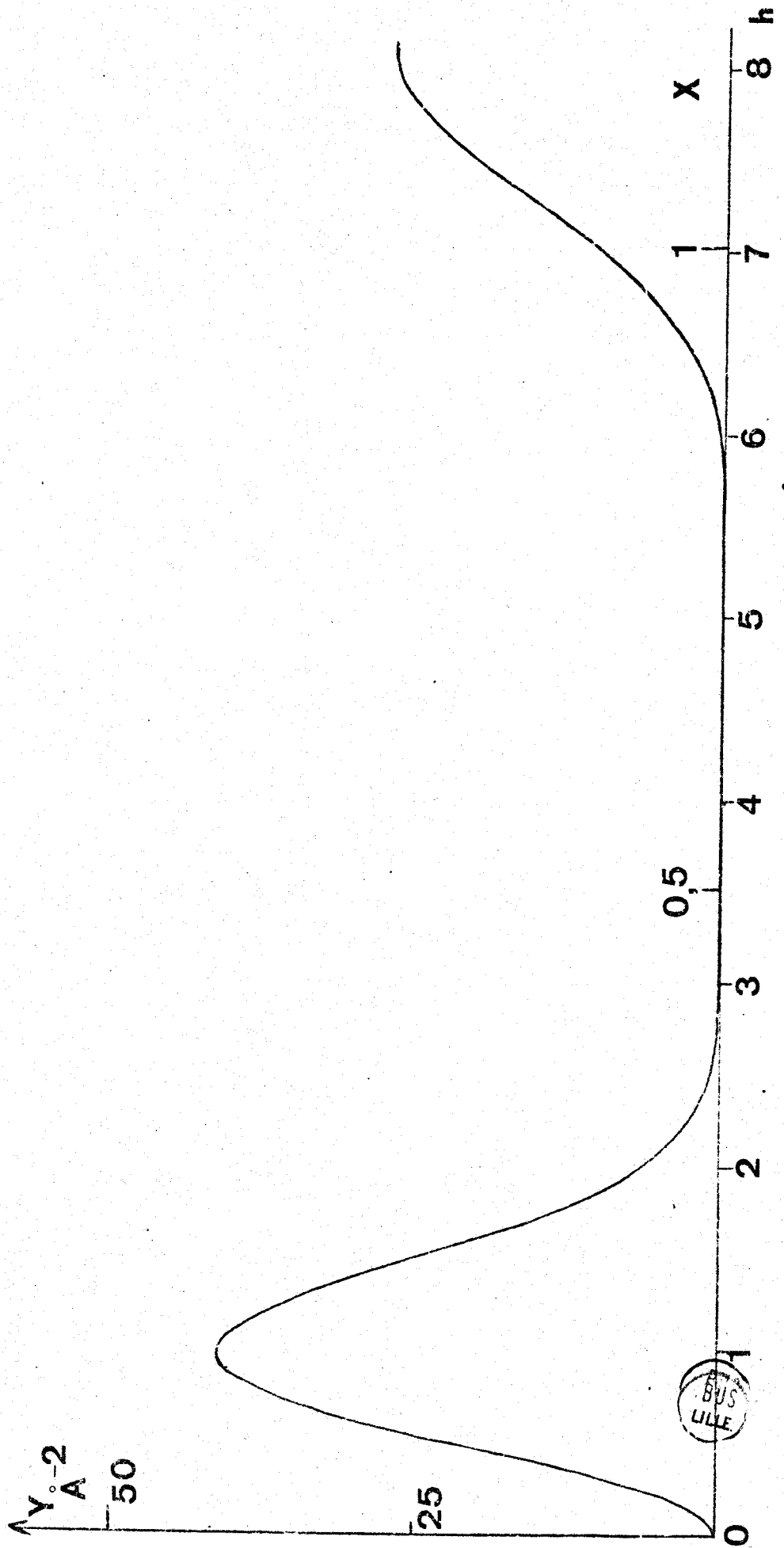


figure 4

Vecteur de diffusion suivant l'axe $\bar{4}$

h	P _{gv}	P _c	P ₂	P ₁	v en 10 ¹¹ c/s
0,4	0,181	0,035	0,001	0,145	15,85
0,5	0,195	0,047	0,001	0,146	18,84
0,6	0,231	0,058	0,002	0,171	19,85
0,7	0,270	0,070	0,003	0,196	20,11
0,8	0,315	0,085	0,005	0,225	19,85
0,9	0,330	0,100	0,006	0,223	20,49
1,0	0,383	0,115	0,010	0,259	19,13
1,1	0,370	0,132	0,012	0,226	20,18
1,2	0,379	0,150	0,016	0,213	20,10
1,3	0,364	0,172	0,020	0,173	21,17
1,4	0,362	0,190	0,020	0,152	21,04
1,5	0,379	0,207	0,023	0,150	19,49
1,6	0,406	0,230	0,026	0,151	17,55
1,7	0,471	0,245	0,028	0,198	13,62
1,8	0,593	0,266	0,041	0,286	9,90
1,9	1,193	0,285	0,051	0,857	4,94
2,1	0,764	0,325	0,044	0,395	5,14
2,2	0,459	0,345	0,036	0,078	9,50
2,3	0,416	0,372	0,033	0,011	20,62

a

a

.../...

	h	P_{gv}	P_c	P_2	P_1	v en $10^{11}c/s$
	2,4	0,405	0,387	0,031	- 0,01	
	2,5	0,426	0,405	0,028	- 0,007	
b	2,6	0,445	0,425	0,026	- 0,005	
	2,7	0,462	0,440	0,023	- 0,001	
	2,8	0,474	0,460	0,020	- 0,005	
	2,9	0,473	0,475	0,017	- 0,019	
	3,0	0,491	0,490	0,014	- 0,013	
	3,1	0,505	0,505	0,011	- 0,011	
	3,2	0,523	0,522	0,008	- 0,008	
	3,3	0,527	0,535	0,006	- 0,001	
	3,4	0,532	0,550	0,004	- 0,02	
	3,5	0,537	0,560	0,002	- 0,02	
	3,6	0,548	0,575	0,001	- 0,028	
	3,7	0,565	0,585	0,005	- 0,021	
	3,8	0,588	0,595	0,000	- 0,007	
	3,9	0,601	0,605	0,000	- 0,004	
	4,1	0,628	0,620	0,002	0,006	
	4,2	0,642	0,625	0,003	0,014	
	4,3	0,650	0,635	0,004	0,011	
	4,4	0,666	0,641	0,006	0,020	
	4,5	0,678	0,648	0,007	0,023	
	4,6	0,684	0,654	0,009	0,021	

h	P _{gv}	P _c	P ₂	P ₁	v en 10 ¹¹ c/s
4,7	0,691	0,660	0,011	0,020	
4,8	0,695	0,665	0,013	0,017	
4,9	0,713	0,670	0,016	0,027	
5,0	0,725	0,675	0,019	0,031	
5,1	0,732	0,677	0,022	0,032	
5,2	0,741	0,682	0,026	0,033	
5,3	0,752	0,686	0,030	0,036	

- a : les fréquences correspondantes ne sont pas utilisées.

* : le nombre de chiffres donné est sans rapport avec le nombre de chiffres significatifs.

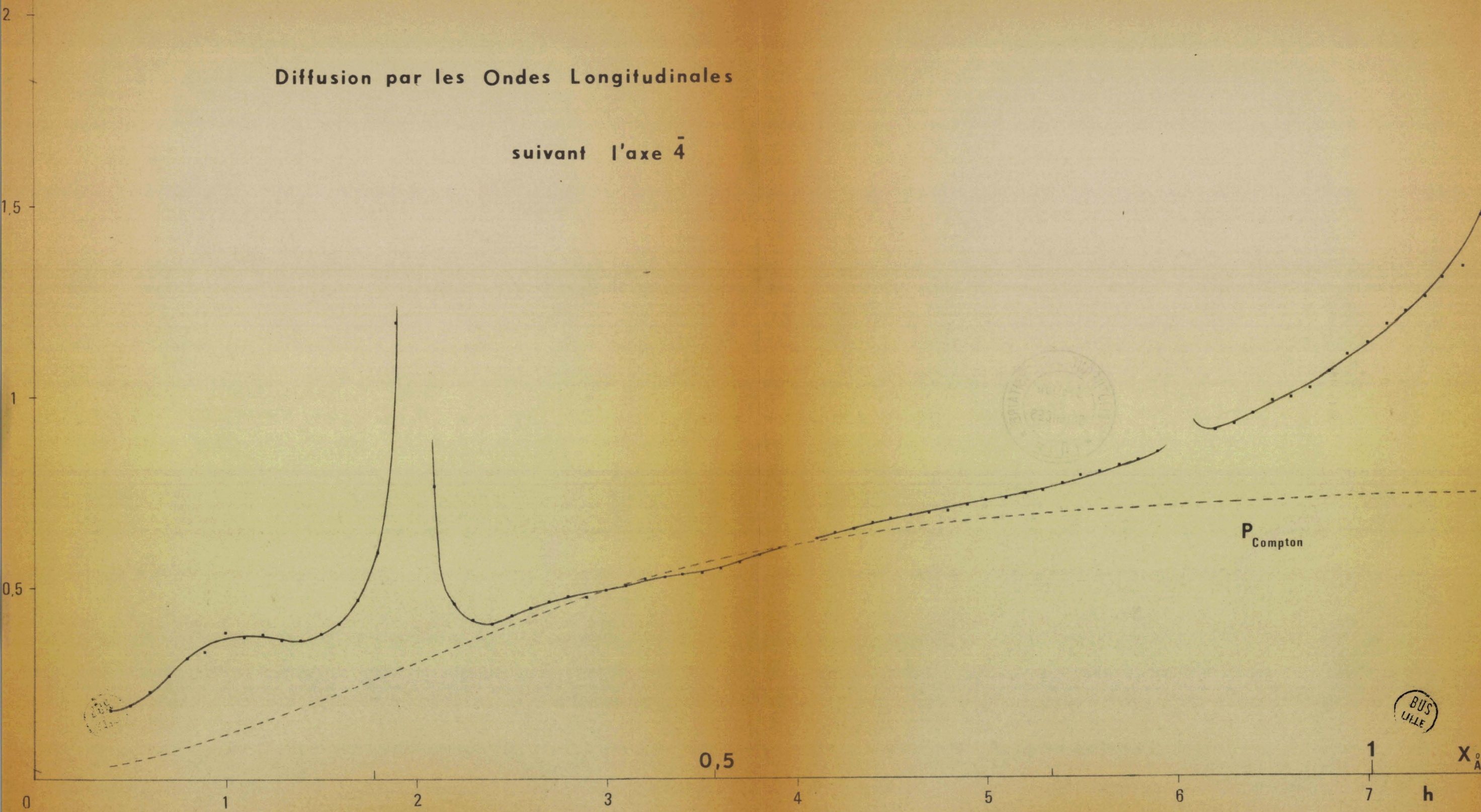
h	P _{gv}	P _c	P ₂	P ₁	P ₁ calculé
5,4	0,770	0,690	0,034	0,046	
5,6	0,803	0,696	0,043	0,063	
5,7	0,875	0,700	0,049	0,066	0,001
5,8	0,830	0,702	0,055	0,073	0,004
5,9	0,850	0,705	0,064	0,081	0,027
6,1	0,923	0,712	0,079	0,132	0,067
6,2	0,909	0,715	0,084	0,110	0,026
6,3	0,925	0,718	0,086	0,120	0,019
6,4	0,950	0,721	0,091	0,138	0,018
6,5	0,984	0,725	0,095	0,164	0,019
6,6	0,991	0,728	0,099	0,165	0,022
6,7	1,014	0,731	0,102	0,181	0,028
6,8	1,060	0,732	0,104	0,224	0,037
6,9	1,106	0,734	0,106	0,266	0,046
7,0	1,133	0,735	0,111	0,287	0,064
7,1	1,181	0,736	0,116	0,329	0,068
7,2	1,215	0,737	0,127	0,351	0,082
7,3	1,255	0,738	0,147	0,370	0,090
7,4	1,300	0,739	0,172	0,389	0,103
7,5	1,338	0,739	0,206	0,392	0,131
7,6	1,471	0,740	0,259	0,472	0,191
7,7	1,608	0,740	0,347	0,520	0,306
7,8	2,066	0,741	0,537	0,788	0,621

- de b à c on a $P_2 = P_2^R$

P_{gv}

Diffusion par les Ondes Longitudinales

suivant l'axe $\bar{4}$



$\cdot p \gg \exp^x$

figure 5

BUS
LILLE

X_A

h

D'une série de mesures à l'autre, les écarts sont dans les limites d'erreur à une exception près (lame n° 5 pour h = 6,5).

Pour ce point particulier on mesure un P_{gm} supérieur de 13 % à la valeur mesurée avec la lame n° 6, en même temps on constate que le flux transmis mesuré (ϕ_t) est inférieur à la valeur calculée :

$$\phi_t = \phi_i e^{-\frac{\mu \varepsilon}{\cos \theta}}$$

Nous avons vérifié que pour cette orientation du cristal, les noeuds $10\bar{1}$ et $\bar{1}10$, auxquels correspond un facteur de structure très important, sont en position de réflexion ; il en résulte une atténuation du faisceau incident dont on peut rendre compte en introduisant un coefficient d'absorption μ' tel que

$$\phi'_t = \phi_i e^{-\frac{\mu' \varepsilon}{\cos \theta}}$$

Si on reprend le calcul de P_{gm} compte tenu de cette distinction entre le coefficient d'absorption μ pour le flux diffusé et μ' pour le flux incident, on obtient une valeur correcte du P_{gm} pour ce point particulier.

L'ensemble des résultats est porté dans le tableau 1 ; la courbe de P_{gv} est tracée figure 5.

On constate que, sauf au voisinage des noeuds, P_{gv} est faible. Ce n'est pas un inconvénient majeur, les mesures de flux diffusé étant faites avec un bon rapport signal sur bruit.

Toutefois, le renseignement expérimental qu'il nous importe d'exprimer, c'est P_1 :

$$P_1 \neq P_{gv} - P_c - P_2$$

La précision du résultat obtenu dépendra non seulement de la précision de la mesure de P_{gv} mais aussi de l'importance relative : P_c/P_{gv} , P_2/P_1 ; en effet, il ne faut pas perdre de vue que P_c est calculé théoriquement avec un modèle approché et que P_2 est évalué d'une façon assez approximative.

Avec les valeurs du tableau 1, on obtient

- pour $h \mid 0,4 \dots 2,1 \mid$: $\frac{P_c}{P_{gv}}$ varie de 20 % à 55 %

$\frac{P_2}{P_1}$ varie de 0 à 17 %

- pour $h \mid 7 \dots 7,8 \mid$: $\frac{P_c}{P_{gv}}$ varie de 65 % à 35 %

$\frac{P_2}{P_1}$ varie de 36 % à 77 %

Il apparaît nettement que les conditions de mesure les moins défavorables sont réunies dans le domaine de valeurs de $h \mid 0,4 \dots 2,1 \mid$

3° Interprétation des résultats

1° Courbe de dispersion de fréquences : v'_A : figure 6

Les fréquences sont déterminées à partir de P_1 mesuré pour $h \mid 0,4 \dots 2,1 \mid$ voir la courbe de la figure 7.

Les points représentés sur la courbe de dispersion de fréquence correspondent à la valeur moyenne des fréquences déterminées expérimentalement pour les points équivalents de la première zone de BRILLOUIN.

Nous avons représenté la courbe théorique qui correspond aux valeurs
 $A_1 = - 2.250 \text{ gs}^{-2}$ $A_2 = - 3.520 \text{ gs}^{-2}$

choisies de telle façon que c_{11} vérifie la valeur connue {17}.

$$c_{11} = - \frac{2}{c} (A_1 + A_2) = 1,643 \cdot 10^{11} \text{ ergs/cm}^2$$

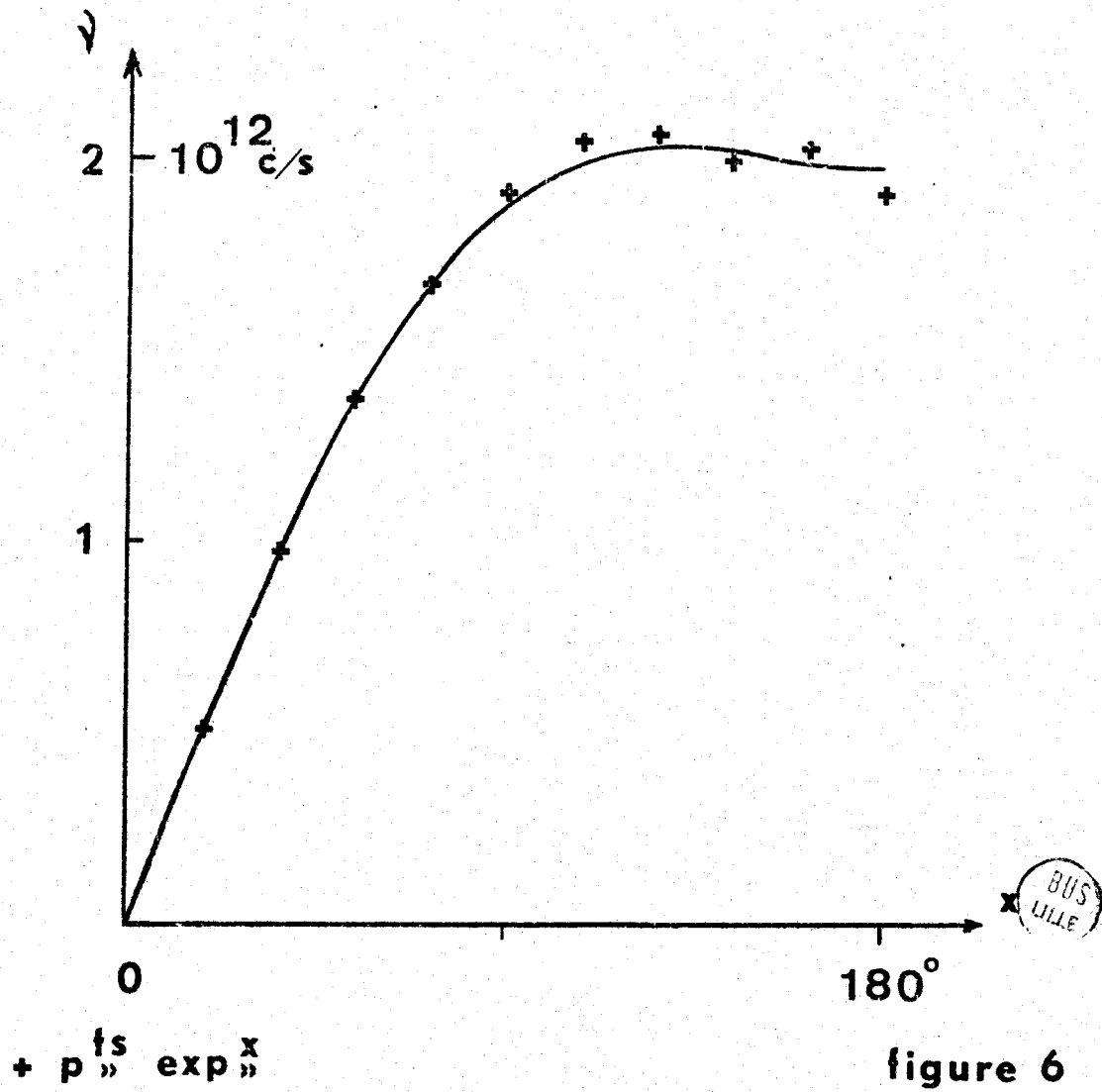
et que la valeur quadratique moyenne de l'écart $v_{\text{calculé}} - v_{\text{expérimental}}$ soit minimum.

2° Pouvoir diffusant COMPTON : P_c

Comme nous l'avons déjà remarqué, un large domaine de valeurs de $|\vec{X}|$ correspond à un facteur de structure moléculaire très petit. Toutefois l'examen de la figure 5 nous montre que P_{gv} ne reste très proche de P_c que dans un domaine de valeurs de $|\vec{X}|$ beaucoup plus restreint. Pour préciser la comparaison entre P_c calculé et la valeur que l'on peut déduire de nos expériences,

Dispersion de fréquences

Ondes longitudinales ~ Axe 4 ~



BUS
LILLE

+ p " exp x

figure 6

P_1 mesuré ~ \bar{X} suivant $\bar{4}$ ~

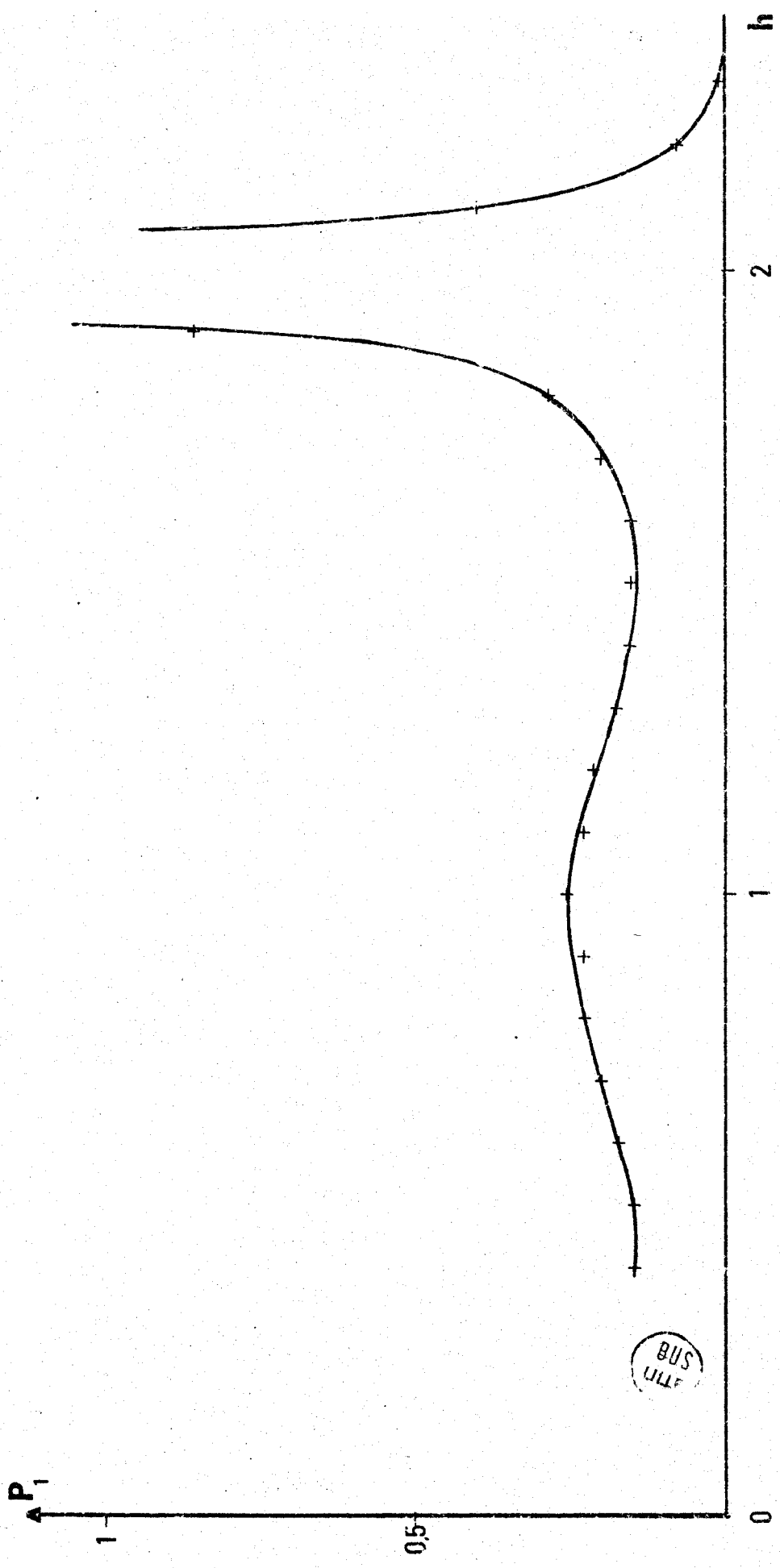


figure 7

nous en avons calculé : $P'_c = P_{gv} - P_2 - P_1$ pour $h \in [2,5 \dots 7,8]$
à partir des valeurs de ν'_A précédemment déterminées ; et nous avons représenté figure 8, la différence $(P'_c - P_c)$ ainsi que la valeur de P_2 en fonction de h .

Il est pratiquement certain que l'écart constaté, ne représente pas l'écart de l'effet COMPTON par rapport à la valeur calculée ; la comparaison des deux courbes nous conduit à penser que P_2 peut être sous-estimé, ou encore que les termes négligés, P_3 par exemple, doivent être pris en compte. En aucun cas on ne peut faire confiance à la valeur de P_1 déterminée en $h = 7,00$ par exemple ; si cette valeur était exacte, on devrait mesurer $P_1 \sim 1,1$ en $h = 1,00$

Dans leur étude expérimentale suivant l'axe $\bar{4}$, CARBONELL et CANUT ont utilisé uniquement les mesures faites pour h compris dans l'intervalle $7 \dots 7,8$ de ce fait, ils obtiennent une courbe de dispersion de fréquences qui diffère nettement de celle établie ici, d'autant plus que leur modèle de "molécule ponctuelle" les conduit à négliger P_2^R .

On constate également que les coefficients de couplage qu'ils ont déterminés conduisent à une courbe de dispersion de fréquence très éloignée des résultats expérimentaux. Ce résultat n'est pas surprenant puisque, faisant intervenir uniquement les vibrations de translation des molécules, ils déterminent des coefficients de couplage qui doivent rendre compte du flux diffusé, aussi bien dans le cas des ondes longitudinales, que dans le cas des ondes transversales ; dans le cas des ondes transversales, leur modèle est tout à fait insuffisant, comme nous le verrons dans l'étude expérimentale du paragraphe III, il est possible de trouver des rayons de zone où la contribution des vibrations au flux diffusé, dès que l'on s'écarte du noeud, représente l'essentiel du flux diffusé dû à l'agitation thermique.

P_2

0.1
0

$P'_c - P_c$

0.1
0
-0.1

2.5 3 4 5 6 7 h



figure 8

III - ETUDE DES ONDES LONGITUDINALES POUR UN VECTEUR DE DIFFUSION PORTE
PAR L'AXE D'ORDRE 3

1° Limitation imposée par le facteur de structure

Nous avons ici :

$$P_1 = \frac{kT}{Z\mu} \frac{Y}{\sqrt{\pi Z}} \frac{1}{A}$$

(76)

avec $v''_A^2 = -\frac{1}{4\pi^2\mu} \left[8A_1 (1 - \cos^3 x) + 16 B_1 \sin^2 x \cos x + 2(A_2 + 2B_2) (1 - \cos 2x) \right]$

Nous avons représenté figure 9 la courbe $Y(x)$. On constate que cette courbe présente deux maxima qui sont pratiquement centrés en $k \neq 0,5$, soit à la limite de la première zone de BRILLOUIN, et en $k = 2$ qui correspond au noeud 222.

Malheureusement, pour les valeurs de k voisines de 1, Y est très petit ; de ce fait nous perdons un renseignement intéressant puisque pour $k = 1$ nous devrions retrouver la fréquence déterminée en limite de zone dans l'étude précédente.

On peut quand même tirer un avantage de cette situation, puisque P_1 est faible, nous avons la possibilité d'évaluer le pouvoir diffusant COMPTON. Cet avantage n'est pas à négliger, il nous permet de confirmer la valeur du pouvoir diffusant COMPTON dans un domaine de valeur de $|\vec{X}|$ qui correspondait à un rapport P_1/P_c assez défavorable dans l'étude précédente.

2° Mesures de P_{gv}

Les résultats présentés dans le tableau II sont la moyenne des mesures faites sur deux lames différentes.

	Plan équatorial de la sphère de réflexion	valeurs limites de k
Lames N° 2	plan de symétrie	0,3 à 4,5
Lames N° 7	plan perpendiculaire au plan de symétrie	"

Coefficient Y pour \vec{X} suivant l'axe d'ordre 3

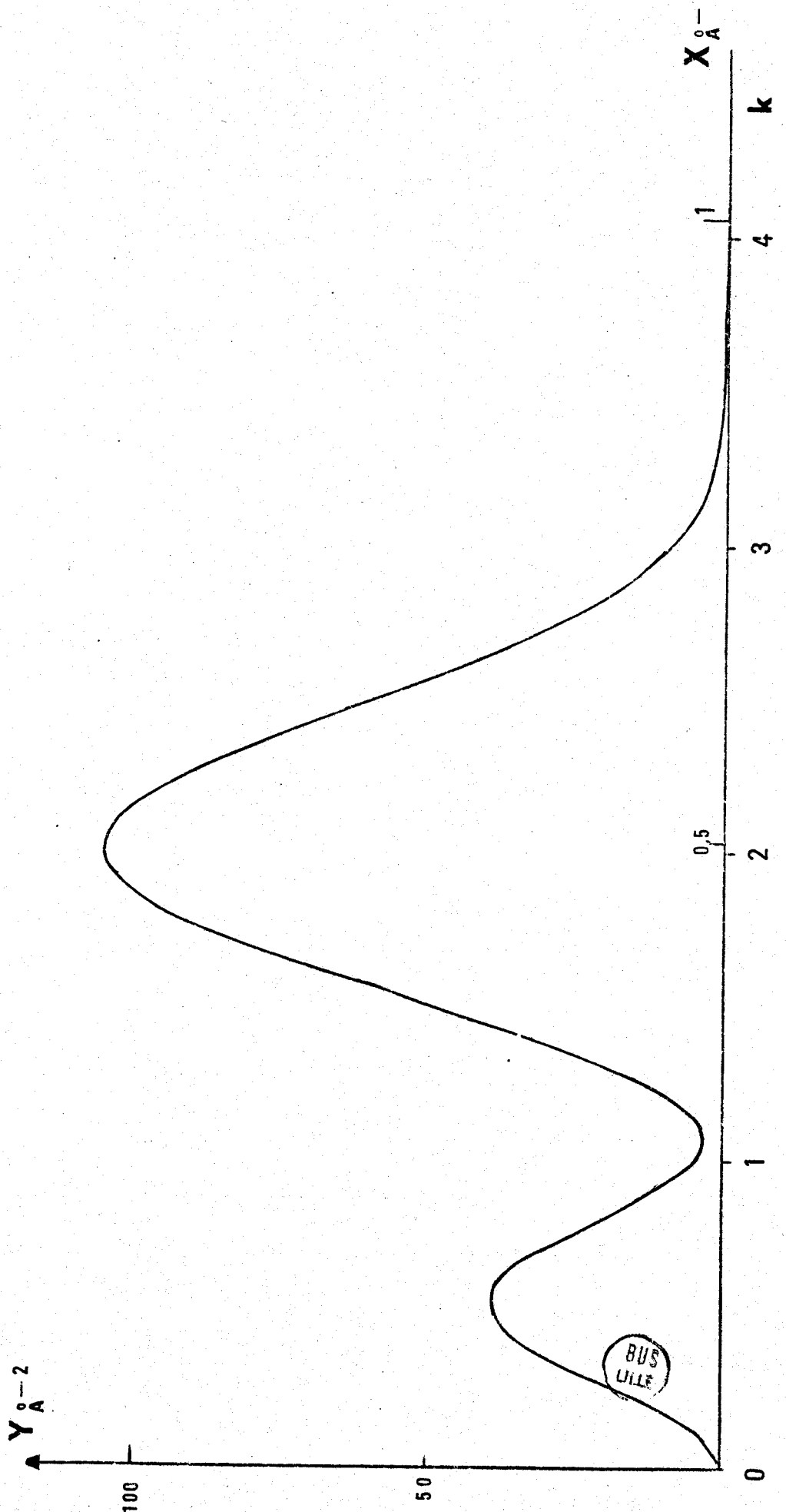


figure 9

Dans les deux cas la lame est taillée parallèlement à l'axe d'ordre 3. Les écarts observés sont dans les limites d'erreurs.

3° Interprétation des résultats

Si comme précédemment, dans la zone de mesure exploitable pour la détermination de P_1 qui va de $k = 0,3$ à $k = 3$, nous formons les rapports :

- P_c/P_{gv} : nous constatons que dans la zone de valeurs de k $|0,3 \dots 2,7|$ il reste inférieur à 50 %, à l'exception des points k $|0,9 \dots 1,2|$

- P_2/P_1 : nous constatons que dans la zone de valeurs k $|0,3 \dots 2,2|$ il reste inférieur à 13 % à deux exceptions près, alors que pour les valeurs de $k > 2,3$, il est toujours de l'ordre de 30 % à 40 %.

Compte tenu des considérations précédentes, la courbe de dispersion de fréquence, figure 10, a été tracée en ne retenant que les mesures qui correspondent à k $|0,3 \dots 0,8|$ et $|1,3 \dots 2,2|$

La courbe théorique représentée correspond à A_1 déterminé précédemment ;

$$B_1 = - 1,52 \cdot 10^3 \text{ gs}^{-2} \quad \text{est donné par } C_{12} = - \frac{2}{c} B_1$$

et on détermine $B_2 = 345 \text{ gs}^{-2}$ de telle façon que la valeur moyenne de l'écart $|v \text{ calculé} - v \text{ expérimental}|$ soit minimum.

Pouvoir diffusant Compton : pour les valeurs de k voisines de 1, nous avons déterminé P'_c

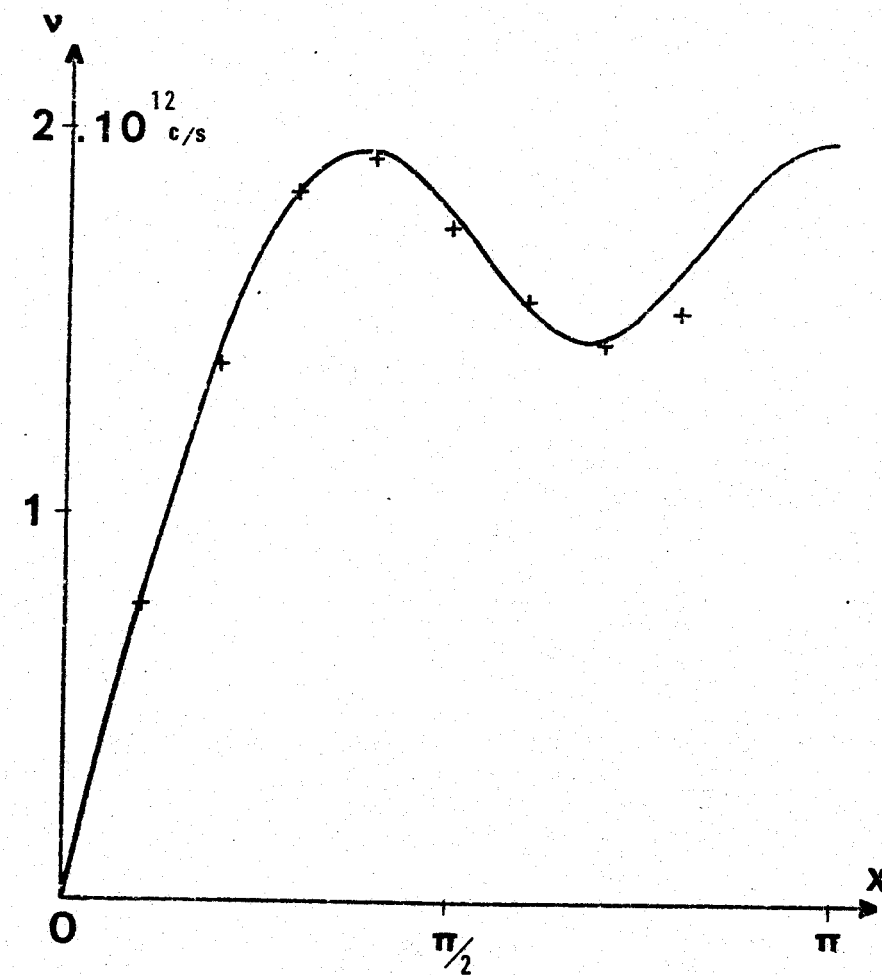
$k =$	0,9	1	1,1	1,2
P'_c	0,225	0,264	0,297	0,315
P_c	0,219	0,253	0,298	0,325

Compte tenu de la précision des mesures on peut estimer que cet accord est satisfaisant.

Pour $k > 3,4$ P_1 est pratiquement nul, de même que P_2 , P_{gv} (figure 12) devrait s'identifier à P_c . En fait on constate qu'il lui est supérieur de 6 %. Il paraît difficile de justifier cet écart ; l'étude précédente ne nous donne

Dispersion de fréquences

Ondes longitudinales ~ Axe d'ordre 3 ~



+ p » exp x

BUS
LILLE

figure 10

pas d'information suffisantes ; pour élucider ce point, il nous paraît nécessaire de procéder à des mesures de diffusion à basse température. Cette étude est en cours actuellement.

TABLEAU II *

Vecteur de diffusion suivant l'axe d'ordre 3

K	P _{gv}	P _c	P ₂	P ₁	v en 10 ¹¹ c/S	
0,3	0,214	0,048	0,001	0,164	18,27	
0,4	0,270	0,070	0,003	0,197	19,83	
0,5	0,367	0,092	0,005	0,269	18,19	
0,6	0,475	0,122	0,008	0,344	15,85	
0,7	0,512	0,152	0,009	0,351	14,27	
0,8	0,401	0,183	0,009	0,208	15,33	
0,9	0,311	0,219	0,006	0,085	17,69	a
1,0	0,297	0,253	0,004	0,039	17,08	a
1,1	0,326	0,288	0,004	0,034	15,70	a
1,2	0,395	0,325	0,007	0,063	17,52	a
1,3	0,575	0,360	0,017	0,198	14,75	
1,4	0,746	0,390	0,031	0,325	15,37	
1,5	0,879	0,422	0,050	0,406	16,89	
1,6	0,983	0,455	0,084	0,444	18,66	
1,7	1,185	0,487	0,134	0,564	18,39	
1,8	1,725	0,512	0,223	0,989	14,86	
1,9	4,777	0,537	0,465	3,795	7,88	

P_i mesuré $\sim \bar{X}$ suivant l'axe d'ordre 3 ~

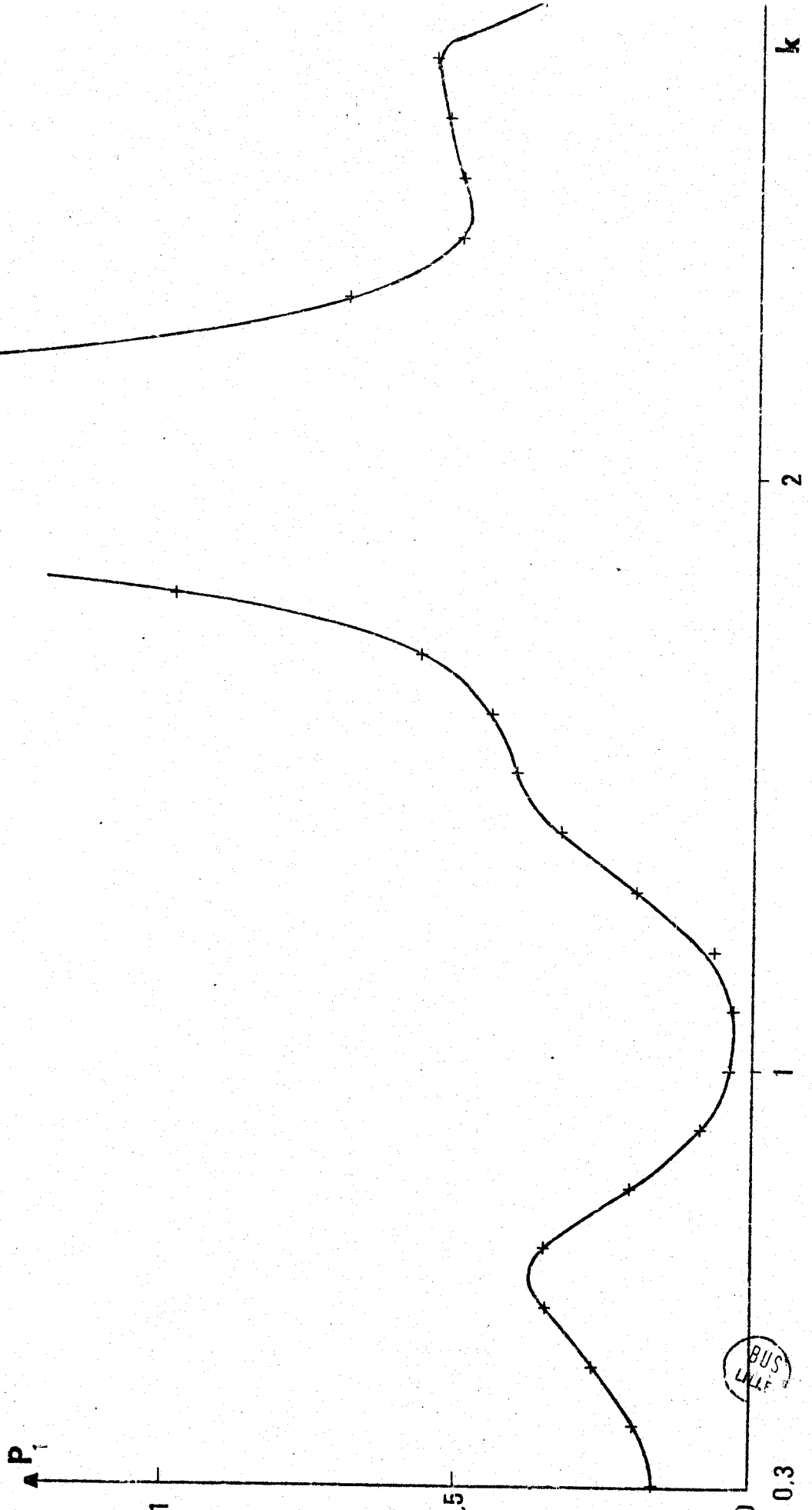


figure 11

(K :	P _{gv} :	P _c :	P ₂ :	P ₁ :	v en 10 ^{''} c/S)
(2,1 :	5,348 :	0,578 :	0,572 :	4,198 :	7,51)
(2,2 :	2,264 :	0,596 :	0,345 :	1,323 :	12,88)
(2,3 :	1,570 :	0,611 :	0,268 :	0,691 :	16,80) b
(2,4 :	1,361 :	0,625 :	0,226 :	0,509 :	18,30) b
(2,5 :	1,336 :	0,637 :	0,192 :	0,506 :	16,26) b
(2,6 :	1,351 :	0,648 :	0,177 :	0,527 :	14,04) b
(2,7 :	1,354 :	0,657 :	0,145 :	0,552 :	11,7) b
(2,8 :	1,148 :	0,666 :	0,113 :	0,369 :	11,9) b
(2,9 :	0,966 :	0,675 :	0,081 :	0,210 :	12,8) b
(3,0 :	0,855 :	0,682 :	0,057 :	0,116 :)
(3,1 :	0,804 :	0,690 :	0,041 :	0,074 :)
(3,2 :	0,808 :	0,695 :	0,026 :	0,087 :)
(3,3 :	0,770 :	0,700 :	0,015 :	0,054 :)
(3,4 :	0,769 :	0,705 :	0,007 :	0,057 :)
(3,5 :	0,779 :	0,712 :	0,003 :	0,063 :)
(3,6 :	0,765 :	0,718 :	0,002 :	0,046 :)
(3,7 :	0,785 :	0,723 :	0,002 :	0,060 :)
(3,8 :	0,784 :	0,728 :	0,003 :	0,052 :)
(3,9 :	0,827 :	0,732 :	0,006 :	0,088 :)
(4,1 :	0,828 :	0,738 :	0,007 :	0,079 :)

.../...

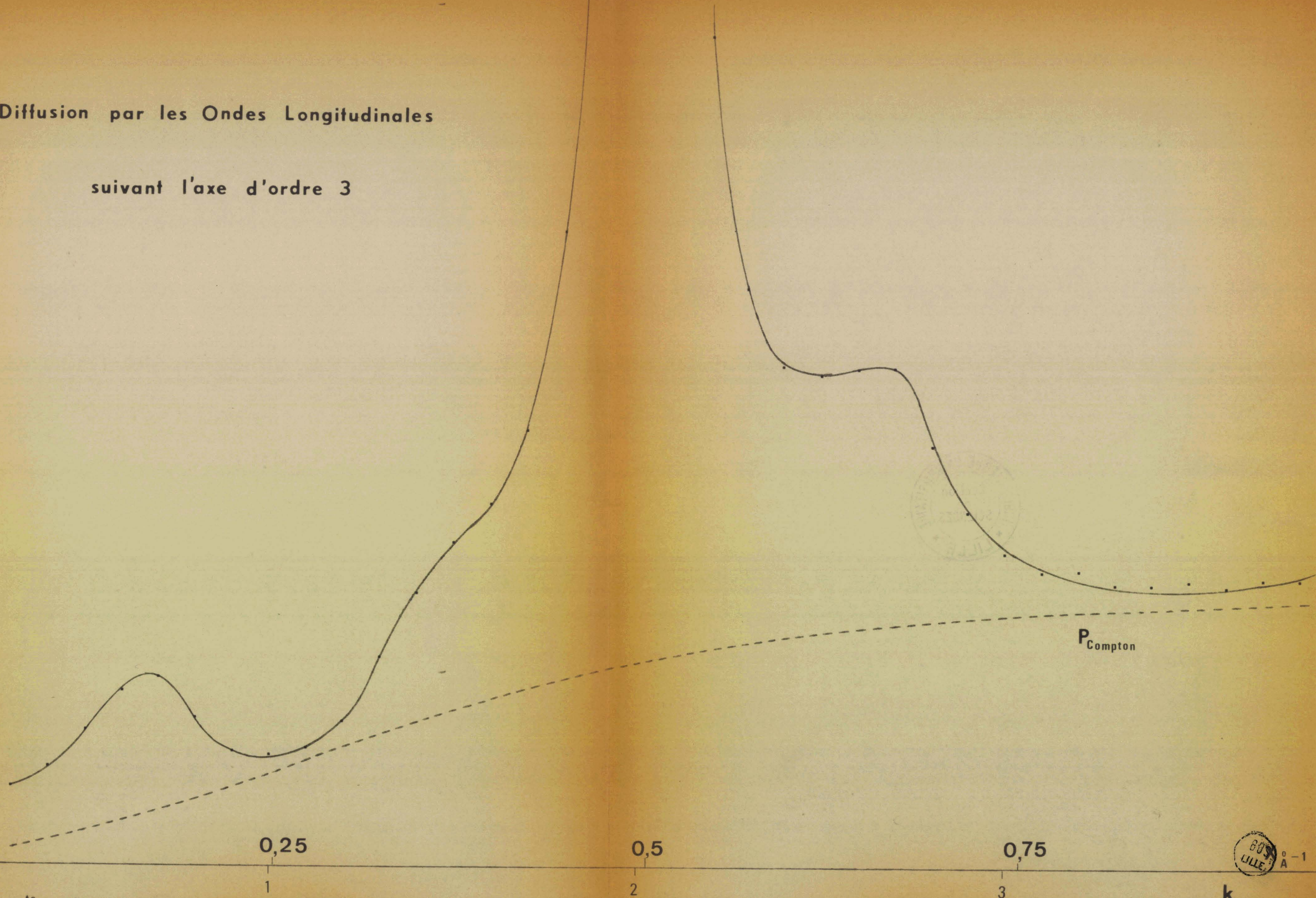
(K :	(P _{gv} :	(P _c :	(P ₂ :	(P ₁ :	(v ^v : en 10 ¹¹ c/S)
(4,2 :	(0,797 :	(0,740 :	(0,007 :	(0,046 :	()
(4,3 :	(0,799 :	(0,742 :	() :	(0,046 :	()
(4,4 :	(0,798 :	(0,745 :	(" :	(0,044 :	()
(4,5 :	(0,823 :	(0,747 :	() :	(0,068 :	()
(4,6 :	() :	() :	() :	() :	()

- a : P_1/P_c très défavorable

- b : P_2/P_1 important

Diffusion par les Ondes Longitudinales

suivant l'axe d'ordre 3



$\cdot p \gg \exp X$

0,25

0,5

0,75

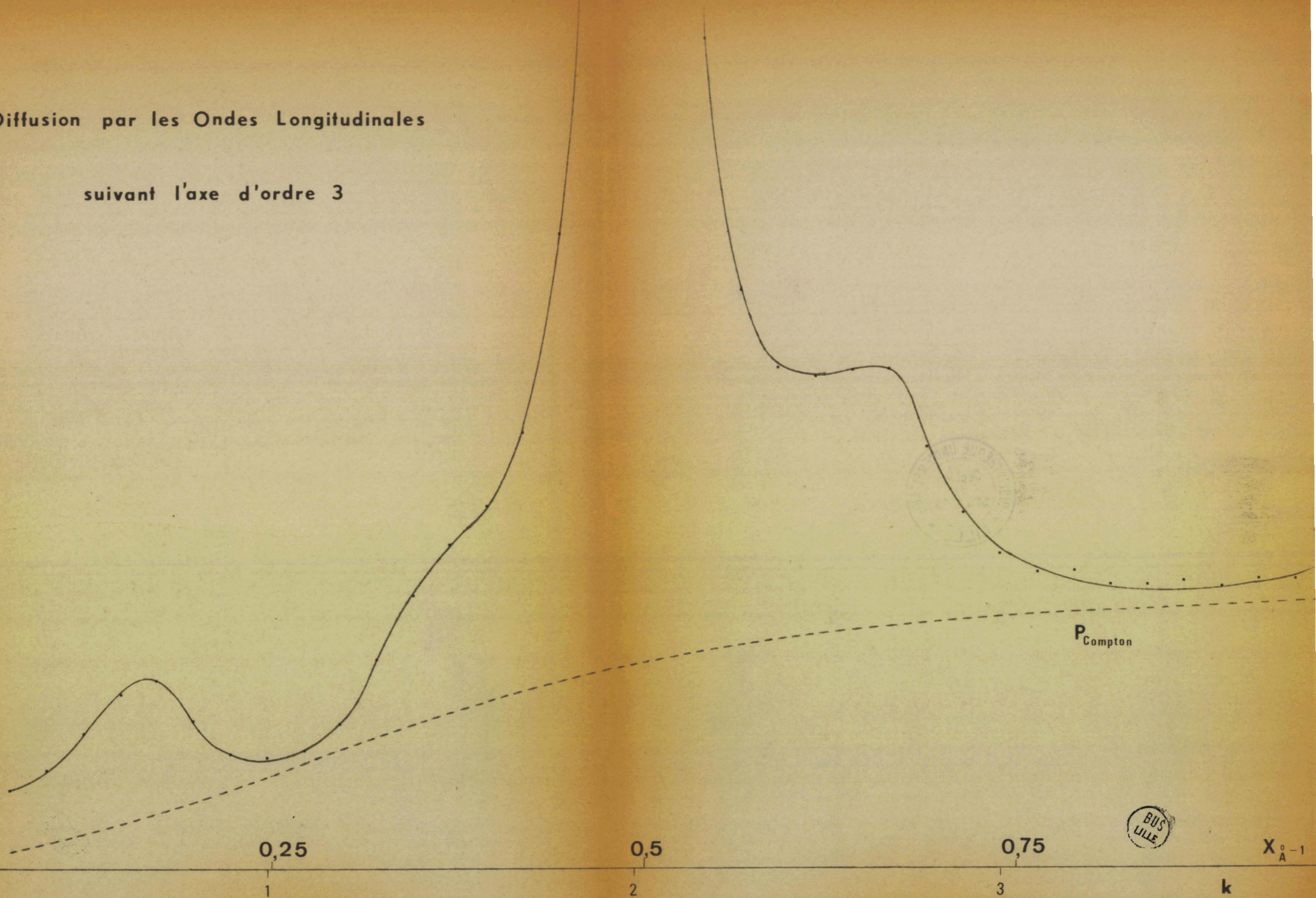
80°
LILLE
Å - 1

figure 12

k

Diffusion par les Ondes Longitudinales

suivant l'axe d'ordre 3



ts exp x
p »

figure 12

BUS
LILLE

X_A^{-1}

k

IV - ETUDE DES LIBRATIONS POUR UN VECTEUR DE PROPAGATION \vec{S} PARALLELE A L'AXE $\bar{4}$

1° Recherche des meilleures conditions de mesures

Lorsque X est contenu dans un plan de symétrie, en dehors d'un axe de symétrie de la molécule, l'expression du pouvoir diffusant d'ordre un reste simple, à condition que le vecteur de propagation \vec{S} , tel que $\vec{X} = \vec{S} + \vec{M}$ soit suivant un axe de symétrie du cristal, alors :

$$P_1 = \frac{kT |\vec{X}|^2}{Z_\mu} \left\{ \frac{|F|^2 \cos^2 \alpha}{v^2 A} + \frac{4\pi^2}{|\gamma|} \left[\begin{array}{l} |F|^2 \sin^2 \alpha \gamma_R + 2|F_R|^2 \gamma_T \\ + 2\sqrt{2} (F'F'_R + F''F''_R) \sin \alpha .A \\ - 2\sqrt{2} (F''F'_R - F'F''_R) \sin \alpha .B \end{array} \right] \right\}$$

Le modèle calculé au chapitre II nous permet de constater que, sauf au voisinage immédiat des noeuds du réseau réciproque, la partie essentielle de P_1 est due, en ce qui concerne les ondes transversales, aux termes qui dépendent de γ_R d'une part, de γ_T d'autre part ; de plus, lorsqu'on s'éloigne des noeuds $|\gamma| \approx \gamma_T \gamma_R$, $\gamma_R \lesssim \gamma_T$.

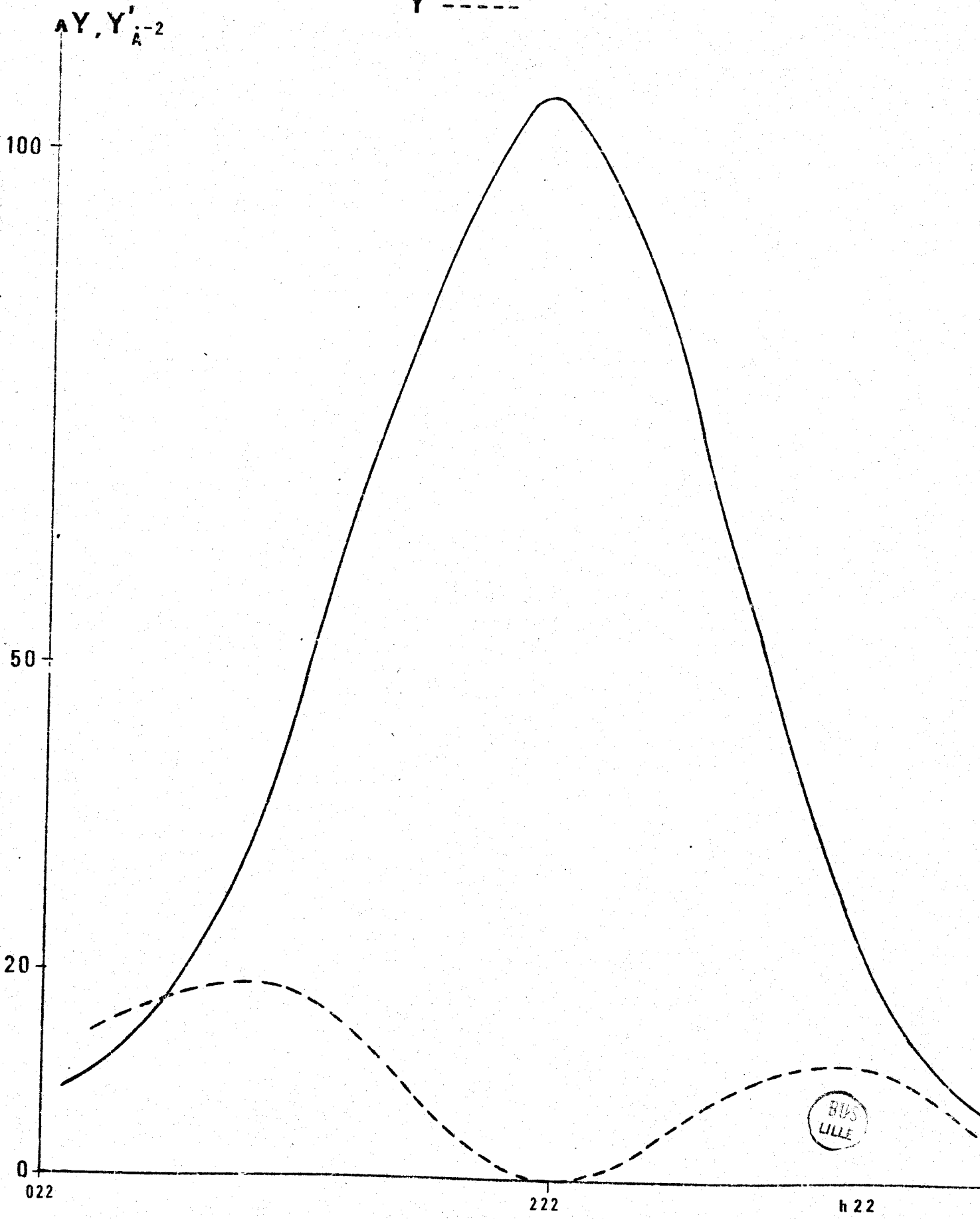
Dans ces conditions, pour évaluer la contribution respective, des translations d'une part, des rotations d'autre part, nous calculons les coefficients :

$$Y = |\vec{X}|^2 |F|^2 \quad Y' = 2|\vec{X}|^2 |F^R|^2$$

Nous avons fait ce calcul pour tous les points du plan de symétrie accessibles expérimentalement. Il apparaît que c'est au voisinage de la limite de zone située en 133 que se trouvent réunies les meilleures conditions : Y' prend la plus grande valeur calculée ($\approx 27 \text{ \AA}^{-2}$) et Y est très petit.

On constate que ce maximum de Y' reste faible comparé aux valeurs de Y qui en 222 par exemple est de l'ordre de 100 \AA^{-2} ; nous savons toutefois que, en limite de zone, γ_R est nettement plus petit que γ_T , donc, que la contribution de la rotation sera mesurable dans les conditions précédentes.

Coefficients Y ——— pour X en h22
 Y' - - -



BVS
LILLE

Coefficients Y — pour X en h33
 Y' - - -

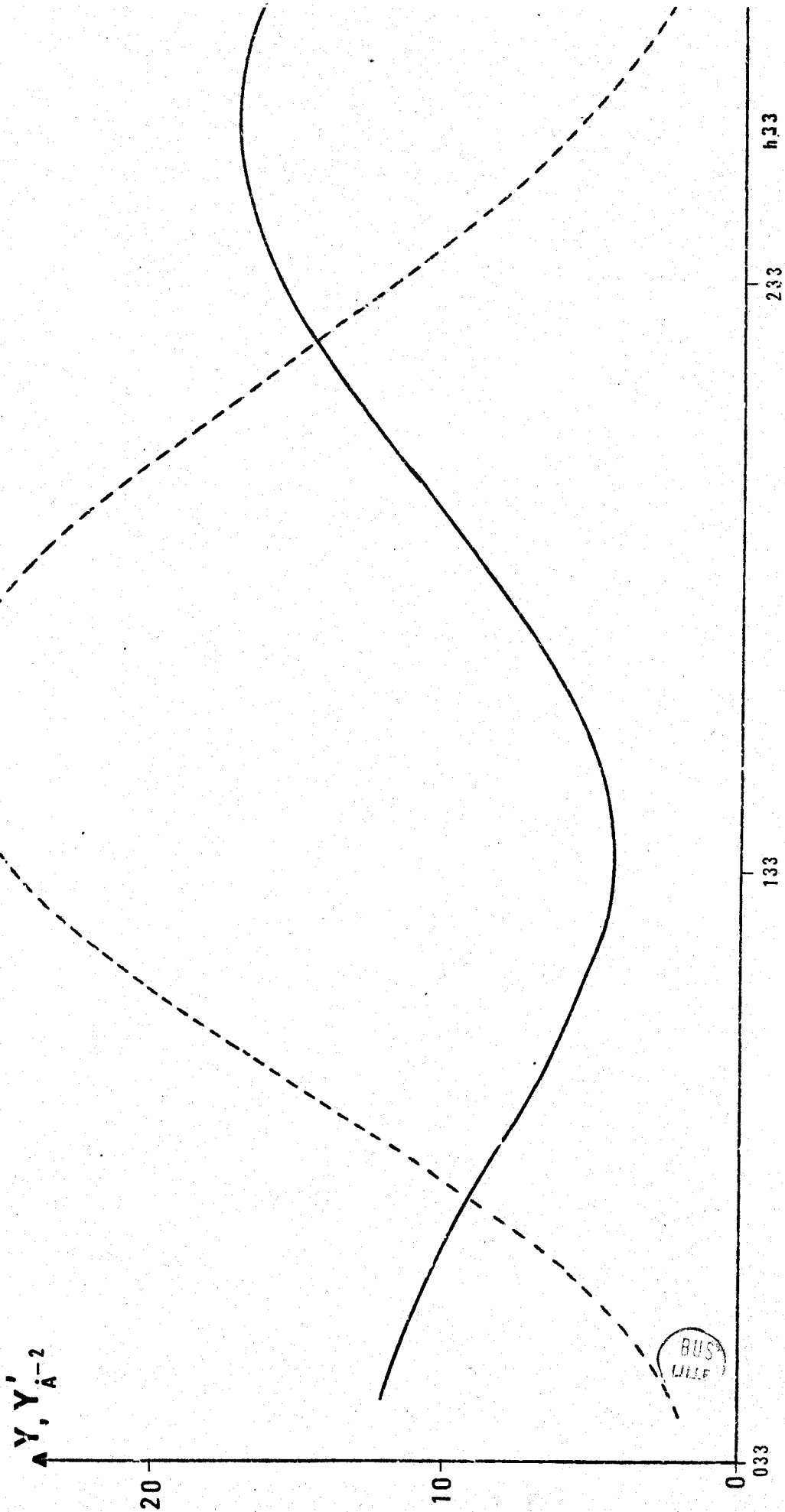
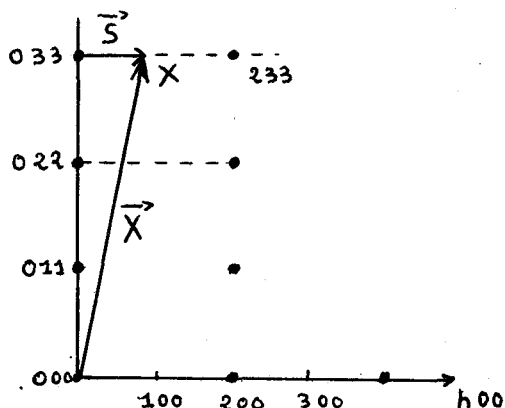


figure 14

A titre indicatif, nous avons représenté Y et $Y'(X)$ dans deux cas :



1 - h 22 : avec $h |0 \dots 2|$: figure 13
 en limite de zone (122) $Y' \approx 18 \text{ \AA}^{-2}$;
 $Y \approx 47 \text{ \AA}^{-2}$ au mieux, les contributions
 des librations et des translations seront
 du même ordre de grandeur.
 Dès que l'on s'écartera de la limite de
 zone vers les h croissants, la contribu-
 tion des translations sera prépondérante.

2 - h 33 avec $h |0 \dots 2|$ - figure 14 - en limite de zone (133) : $Y' \approx 25 \text{ \AA}^{-2}$
 $Y \approx 4 \text{ \AA}^{-2}$. Lorsqu'on parcourt les deux rayons de zone consécutifs, le
 rapport Y'/Y reste favorable dans un domaine de valeur de h important ; Y prend
 des valeurs qui sont toujours beaucoup plus faibles que précédemment ; nous
 trouvons réunies les conditions optimales de mesures.

Remarque :

On aurait pu faire une étude du même genre en considérant \vec{S} dans le
 plan de base par exemple ; l'expression de P_1 se complique du fait que la libra-
 tion longitudinale intervient. On peut, comme précédemment comparer
 $Y' = |\vec{X}|^2 \sum_{\alpha} |F_{\alpha}^R|^2$ à Y et on constate que pour les points étudiés, en aucune
 limite de zone Y' n'atteint 10, de plus le rapport Y'/Y est très défavorable.

2.° Mesures

Les mesures sont faites sur une lame taillée perpendiculairement à
 l'axe $\bar{4}$; le plan équatorial de la sphère de réflexion contient le plan de
 symétrie. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau III. L'extrémité
 du vecteur $\vec{X} : (X)$ est repérée par h 33. h variant de 0,2 à 1,8. Dans le
 cas le plus défavorable, le rapport $\frac{P_c}{P_{gm}}$ vaut 0,57 ;

Le pouvoir diffusant du deuxième ordre comporte trois termes ; dans
 le cas le plus défavorable P_2/P_1 vaut 0,28.

Dans les interprétations précédentes, nous avons mis en cause :

- le calcul théorique de P_c
- l'évaluation de P_2 ; plus particulièrement celle de P_2^R .

En ce qui concerne P_c , nous sommes à la limite du domaine des valeurs de $|\vec{X}|$ pour lesquelles, suivant l'axe $\bar{4}$ nous trouvons un bon accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée ; de plus P_c varie peu en fonction de h , on n'a donc pas à craindre d'erreur très importante du fait de P_c .

Chaque fois que l'évaluation de P_2 est mise en cause, P_2^R est important. Ici, le terme le plus important est généralement P_2^{TR} , on peut espérer qu'il est mieux évalué que P_2^R .

3° Interprétation

D'après la relation précédente, en posant $P_1 = P_1^\ell + P'_1$, où

$$P_1^\ell = \frac{kT}{Z\mu} |\vec{X}|^2 |F|^2 \frac{\cos^2 \alpha}{v_A^2}$$

représente la contribution des ondes longitudinales, il vient :

$$P'_1 = \frac{kT}{Z\mu} |\vec{X}|^2 \frac{4\pi^2}{|\gamma|} \left[\begin{array}{l} |F|^2 \sin^2 \alpha \gamma_R + 2 |F_R|^2 \gamma_T \\ + 2\sqrt{2} (F'F'_R + F''F''_R) \sin \alpha A \\ - 2\sqrt{2} (F''F'_R - F'F''_R) \sin \alpha B \end{array} \right]$$

avec :
$$\gamma_T = -\frac{1}{\mu} \left[8A_1 (1 - \cos x) + 2B_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

$$\gamma_R = \omega_0^2 - \frac{1}{I} \left[8\alpha_1 (1 - \cos x) + 2\beta_2 (1 - \cos 2x) \right]$$

$$B = \frac{-4}{\sqrt{\mu I}} \left[(b_1 + b'_1) + b_2 \cos x \right] \sin x \qquad A = \frac{4a_2}{\sqrt{\mu I}} \sin^2 x$$

$$|\gamma| = \gamma_T \gamma_R - (A^2 + B^2)$$

(77)

En limite de zone, $x = \pi$, A et B sont nuls. On en déduit :

$$\alpha_1 = 0,61 \cdot 10^{-13} \text{erg}$$

On ne peut pas prétendre, à partir de cet ensemble de mesures, déterminer β_2 , a_2 , b_2 . Nous avons donc choisi de déterminer β_2 , et, pour mettre en évidence, la part qui revient à chaque terme dans l'expression (77), nous écrivons :

$$P'_1 = P_1^T + P_1^R + \Delta P$$

$$P_1^T = \frac{kT}{Z\mu} |\vec{X}|^2 4\pi^2 \frac{|F|^2 \sin^2 \alpha}{\gamma_T}$$

$$P_1^R = \frac{kT}{Z\mu} |\vec{X}|^2 4\pi^2 \cdot \frac{2|FR|^2}{\gamma_R}$$

$$\Delta P = \Delta P_\gamma + \Delta P_A + \Delta P_B$$

$$\Delta P_\gamma = P'_1 \frac{A^2 + B^2}{\gamma_T \gamma_R}$$

$$\Delta P_A = \frac{kT}{Z\mu} |\vec{X}|^2 \frac{4\pi^2}{\gamma_T \gamma_R} \left(+2\sqrt{2} (F'F'_R + F''F''_R) \sin \alpha \cdot A \right)$$

$$\Delta P_B = \frac{kT}{Z\mu} |\vec{X}|^2 \frac{4\pi^2}{\gamma_T \gamma_R} \left(-2\sqrt{2} (F''F'_R - F'F''_R) \sin \alpha \cdot B \right)$$

Calcul de ΔP

On utilise pour les coefficients de couplage a_2 , b_2 , $b_1 + b'_1$, les valeurs déterminées à partir du modèle. En se reportant au tableau III, on constate que ΔP ne prend de valeur notable qu'au voisinage des noeuds, que ΔP_A est toujours faible ; pour l'essentiel, que ce soit par l'intermédiaire de ΔP_γ ou de ΔP_B , la valeur de ΔP ne dépend que du choix de b_2 puisque la somme $b_1 + b'_1 + b_2$ est déterminée par ω . De plus b_2 est nettement inférieur à $b_1 + b'_1$, tant que x est petit, la connaissance de ω détermine l'ordre de grandeur de ΔP .

Pour évaluer β_2 , nous calculons $P_1^R = P'_1 - P_1^T - \Delta P$ en $h = 1,4$ et nous en déduisons : $\beta_2 = 0,17 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$

TABLEAU III *

Etude avec $\vec{S} // \bar{4}$ - Vecteur de diffusion contenu dans le plan de symétrie

X_{h33}	Pgm	P_c	P_2	P_1	P'_1	P_1^T	P_1^R	ΔP_Y	ΔP_A	ΔP_B
0,233	1,646	0,630	0,127	0,884	0,884	0,822	0,057	0,051	-0,011	0,06
0,333	1,283	0,630	0,106	0,544	0,543	0,347	0,094	0,026	-0,011	0,053
0,433	1,400	0,631	0,098	0,406	0,405	0,182	0,149	0,015	-0,010	0,043
0,533	1,112	0,632	0,100	0,376	0,375	0,107	0,222	0,009	-0,009	0,033
0,633	1,130	0,633	0,102	0,389	0,388	0,069	0,309	0,006	-0,007	0,022
0,733	1,220	0,634	0,103	0,475	0,474	0,047	0,406	0,004	-0,005	0,013
0,833	1,284	0,635	0,094	0,547	0,546	0,034	0,502	0,002	-0,003	0,006
0,933	1,354	0,637	0,091	0,618	0,617	0,027	0,586	0	0	0,002
1,033	1,415	0,639	0,094	0,673	0,672	0,024	0,646	0	0	0
1,133	1,470	0,640	0,102	0,718	0,717	0,025	0,675	0	0	0,001
1,233	1,508	0,642	0,119	0,737	0,735	0,030	0,670	0,002	-0,003	0,005
1,333	1,491	0,643	0,147	0,690	0,687	0,040	0,634	0,005	-0,006	0,014
1,433	1,477	0,645	0,162	0,659	0,655	0,06	0,574	0,010	-0,010	0,028
1,533	1,446	0,647	0,173	0,615	0,609	0,096	0,502	0,015	-0,013	0,049
1,633	1,511	0,649	0,184	0,666	0,656	0,166	0,425	0,024	-0,014	0,078
1,733	1,632	0,651	0,204	0,763	0,743	0,325	0,352	0,035	-0,015	0,122
1,833	2,077	0,653	0,231	1,175	1,124	0,799	0,288	0,064	-0,014	0,199

BUS
FILE

Connaissant β_2 et α_1 , nous calculons P_1^R dans l'intervalle de valeurs de h : $|0,2 \dots 1,8|$.

Sur le graphique de la figure 15, nous avons tracé les courbes représentant : P_1^T , P_1^R , ΔP et $P_1' = P_1^T + P_1^R + \Delta P$.

On constate que la contribution des librations au flux diffusé est prépondérante pour $h |0,5 \dots 1,6|$ et que les points expérimentaux sont en bon accord avec la courbe, sauf au voisinage des noeuds. Il ne faut pas oublier que, pour calculer P_1 , nous avons utilisé le P_{gm} et non le P_{gv} . Ces deux termes diffèrent, et a priori, d'autant plus que l'on s'approche davantage des noeuds. La section du "volume de divergence" par le plan de symétrie est allongée perpendiculairement au vecteur de propagation, il est fort probable que $P_{gv} > P_{gm}$.

La précision de nos mesures est insuffisante au voisinage des noeuds, et cette circonstance est regrettable parce qu'elle ne nous permet pas de mettre en évidence le rôle du coefficient B dans l'expression de P_1 ; supposons x assez petit, alors γ_R , $\frac{B^2}{\gamma_T \gamma_R}$ sont pratiquement constants quand x varie, les termes

dépendants de x sont $P^T = \frac{C(x)}{x^2}$, $\Delta P_B \neq \frac{C'(x)}{x}$

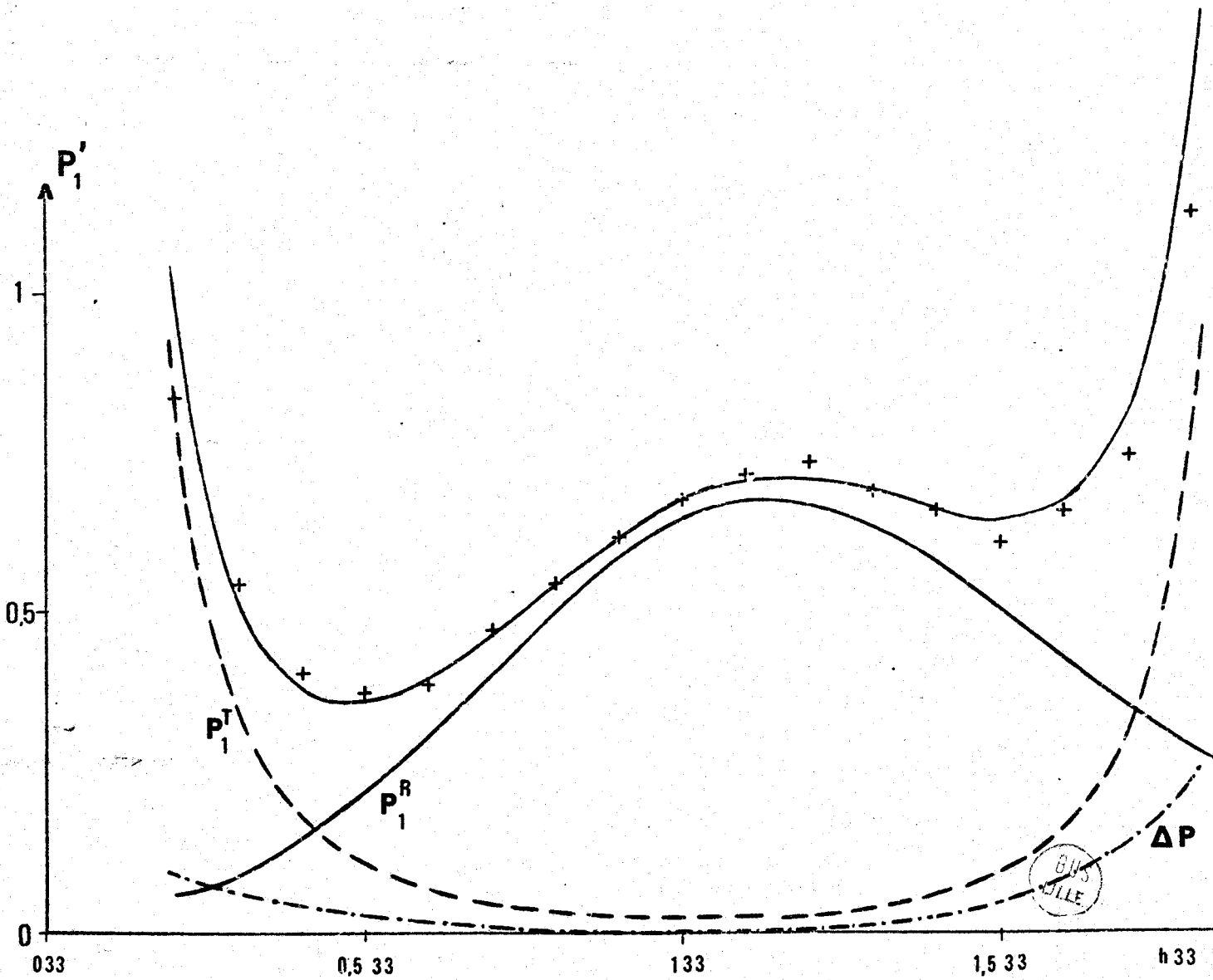
$$P_1 \neq C_0(x) + \frac{C(x)}{x^2} + \frac{C'(x)}{x}$$

Au voisinage du noeud 233 les circonstances paraissent favorables pour vérifier dans quelle mesure il faut tenir compte du troisième terme ; une étude précise faite dans ces conditions permettrait peut-être de préciser la valeur des paramètres qui interviennent dans le terme B .

Connaissant les coefficients de couplage A_1 , B_2 , α_1 , β_2 déterminés expérimentalement, les coefficients a_2 , b_2 , $(b_1 + b'_1)$ déterminés grâce au modèle, nous pouvons calculer les courbes de dispersion de fréquence, les composantes de libration et de translation qui vérifient l'équation (19-1). Les résultats sont représentés figure (16). Sur la courbe de dispersion de fréquence nous avons représenté en pointillé les courbes qui correspondraient au cas où les librations et les translations seraient découplées.

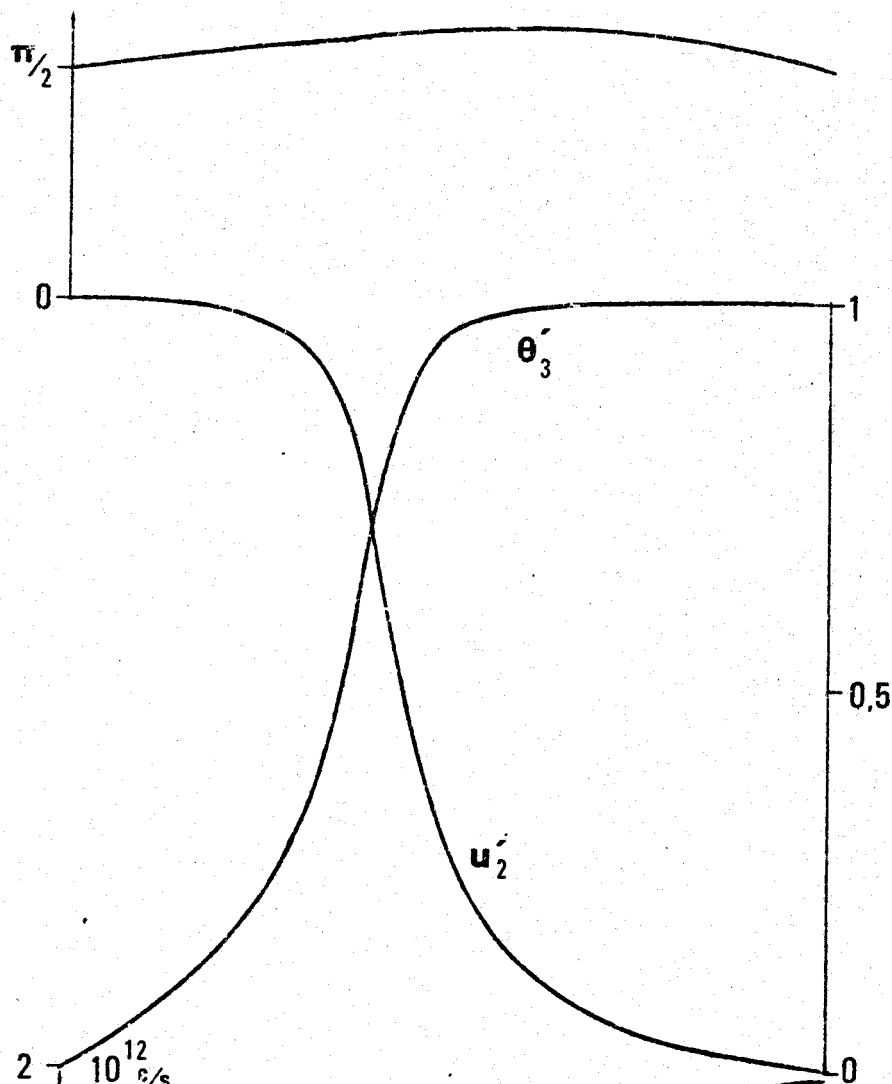
Ondes Transversales

P_1' calculé pour X en h33



+ p^{ts} exp^x

figure 15



Phase de θ_3 par rapport à u_2

Amplitude des composantes pour la fréquence ν_1

Courbes de dispersion de fréquences



figure 16

CONCLUSION

Ayant décidé de rechercher dans quelle mesure l'étude expérimentale de la diffusion thermique des Rayons X permettait d'accéder à la connaissance de quelques paramètres du champ de force intermoléculaire, nous avons naturellement fait porter notre étude sur le cristal qui la rendait la plus aisée, et nous avons choisi l'hexaméthylènetétramine.

La molécule du cristal d'H.M.T. présente toutes les qualités requises pour être décrite comme une unité "rigide" dans l'approximation harmonique :

- il n'y a pas de distorsion de la molécule contenue dans le cristal {19} ;
- la plus faible des fréquences de vibration interne est nettement plus élevée que la fréquence de libration ;
- il n'y a pas de rotation libre des molécules engagées dans le cristal.

Ajoutons à cela que le cristal d'H.M.T. est sans doute l'un des cristaux moléculaires de plus haute symétrie, que sa structure est exactement déterminée, que ses propriétés macroscopiques sont bien connues (données calorimétriques, constantes élastiques, ...), et nous trouvons réunies un maximum de conditions favorables.

Cet heureux concours de circonstances a été exploité dans des études antérieures à la nôtre :

- Etude de COCHRAN et PAWLEY
- Etude de BECKA et CRUICKSHANK

Les premiers auteurs calculent le Pouvoir diffusant du premier ordre à partir d'un modèle, mais pour tester leurs résultats, ils ne disposent que d'une étude qualitative d'Amoros ; les seconds mettent au point un modèle qui rend compte des déplacements quadratiques moyens déterminés à partir d'une étude de structure faite à différentes températures.

Il faut également citer l'étude de CARBONELL et CANUT que nous avons déjà située par rapport à notre travail.

Etant donné ces travaux antérieurs, il nous est apparu que l'étude de la diffusion des Rayons X telle que nous l'envisagions pouvait compléter utilement les résultats acquis précédemment.

En premier point, l'étude de la dynamique faite, compte tenu des propriétés de symétrie du cristal, montre que les vibrations intermoléculaires sont toujours assez complexes : dans le cas le plus simple, lorsque le vecteur de propagation est suivant un axe de symétrie du cristal, seules les vibrations longitudinales et les librations longitudinales sont indépendantes, par ailleurs, une composante de vibration transversale contenue dans un plan de symétrie du cristal est couplée à la composante de libration qui lui est perpendiculaire. Pour exprimer la dynamique, en ne prenant en compte que les molécules premières et secondes voisines, douze coefficients de couplage sont nécessaires.

Puisque les constantes élastiques sont connues, le premier objectif est de les exprimer en fonction des coefficients de couplage. Pour faire ce calcul, on peut développer chaque solution particulière de la matrice de Fourier en fonction du vecteur de propagation, et en passant à la limite on obtient la vitesse de propagation de l'onde dans la direction considérée, donc de cette façon la relation entre coefficients de couplage et constantes élastiques. Dans le cas des cristaux atomiques la théorie de l'élasticité établie par Laval permet d'exprimer directement les coefficients d'élasticité dynamique $N_{\alpha\gamma, \beta\delta}$ en fonction des coefficients de couplage. Dans le cas des cristaux moléculaires, un choix particulier de la notation permet d'obtenir des équations du mouvement formellement identiques à celles de la dynamique du cristal atomique ; si dans les deux cas, les coefficients de couplage jouissaient des mêmes propriétés de symétrie, il serait évident que les coefficients élastiques s'exprimeraient de la même façon.

En fait, il n'en est rien ; c'est ce qui nous a obligé à reprendre les calculs de Laval, pour les adapter, compte tenu des propriétés de symétrie plus réduites des coefficients de couplage du cristal moléculaire. Cette étude permet de montrer que dans les deux cas les constantes élastiques s'expriment d'une façon analogue ; en même temps nous constatons que si l'onde de basse fréquence est bien une vibration de translation de la molécule, il lui est, en général, associé une libration de la molécule de faible amplitude qui est pratiquement en quadrature avec la translation.

Si on tient compte des relations qui lient les C.C. du fait de l'invariance de l'énergie potentielle pour une rotation d'ensemble du cristal, on obtient :

$$N_{\alpha\gamma,\beta\delta} + N_{\gamma\alpha,\delta\beta} = N_{\alpha\gamma,\delta\beta} + N_{\gamma\alpha,\beta\delta}$$

Cette relation appliquée à un cristal du système cubique permet d'identifier les coefficients de l'élasticité dynamique aux Constantes élastiques de Voigt.

On montre également, dans le cas particulier de l'H.M.T., qu'il en découle la relation :

$$C_{44} - C_{12} = \frac{I\omega_0^2}{2c^3}$$

Cette relation, précédemment signalée par Cochran et Pawley, apparaît comme indépendante de toute hypothèse sur la nature du champ de force intermoléculaire. En fait cette relation n'est pas exactement vérifiée compte tenu des valeurs numériques dont nous disposons. Il serait intéressant de connaître cet écart à basse température parce qu'alors, les mouvements moléculaires considérés sont a priori plus exactement décrits dans l'hypothèse des mouvements harmoniques.

A ce stade des calculs, il apparaît nécessaire d'établir un modèle qui permette d'atteindre au moins l'ordre de grandeur des coefficients de couplage, de telle façon que l'on puisse comparer entre eux les différents termes qui interviennent dans la diffusion ; ceci permet de mettre en évidence les termes prépondérants, donc accessibles expérimentalement, et permet de choisir les meilleures conditions de mesure. Pour ce faire, nous avons établi un modèle d'interaction dans lequel on suppose que les forces interatomiques entre atomes proches voisins immédiats sont des forces centrales du type Van der Waals et que le reste de la molécule interagit suivant une loi du même type. On obtient de cette façon des résultats qui ne sont pas déraisonnables, au moins en ce qui concerne les coefficients que l'on peut comparer aux valeurs expérimentales déterminées ensuite.

Qu'il s'agisse d'un cristal atomique ou moléculaire, le pouvoir diffusant s'exprime de la même façon en fonction des déplacements atomiques ; toutefois, dans le cas des cristaux moléculaires, l'expression est compliquée du fait que, même pour des directions privilégiées du vecteur de propagation, vibrations et librations sont généralement couplées ; lorsqu'une libration intervient dans l'expression de P_1 , il est nécessaire de faire une sommation qui fait intervenir tous les atomes de la molécule. Pour tourner cette difficulté, de la même façon que les vibrations de translation interviennent avec un coefficient qui est le facteur de structure F^j , nous avons fait apparaître une matrice \hat{F}_R^j dont les éléments sont les coefficients des composantes de libration. Indépendamment de la connaissance des solutions de la matrice de Fourier, il devient possible de montrer :

- que si le vecteur de diffusion \vec{X} est suivant un axe de symétrie commun aux molécules du cristal, P_1 ne dépend que des vibrations de translation.
- que si le vecteur de diffusion \vec{X} est contenu dans un plan de symétrie commun aux molécules du cristal, P_1 ne dépend que de la composante de libration perpendiculaire au plan de symétrie. Dans ce cas, un calcul préalable de F^j et \hat{F}_R^j permet de situer les points favorables à l'étude des translations ou des librations.

Pour calculer ces différents termes, il est nécessaire d'exprimer chaque coefficient de diffusion atomique compte tenu du coefficient de DEBYE-WALLER ; c'est pourquoi nous avons vérifié que, dans le cadre de la théorie précédente, ce coefficient s'exprime effectivement, comme l'avait proposé CRUICKSHANK {32}, sous une forme tensorielle en fonction des déplacements quadratiques moyens des molécules.

La discussion des mesures que nous avons développée dans le chapitre V montre que si on veut atteindre P_1 avec quelques précisions, il faut s'entourer d'un maximum de précautions. Il n'est pas établi que nos mesures répondent entièrement à cette condition et nous en avons pleinement conscience ; toutefois, pour limiter la marge d'erreur compte tenu du dispositif expérimental utilisé, il nous est apparu comme essentiel :

- de procéder à une mesure de l'intensité incohérente diffusée chaque fois que c'était possible ;
- de n'utiliser les mesures de P_1 qu'à la condition que le rapport P_2/P_1 n'atteigne pas de trop fortes valeurs.

Etant donné ces restrictions, l'essentiel des mesures utilisées pour déterminer P_1 correspond à de faibles valeurs de l'angle 2θ ; un terme correctif important est donc la diffusion par l'air. Il serait intéressant, à cet égard, de disposer d'une installation permettant de travailler sous atmosphère d'Hélium par exemple.

L'étude expérimentale des ondes de vibrations longitudinales faite dans ces conditions, nous a permis de déterminer les coefficients de couplage suivants :

$$\begin{array}{ll} A_1 = - 2.250 \text{ cgs} & A_2 = - 3.520 \text{ cgs} \\ B_2 = 345 \text{ cgs} & B_1 = - 1.520 \text{ cgs} \\ & (\text{déterminé par } C_{12}) \end{array}$$

Nous avons constaté qu'il était possible de déterminer ces coefficients de couplage, d'après nos courbes de dispersion de fréquences, tout en leur imposant de vérifier exactement les expressions qui les relient aux constantes élastiques ; on peut admettre dans ces conditions qu'ils sont déterminés avec assez d'exactitude.

En ce qui concerne la diffusion incohérente, on obtient une bonne coïncidence entre P_c mesuré, et P_c calculé si $|\vec{X}|$ reste inférieur à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$; pour des valeurs de $|\vec{X}|$ supérieures, il apparaît un désaccord net : si cet écart peut s'interpréter en fonction d'une erreur dans l'évaluation de P_2 suivant l'axe $\bar{4}$, il n'en est pas de même en ce qui concerne les mesures faites suivant l'axe d'ordre 3.

L'étude des librations, faite pour un vecteur de propagation suivant un axe de symétrie, montre qu'il est possible d'exprimer directement P_1 en fonction des éléments de la matrice de Fourier ; cette circonstance favorable permet de rechercher de façon précise quelles sont les meilleures conditions de mesure. Nous avons pu de cette façon déterminer les coefficients de couplage :

$$\alpha_1 = 0,61 \cdot 10^{-13} \text{ cgs} \qquad \beta_2 = 0,17 \cdot 10^{-13} \text{ cgs}$$

α_1 et surtout β_2 sont déterminés d'une façon moins précise que les autres coefficients de couplage, pour la bonne raison que, à partir de P_1 , on obtient γ_R et que α_1 et β_2 s'expriment à partir de la différence $\omega_0^2 - \gamma_R$.

L'étude des vibrations longitudinales l'a montré, l'étude des librations le confirme, le rapport P_2/P_1 , particulièrement dans ce dernier cas est souvent défavorable ; avant de poursuivre cette étude des librations moléculaires, il paraît nécessaire, de façon à réduire les erreurs qui affectent P_1 :

- de procéder à une étude de la diffusion COMPTON grâce à des mesures faites à basse température ;
- de faire un calcul plus exact de P_2 en résolvant la matrice de Fourier exprimée grâce aux coefficients de couplage qui viennent d'être déterminés ;
- de procéder à des corrections de divergence complètes.

Il ressort de cette étude que si dans le cas particulier de l'H.M.T. il paraît bien établi que la diffusion thermique des Rayons X s'interprète correctement à partir du modèle des molécules rigides, il est nécessaire pour utiliser les mesures de procéder à une évaluation précise de la diffusion incohérente, de la diffusion thermique d'ordre supérieur. On ne rencontre pas ces difficultés dans l'étude de la diffusion des neutrons thermiques ; toutefois, à notre

connaissance, il n'existe qu'une étude partielle des courbes de dispersion de fréquences faite à propos de l'adamantane {33}; il se peut que la diffusion incohérente de l'Hydrogène soit dans ce cas une gêne importante et que de ce fait l'étude aux Rayons X reprenne quelque avantage dans le cas de l'étude des cristaux moléculaires.

Annexe I -

Coefficients de couplage

Interactions entre molécules premières voisines :

Chaque lettre qui représente un coefficient de couplage est à lire avec l'indice 1

$$\phi^{\circ} \text{ I} = \begin{pmatrix} A & B & B & 0 & b & -b \\ B & A & B & -b & 0 & b \\ B & B & A & b & -b & 0 \\ 0 & b' & -b' & \alpha & \beta & \beta \\ -b' & 0 & b' & \beta & \alpha & \beta \\ b' & -b' & 0 & \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ} \text{ II} = \begin{pmatrix} A & -B & -B & 0 & b' & -b' \\ -B & A & B & -b' & 0 & -b' \\ -B & B & A & b' & b' & 0 \\ 0 & b & -b & \alpha & -\beta & -\beta \\ -b & 0 & -b & -\beta & \alpha & \beta \\ b & b & 0 & -\beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ} \text{ III} = \begin{pmatrix} A & B & -B & 0 & b & b \\ B & A & -B & -b & 0 & -b \\ -B & -B & A & -b & b & 0 \\ 0 & b' & b' & \alpha & \beta & -\beta \\ -b' & 0 & b' & \beta & \alpha & -\beta \\ -b' & b' & 0 & -\beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ} \text{ IV} = \begin{pmatrix} A & -B & B & 0 & b' & b' \\ -B & A & -B & -b' & 0 & b' \\ B & -B & A & -b' & -b' & 0 \\ 0 & b & b & \alpha & -\beta & \beta \\ -b & 0 & b & -\beta & \alpha & -\beta \\ -b & -b & 0 & \beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ} \text{ V} = \begin{pmatrix} A & B & -B & 0 & -b' & -b' \\ B & A & -B & b' & 0 & b' \\ -B & -B & A & b' & -b' & 0 \\ 0 & -b & -b & \alpha & \beta & -\beta \\ b & 0 & b & \beta & \alpha & -\beta \\ b & -b & 0 & -\beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ} \text{ VI} = \begin{pmatrix} A & -B & B & 0 & -b & -b \\ -B & A & -B & b & 0 & -b \\ B & -B & A & b & b & 0 \\ 0 & -b' & -b' & \alpha & -\beta & \beta' \\ b' & 0 & -b' & -\beta & \alpha & -\beta \\ b' & b' & 0 & \beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ} \text{ VII} = \begin{pmatrix} A & B & B & 0 & -b' & b' \\ B & A & B & b' & 0 & -b' \\ B & B & A & -b' & b' & 0 \\ 0 & -b & b & \alpha & \beta & \beta \\ b & 0 & -b & \beta & \alpha & \beta \\ -b & b & 0 & \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ} \text{ VIII} = \begin{pmatrix} A & -B & -B & 0 & -b & b \\ -B & A & B & b & 0 & b \\ -B & B & A & -b & -b & 0 \\ 0 & -b' & b' & \alpha & -\beta & -\beta \\ b' & 0 & b' & -\beta & \alpha & \beta \\ -b' & -b' & 0 & -\beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Interactions entre molécules secondes voisines :

Chaque lettre qui représente un coefficient de couplage est à lire avec l'indice 2

$$\phi^{\circ 1} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 & a & b \\ 0 & 0 & B & 0 & -b & -a \\ 0 & 0 & 0 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & a & b & 0 & \beta & 0 \\ 0 & -b & -a & 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ 2} = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 & -a & 0 & -b \\ 0 & A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & b & 0 & a \\ -a & 0 & -b & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & 0 \\ b & 0 & a & 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ 3} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 & a & -b \\ 0 & 0 & B & 0 & b & -a \\ 0 & 0 & 0 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & a & -b & 0 & \beta & 0 \\ 0 & b & -a & 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ 4} = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 & -a & 0 & b \\ 0 & A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & -b & 0 & a \\ -a & 0 & b & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & 0 \\ -b & 0 & a & 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ 5} = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 & a & -b & 0 \\ 0 & B & 0 & b & -a & 0 \\ 0 & 0 & A & 0 & 0 & 0 \\ a & -b & 0 & \beta & 0 & 0 \\ b & -a & 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\phi^{\circ 6} = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 & a & b & 0 \\ 0 & B & 0 & -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & A & 0 & 0 & 0 \\ a & b & 0 & \beta & 0 & 0 \\ -b & a & 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

BUS
LILLE

Annexe II -

Remarque à propos de l'étude de COCHRAN et PAWLEY :

D'après leur étude dans l'expression de P_1 (64'), le coefficient que nous avons exprimé sous forme matricielle s'écrit :

$$\sum_k |F_k(\vec{Q}) \cdot \vec{Q} \cdot \hat{U}_{(k, \vec{q})} + \vec{E}_k(\vec{Q}) \wedge \vec{Q} \cdot \vec{\theta}_{(k, \vec{q})}| e^{i \vec{B} \cdot \vec{r}_k}$$

dans cette expression :

$$- F_k(\vec{Q}) = \sum_p f_{(p, \vec{Q})} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_p} \quad \text{représente le facteur de structure moléculaire}$$

$$- \vec{E}_k(\vec{Q}) = \sum_p f_{(p, \vec{Q})} \vec{r}_p e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_p}$$

\vec{Q} est le vecteur de diffusion ; \vec{q} le vecteur de propagation et \vec{B} un vecteur du réseau réciproque tel que $\vec{Q} + \vec{q} = \vec{B}$

- $\hat{U}_j(k, \vec{q})$ et $\vec{\theta}_j(k, \vec{q})$ s'expriment en fonction des composantes du vecteur propre de la matrice de Fourier correspondant à la valeur propre $\psi_j(\vec{q})$

- \vec{r}_p repère l'atome p dans la molécule

- \vec{r}_k repère la molécule k dans la maille.

Les auteurs écrivent que $\vec{E}_k(\vec{Q})$ est proportionnel au gradient de la transformée de Fourier de la molécule ; d'où il découle que $\vec{E}_k(\vec{Q}) \wedge \vec{Q} = 0$ si \vec{Q} est porté par un axe de symétrie de la molécule.

En fait, dans l'expression du facteur de structure, $f_{(p, \vec{Q})}$ est fonction de $|\vec{Q}|$:

$$f_{(p, Q)} = f_{(p, |\vec{Q}|)} e^{-2\pi^2 \sum_{\alpha \beta} Q_\alpha T_{\alpha \beta}^p Q_\beta}$$

les composantes du vecteur gradient vont s'écrire :

$$(\overrightarrow{\text{grad}} F_k)_\gamma = \sum_P \left\{ \left(\frac{1}{f_P} \frac{\partial f}{\partial |\vec{Q}|} \frac{Q_\gamma}{|\vec{Q}|} - 2\pi^2 \sum_\beta (T_{\gamma\beta}^P + T_{\beta\gamma}^P) Q_\beta \right) f_{(P, \vec{Q})} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_P} + i r_{P\gamma} f_{(P, \vec{Q})} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_P} \right\}$$

dans cette sommation, seul le dernier terme est proportionnel à $E_k(\vec{Q})_\gamma$

On ne voit pas pour quelle raison les autres termes seraient nuls.

On peut toutefois vérifier que l'on obtient les mêmes résultats que dans notre étude.

Soit Ox_α la direction d'un axe de symétrie de la molécule et \vec{Q} porté par cet axe ; on a $Q_\alpha \neq 0$, $Q_\beta = 0$, $Q_\gamma = 0$ si $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

D'après les propriétés de symétrie, on a $(\overrightarrow{\text{grad}} F_k)_{\beta, \gamma} = 0$ et il vient

$$E_{k\gamma} = -2\pi^2 i \sum_P (T_{\gamma\alpha}^P + T_{\alpha\gamma}^P) Q_\alpha f_{(P, \vec{Q})} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_P} = T_{\gamma\alpha}^{k, \gamma} Q_\alpha$$

et puisque l'on a un axe de symétrie suivant Ox_α

$$T_{\gamma\alpha}^{k, \gamma} = 0 = T_{\alpha\gamma}^{k, \gamma} \quad T_{\beta\alpha}^{k, \gamma} = 0 = T_{\alpha\beta}^{k, \gamma} \quad \text{où } \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

donc $E_{k\gamma} = 0 = E_{k\beta}$

et effectivement $\vec{E}_k(\vec{Q}) \wedge \vec{Q}$ et $\overrightarrow{\text{grad}} F_k \wedge \vec{Q}$ sont nuls quand \vec{Q} est porté par un axe de symétrie de la molécule, mais en général $\vec{E}_k(\vec{Q})$ n'est pas proportionnel à $\overrightarrow{\text{grad}} F_k$.

Principaux Symboles utilisés.

- H. M. T. : hexaméthylènetétramine
- $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$: vecteurs de base du réseau direct.
- \vec{m} ou \vec{p} : translation du réseau direct
- \vec{j} ou \vec{k} : vecteur repérant le centre de gravité de la molécule dans la maille
- \vec{c} ou \vec{d} : vecteur situant un atome dans la molécule par rapport au centre de gravité
- g : nombre de molécules par maille
- N' : nombre de mailles dans le cristal
- $\vec{u}_j^n = \vec{v}_f^m$: $f = j$ vecteur élongation de la molécule j dans la maille
- $\vec{\theta}_j^m = \vec{v}_f^m$: $j = f - g$ vecteur rotation infinitésimale de la molécule ($\frac{m}{j}$) autour de son centre de gravité
- $\phi_{\alpha}^{m p}$: coefficient de couplage qui se rapporte aux composantes $v_{\alpha}^m, v_{\beta}^p$ définies précédemment
- R ou S : opérateur de symétrie et matrice associée
- \tilde{R} : matrice transposée de R
- $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$: tenseur complètement anti-symétrie de Levi-Civita
- μ_{α}^f : masse de la molécule $j = f$ si $f < g$
moment principal d'inertie par rapport à Ox_{α} de la molécule
 $j = f - g$ si $f > g$
- $\sigma = \frac{2\pi}{\lambda}$: nombre d'onde réduit
- \vec{q} : vecteur unitaire de la normale à l'onde
- \vec{S} : vecteur de propagation
- A^* : indique le complexe conjugué de A
- $\gamma_{\alpha\beta}^{fh}$: élément de la matrice de Fourier
- $B_{\alpha\beta}$: élément de la matrice élastique
- $N_{\alpha\gamma, \beta\delta}$: coefficient d'élasticité dynamique de Laval
- C_{nm} : constante élastique de Voigt dans la notation à deux indices
- $\omega_0 = 2\pi\nu_0$: la fréquence principale de libration

.../...

- $\psi_{i\dots j}$: notation du potentiel exprimant l'interaction entre les atomes $i\dots j$
- $U(R)$: potentiel intermoléculaire exprimant globalement l'interaction entre deux molécules proches voisines
- $A_{\alpha\beta}^q = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} b_{\gamma}$ élément du pseudo tenseur antisymétrique qui intervient dans l'expression du produit vectoriel $\vec{a} \wedge \vec{b}$
- \vec{u}_{jc}^m repère le déplacement de l'atome, appartenant à la molécule j de la maille m , à partir de sa position d'équilibre
- f_c^j : facteur de diffusion atomique de l'atome c dans la molécule j noté f_c^j si il est corrigé du coefficient Debye-Waller $B_c^j(x)$
- \tilde{F}_R^j : matrice ligne caractéristique des librations
- F_c^j : facteur de structure moléculaire
- c : côté de la maille cubique centrée dans l'H.M.T.
- k : constante de Boltzmann
également utilisé pour exprimer le module du vecteur de diffusion suivant l'axe d'ordre 3 : $|\vec{X}| = \frac{k\sqrt{3}}{c}$
- Y : coefficient caractéristique des translations
- Y' : coefficient caractéristique des librations
- P_{gm} : Pouvoir diffusant global moyen
- P_{gv} : Pouvoir diffusant global vrai
- P_1 : pouvoir diffusant d'ordre 1
- P_2 : pouvoir diffusant d'ordre 2
- P_c : pouvoir diffusant compton calculé
- P'_c : pouvoir diffusant compton déterminé expérimentalement

BIBLIOGRAPHIE

- | | | | | |
|---|--|-------|--------------|------|
| 1 - LAVAL(J.) | | | | |
| | Bull. Soc. Fr. Min. | 1939, | <u>62,</u> | 137 |
| 2 - ANCELME et PORFIREVA | | | | |
| | J.Ekesp. Teor. Fyzik. | 1949, | <u>19,</u> | 438 |
| 3 - HAHN(H) et BIEM (W) | | | | |
| | Phys. Stat. Sol. | 1963, | <u>3,</u> | 1911 |
| 4 - HOPPE W. | | | | |
| | Z. Krist. | 1956, | <u>107,</u> | 406 |
| | Acta Cryst. | 1956, | <u>9,</u> | 770 |
| 5 - COCHRAN (W) et PAWLEY (G.S.) | | | | |
| | Proc. of Royal Soc. A | 1964, | <u>280,</u> | 1 |
| 6 - RAMACHANDRAN (G.N.) et WOOSTER (W.A.) | | | | |
| | Acta Cryst. | 1951, | <u>4,</u> | 431 |
| 7 - AMOROS et CANUT (M.L.) | | | | |
| | Acta Cryst. | 1957, | <u>10,</u> | 794 |
| | P. Dep. Crist. Min(Madrid) | 1958, | <u>4,</u> | 7 |
| 8 - HOPPE (W) et BAUMGARTNER (F) | | | | |
| | Z. Krist. | 1957, | <u>108,</u> | 328 |
| | HOPPE (N) et LENNE (H.N.) et MORANDI (G) | | | |
| | Z. Krist. | 1957, | <u>108,</u> | 321 |
| 9 - PAWLEY (G.S.) | | | | |
| | Phys. Stat. Sol. | 1967, | <u>20-1,</u> | 347 |
| 10 - LUDWIG | | | | |
| | Recent Developpements in Lattice
Theory | | | |
| | Springer Tracts in Modern Physics | 1967, | Vol. 43 | |
| 11 - DEPREZ (G) - FOURET (R) | | | | |
| | C.R. Acad. Sc. | 1964, | <u>259,</u> | 3491 |
| 12 - BIEM (W) | | | | |
| | Phys. Stat. Sol. | 1963, | <u>3,</u> | 1927 |
| 13 - COUTURE-MATHIEU (L) MATHIEU J.P. | | | | |
| | CREMER (J) - POULET H | | | |
| | J. Chim. Phys | 1951, | <u>48,</u> | 1 |

.../...

CHEUTINA, MATHIEU J.P.	J. Chim. Phys.	1956,	<u>53</u> ,	106
14 - LAVAL (J)	Congrès Solvay	1951,	p. 273	
15 - DEPREZ (G) - FOURET (R)	J. de Phys.	1966,	<u>27</u> ,	147
16 - BORN et HUANG	Dynamical Theory of crystal lattices Oxford	1954,		
17 - HAUSSUHL (S)	Acta Cryst.	1958,	<u>11</u> ,	58
18 - KITAIGORODSKII (A.I.)	J. Chim. Phys.	1963,	<u>1</u> ,	9
19 - BECKA (L.N.) et CRUICKSHANK (W.J.)	Proc. Roy. Soc. A	1963,	<u>273</u> ,	436
20 - SMITH (G.W.)	J. of Chem. Phys.	1962,	<u>36</u> ,	3089
21 - STRANSKI, KIPPLING	Adv. in Catalysis	1956,	<u>9</u> ,	406
22 - KITAIGORODSKII (A.I.) et MIRSKAYA (K.V.)	Sov. Phys. Cryst.	1962,	<u>6</u> - 4,	408
23 - MARADUDIN, MONTROLL et WEISS	Theory of lattice Dynamics in the harmonic approximation Sol. State Phys.		Supp ^t N° 3	
24 - OLMER (Ph)	Bull. Soc. Fr. Min.	1948,	<u>71</u> ,	144
25 - CURIEN (H.)	Bull. Soc. Fr. Min.	1952,	<u>75</u> ,	197
26 - MERIEL (P)	Thèse Fac. Sc. Paris	1955		
27 - CARBONELL (A) et CANUT (M.L)	Rev. Cienc. Apl.	1962,	16,	385
		1964,	18,	126

- 28 - DEPRez (G.) FONTAINE (H.)
Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 1965, 88, 523
- 30 - International Tables for X-Ray Crystallography Vol. III
- 31 - COMPTON - ALLISON
X-Ray in theory and experiments
1935 - Mc Graw Hill, New-York
- 32 - CRUICKSHANK (W.J.)
Acta cryst. 1956, 9, 754
- 33 - STOCKMEYER (R) et STILLER (H)
Phys. Stat. Sol. 1968, 27, 269

Table des Matières.

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - Dynamique	
I Hypothèse des Molécules Rigides	3
II Expression de l'Energie potentielle	4
III Réduction des Coefficients de Couplage	5
IV Matrice de Fourier	6
Application à l'H.M.T	
I Coefficients de couplage	8
II Matrice de Fourier	10
III Etude des vibrations dans quelques cas particuliers	
a) $\vec{S} = 0$	11
b) $\vec{S} // \vec{4}$	12
c) $\vec{S} //$ à l'axe d'ordre 3	14
CHAPITRE II - Oscillations de Basse fréquence - Elasticité Dynamique	
I Vibrations principales de fréquence nulle	16
II Matrice élastique B	18
III Forme des oscillations de basse fréquence	20
IV Expression des coefficients élastiques	22
Application à l'H.M.T.	23
V Relations déduites de l'invariance par rotation	25
Application à l'H.M.T.	27
CHAPITRE III - Expression des coefficients de couplage à partir d'un modèle	
I Caractéristiques du Modèle	31
II Coefficients de couplage dans l'hypothèse des forces centrales	34
III Application numérique	38
IV Relations approchées entre coefficients de couplage	42

.../...

CHAPITRE IV - Diffusion des Rayons X

I	Intensité moyenne du rayonnement diffusé	48
II	Pouvoir diffusant du cristal	
	Expression du coefficient Debye-Waller	53
	Effet des relations de symétrie sur P_1	55
III	Application à l'H.M.T.	
	1°) facteur Debye-Waller	58
	2°) Expression de P_1	
	a) \vec{X} porté par $\bar{4}$	58
	b) \vec{X} porté par l'axe d'ordre 3	59
	c) \vec{X} dans le plan de symétrie	59
	3°) Calcul approché de P_2	60

CHAPITRE V - Etude EXPERIMENTALE

A	Conditions Expérimentales	
I	Dispositif Expérimental	64
II	Préparation des lames cristallines	65
III	Pouvoir diffusant du cristal	66
IV	Corrections	68
B	Résultats	
I	Positions du vecteur de diffusion \vec{X}	70
II	Etude des ondes longitudinales suivant l'axe $\bar{4}$	
	1°) Limitation imposée par le facteur de structure	71
	2°) Mesures de P_{gv}	72
	3°) Interprétation	
1	Courbe de dispersion de fréquences	78
2	Pouvoir diffusant Compton	78
III	Etude des ondes longitudinales suivant l'axe d'ordre 3	
	1°) Limitations imposées par le facteur de structure	80
	2°) Mesures de P_{gv}	80
	3°) Interprétation	81
IV	Etude des librations pour un vecteur de propagation \vec{S} parallèle à l'axe $\bar{4}$	
	1°) Recherche des meilleures conditions de mesure	85
	2°) Mesures	86
	3°) Interprétation	87
Conclusion		91
	Annexe I	98
	Annexe II	100

