

50 376
1970
142
N° d'ordre : 213

50.376
1970
142

UNIVERSITÉ DE LILLE

Faculté des Sciences

THÈSE DE 3^e CYCLE
de Physique du Solide

Contribution
à l'étude de la Dynamique
de
l'Hexaméthylène-Tétramine



Membres du Jury :	M. WERTHEIMER,	Président
	M. FOURET,	Rapporteur
	M. BACCHUS,	Examineur
	M. DEPRez,	Invité

présentée à Lille le 13 Novembre 1970

par

Jean-Claude DAMIEN

Errata

- 0 -

page 3 ligne 6 : l'indice 0 indique

page 5 formule (I,6) : = 0

dernière ligne :
$$v_{\alpha}^j = \frac{v_{\alpha}^j}{\sqrt{\mu_{\alpha}^j}} e^{i[\omega t - \vec{\sigma}(\vec{r} + \vec{j})]}$$

page 6 ligne 4 : ... avec $\gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \sum_{\Delta} \frac{\Phi_{\alpha\beta}^{jk}}{\sqrt{\mu_{\alpha}^j \mu_{\beta}^k}} \cdot e^{i\vec{\sigma}(\vec{r} - \vec{\delta} + \vec{j} - \vec{k})}$

ligne 9 : Si l'on introduit la matrice $\gamma'_{\alpha\beta}{}^{jk} = \gamma_{\alpha\beta}^{jk} \cdot e^{i\vec{\sigma}(\vec{k} - \vec{j})}$

dernière ligne :
$$\sum_{\vec{j}, \vec{d}} \xi_{\alpha}^j(\vec{S}, \vec{r}) \xi_{\alpha}^{*d}(\vec{S}, \vec{r}') = \delta_{rr'}$$

page 7 ligne 14 : $\langle I \rangle = \epsilon^2 \sum_{m, j, c} \sum_{n, k, d} \rho_c^j \rho_c^k e^{i2\pi \vec{X}(\vec{m} - \vec{j} + \vec{j} - \vec{k} + \vec{c} - \vec{d})} e^{i2\pi \vec{X}(\frac{m}{c} - \frac{n}{c})}$

lignes 17 et 20 : ... = ... $\left\{ \frac{\dots}{\sqrt{N' \mu_{\alpha}^j}} + \frac{\dots}{\sqrt{N' \mu_{\beta}^k}} \right\} \dots$

page 8 lignes 12 et 13 : $\langle I_0 \rangle = \dots = N'^2 \epsilon^2 \left| \sum F^j(\vec{M}) \right|^2 = N'^2 \epsilon^2 |F(\vec{M})|^2$

où $F^j(\vec{M})$ représente le facteur de diffusion moléculaire
 $F(\vec{M})$ " " " de structure de la maille

supprimer la phrase : "Si l'on fait agitation thermique"

page 9 ligne 6 : dans l'expression de P_1 supprimer $\sum_{\vec{S}}$

page 11 avant dernière ligne :
$$F_{\vec{R}}^{\vec{j}} = \sum_c \tilde{e} A_c^j \Pi_c^j \rho_c^j e^{-B_c^j} \cdot e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}}$$

lire "tenseur a^j " et $P_2 = \dots \sum_{\substack{\vec{S}, \vec{r} \\ \vec{S}', \vec{r}'}} \dots$

page 13 ligne 13 : \vec{S}', \vec{r}'

ligne 16 : $= \sum_{\substack{\vec{S}, \vec{S}' \\ \alpha, \beta, \delta}} \Sigma [\dots]$

page 23 ligne 16 : ... la fréquence principale de libration 58 cm^{-1} ...

page 27 ligne 24 : ... propagation parallèle à un axe $\vec{4}$

bas de page : les relations établies sont valables en limite de zone.

page 30 ligne 17 : ... zone centrée au point (011)

page 34 : Fig IV e. et Fig IV f.

page 41 bis : Fig Ve et Fig V f.

page 47 ligne 13 : A Cas d'un déplacement suivant un axe $\bar{4}$

page 48 ligne 7 : ... les vecteurs \vec{b}_i sont des vecteurs de l'espace réciproque...

page 54 ligne 2 :
$$\Psi_{\alpha\gamma} = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \xi_{\gamma}^* \frac{E}{\sqrt{2}}$$

page 58 ligne 4 : • hypothèse sur l'énergie : ... bien vérifiée en général pour les hν en cause
ligne 14 : Il est possible, pour tenir compte de l'anisotropie, de définir ...
ligne 17 : ... connue expérimentalement.

page 59 ajouter à l'avant dernière ligne : Transformons pour cela le produit :

page 60 ligne 11 :
$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \left(\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \xi_{\gamma}^* \frac{E}{\sqrt{2}} \right) \left(\sum_{\beta'} \xi_{\beta'} \xi_{\delta'}^* \frac{E'}{\sqrt{2}} \right)$$

ligne 19 formule (VI, 1)
$$\dots \sum_{-\vec{S} + \Delta\vec{S}}$$

ligne 24 formule (VI, 2)
$$\sum_{\Delta\vec{S}} [\dots]$$

page 62 ligne 7 : ... au maximum \vec{S}_M

Annexe page A4 ligne 8 : En utilisant la symétrie par échange (A, 7)

page A5 ligne 9 : la substitution de (A, 12) dans (A, 11) donne pour les amplitudes v_{α}^{β}

ligne 12 :
$$\gamma_{\alpha\beta}^{\beta h}(\vec{s}) = \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^{\beta} \mu_{\beta}^{\alpha}}} \sum_{\vec{r}} \Phi_{\alpha\beta}^{m\vec{r}} e^{-i2\pi\vec{s} \cdot \vec{m} - \vec{r}} \quad (A, 14)$$

page A7 formule (A, 20)
$$= \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^{\beta} \mu_{\beta}^{\alpha}}} \sum_{\vec{r}} \Phi_{\alpha}^{\vec{r} - \vec{m}} \dots$$

page A₂ ligne 1 : vecteurs propres $\vec{E}^l(\vec{s}, z)$

ligne 2 : ... pour le site $m + \vec{j}$

$$\text{formule (A,24)}: \mu_{\nu}^l \ddot{v}_{\nu}^M = - \sum_{\mu} \Phi_{\mu\nu}^{MP} v_{\mu}^H$$

$$\text{formule (A,26)}: v_{\nu}^M = \sum_{\alpha} R_{\nu\alpha} v_{\alpha}^m$$

$$\text{ligne 19} : \mu_{\nu}^F \ddot{v}_{\nu}^M = \mu_{\alpha}^l \sum_{\alpha} R_{\nu\alpha} \ddot{v}_{\alpha}^m$$

page A₃ ligne 1 : ... molécules repérées par F et f

$$\text{formule (A,28a)} : \vec{m} = \{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(m)\}^{-1} \vec{M + \vec{j}} - \vec{j}$$

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISSELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul
M. CORDONNIER Vincent	Calcul
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABAN Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FROLICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Biologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail de recherche a été effectué dans le Laboratoire d'Etude de l'Etat Solide (Section Rayons X) du Département de Physique de la Faculté des Sciences de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur FOURET.

Je tiens à lui exprimer tous mes remerciements pour m'avoir confié ce travail et témoigné un intérêt constant à son avancement.

Monsieur DEPRESZ a dirigé ce travail. Il m'a prodigué de nombreux conseils et consacré de longs moments pour des discussions dont j'ai tiré un grand profit. Je voudrais qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur WERTHEIMER a accepté de présider le jury, Monsieur le Professeur BACCHUS a accepté d'en être membre, je les en remercie vivement.

Je tiens à remercier également tous ceux qui, à des degrés divers, collègues techniciens, personnels administratifs, m'ont apporté une aide. Monsieur RAFFAUD, pour la présentation des figures, et Mademoiselle D.SALLE, pour la dactylographie, ont eu un travail long et ingrat. Je les remercie de s'en être aussi bien acquitté.

Je voudrais enfin témoigner à Madame REMY, Ingénieur C.N.R.S., ma plus profonde gratitude. Elle a accepté, pendant presque une année, d'écouter un programmeur néophyte lui poser des problèmes physiques fort complexes et en a toujours tiré les informations nécessaires à leur résolution.

A mes Parents,

A ma Femme.

TABLE DES MATIERES

=====

<i>INTRODUCTION</i>	- 1 -
CHAPITRE I : <i>LA DYNAMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES ET LA DIFFUSION DES RAYONS X</i>	- 2 -
A- DYNAMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES	
1) Coefficients de couplage. Energie potentielle	
2) Réduction des coefficients de couplage	
3) Matrice de Fourier	
B- DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL DE MOLECULES RIGIDES	
CHAPITRE II: <i>INTRODUCTION D'UNE NOTATION TENSORIELLE</i>	- 10 -
CHAPITRE III: <i>EXPRESSION DES INTERACTIONS MOLECULAIRES PAR UN MODELE APPROCHE</i>	- 17 -
1) Choix d'un modèle	
2) Expressions littérales des coefficients de couplage	
3) Données numériques utilisées	
4) Système d'équations - Solutions obtenues	
5) Coefficients de couplage	
6) Relations de contrôle	
CHAPITRE IV: <i>APPLICATION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE</i>	- 30 -
1) Courbes de dispersion de fréquences	
2) Histogramme des fréquences	
CHAPITRE V: <i>CALCUL DU FACTEUR DE DEBYE-WALLER</i>	- 37 -
1) Principe du calcul	
2) Procédure de calcul automatique	
3) Etude en fonction de la température- Validité de l'approximation harmonique.	
4) Validité de l'approximation des vibrations découplées - Modèle Debye- Einstein.	

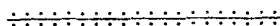
CHAPITRE VI : *CALCUL DU POUVOIR DIFFUSANT D'ORDRE 2* - 45 -

- 1) Choix d'une cellule unité
- 2) Utilisation des symétries - Découpage
- 3) Méthode de calcul - Organigrammes
- 4) Recherche d'une méthode de calcul approché de P_2 (approximation 1)
- 5) " " " " " " " " (" 2)
- 6) Extensions possibles.

CONCLUSION - 67 -

ANNEXE A: Lois de transformation par les opérations de symétrie A-1

ANNEXE B: «Listing» des programmes essentiels B-1



INTRODUCTION

L'étude de la diffusion des rayons X par le cristal d'hexaméthylène tétramine (HMT) faite par DEPRez [1] montre que l'hypothèse des molécules rigides permet d'en donner une interprétation correcte à la condition que le vecteur de diffusion X n'ait pas un module trop grand.

Les divergences observées pour les grands vecteurs X peuvent a priori être attribuées

- aux insuffisances que présente le modèle des molécules rigides.
- à une connaissance imprécise du facteur de Debye-Waller
- à une connaissance imprécise du pouvoir diffusant d'ordre 2 (P_2). La mesure de P_1 nécessite en effet de calculer le pouvoir diffusant Compton P_c , de calculer P_2 et éventuellement les termes d'ordre supérieur.

Cette étude montre que P_1 est souvent faible en comparaison de P_c et que P_2 (évalué à partir d'un modèle approché rendant compte des interactions au sein du cristal) est rarement négligeable devant P_1 .

Toutes les régions où l'interprétation des mesures était mise en cause correspondent à des valeurs importantes de P_2 .

Ces remarques soulèvent deux problèmes qui sont :

le calcul précis de P_2

les conditions de convergence de la somme $P_1 + P_2 + P_3 + \dots$

L'interprétation de la diffusion quand interviennent des librations (en dehors des axes de symétrie du cristal) nécessite, en outre, une connaissance préalable de l'ordre de grandeur des coefficients de couplage entre molécules.

Le présent travail cherche à répondre à ces différentes questions.

Les mesures expérimentales précédentes nous serviront de base pour l'affinement du modèle d'interactions moléculaires utilisé jusqu'alors.

Le calcul du facteur de Debye-Waller permet d'en apprécier la validité.

On aborde ensuite le calcul de P_2 dans toute sa généralité pour chercher, dans la dernière partie du travail, à définir une méthode approchée qui permette d'atteindre P_2 et P_3 avec une précision convenable et dans les meilleures conditions de calcul.

Les résultats obtenus dans ce travail sont confrontés avec les déterminations expérimentales correspondantes chaque fois que la chose est possible.

CHAPITRE 1 : LA DYNAMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES ET LA DIFFUSION DES RAYONS X

Nous rappellerons les principaux résultats sur la dynamique des réseaux moléculaires et la diffusion des rayons X qui ont été précisés dans [1]

A - DYNAMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES [2]

1) Coefficient de couplage - Expression de l'énergie potentielle :

Les calculs développés ici le sont dans l'approximation harmonique pour des molécules supposées rigides. On néglige le couplage existant entre les vibrations intermoléculaires et les vibrations internes. Le réseau cristallin est rapporté à un trièdre trirectangle dont les axes Ox_α ($\alpha = 1, 2, 3$), coïncident avec les axes principaux d'inertie des molécules.

Les vecteurs \vec{r} , \vec{s} repèrent l'origine de la maille dans le cristal

\vec{j} , \vec{k} " le centre de gravité de la molécule dans la maille
 \vec{c} , \vec{d} " l'atome dans la molécule.

Le déplacement d'une molécule (r, j) à partir de sa position d'équilibre se compose d'une translation \vec{u}_j^r , de composantes u_j^α égale au déplacement de son centre de gravité, et d'une libration $\vec{\theta}_j^r$ de composantes θ_j^α autour de ce point; il y a g molécules par maille et N' mailles dans le cristal. L'énergie potentielle Φ du cristal, somme des énergies potentielle Φ_j^r des molécules engagées dans ce cristal, est fonction des déplacement des molécules:

$$\Phi = \Phi (u_j^\alpha, \theta_j^\alpha, \dots, u_k^\beta, \theta_k^\beta, \dots)$$

Dans l'approximation harmonique, Φ s'exprime au moyen du développement limité suivant:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{rj\alpha} \sum_{sk\beta} \Phi_{uu}^{rs} \underset{\alpha\beta}{jk} u_j^\alpha u_k^\beta + \Phi_{u\theta}^{rs} \underset{\alpha\beta}{jk} u_j^\alpha \theta_k^\beta + \Phi_{\theta u}^{rs} \underset{\alpha\beta}{jk} \theta_j^\alpha u_k^\beta + \Phi_{\theta\theta}^{rs} \underset{\alpha\beta}{jk} \theta_j^\alpha \theta_k^\beta \quad (11)$$

Le terme du premier ordre de ce développement est nul à cause des conditions

d'équilibre:

$$\begin{aligned} \Phi_{uu} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} &= \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_j^r \partial u_k^s} \right)_{\alpha\beta} = \Phi_{uu} \begin{matrix} sr \\ kj \\ \beta\alpha \end{matrix} \\ \Phi_{u\theta} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} &= \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_j^r \partial \theta_k^s} \right)_{\alpha\beta} = \Phi_{\theta u} \begin{matrix} sr \\ kj \\ \beta\alpha \end{matrix} \\ \Phi_{\theta\theta} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} &= \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta_j^r \partial \theta_k^s} \right)_{\alpha\beta} = \Phi_{\theta\theta} \begin{matrix} sr \\ kj \\ \beta\alpha \end{matrix} \end{aligned} \quad (1, 2)$$

L'indice α indique dans (1, 2) les valeurs prises par les dérivées pour la position

d'équilibre.

On montre en outre que $\Phi_{uu} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} = \Phi_{uu} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \beta\alpha \end{matrix}$

$\Phi_{uu} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix}$ et $\Phi_{\theta\theta} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix}$ sont donc les éléments de deux tenseurs vrais covariants en α et β ,

$\Phi_{u\theta} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix}$ et $\Phi_{\theta u} \begin{matrix} rs \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix}$ les éléments de deux pseudo-tenseurs covariants en α et β .

En adoptant donc une notation tensorielle, l'expression (1, 1) s'écrit alors:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{r,j} \sum_{s,k} \tilde{v}_j^r \Phi_{jk}^{rs} v_k^s \quad (13)$$

où v_j^r est une matrice (6 x 1) ayant pour éléments ceux des vecteurs \vec{u}_j^r et $\vec{\theta}_j^r$ et où

$$\Phi_{jk}^{rs} = \begin{vmatrix} \Phi_{uu} \begin{matrix} rs \\ jk \end{matrix} & \Phi_{u\theta} \begin{matrix} rs \\ jk \end{matrix} \\ \Phi_{\theta u} \begin{matrix} rs \\ jk \end{matrix} & \Phi_{\theta\theta} \begin{matrix} rs \\ jk \end{matrix} \end{vmatrix}$$

2) Réduction des coefficients de couplage:

- Par les opérations de symétrie.

Soit $(R, \vec{T}$ une opération du groupe spatial du cristal, R étant une rotation propre ou non autour de l'origine du réseau, \vec{T} une translation compatible avec R et le réseau de Bravais du cristal.

Au cours de cette opération de symétrie, la molécule (r, j) est amené en coïncidence avec la molécule (r', j') et (s, k) avec (s', k') soit:

$$\begin{aligned} \vec{r}' + \vec{j}' &= R(\vec{r} + \vec{j}) + \vec{T} \\ \vec{s}' + \vec{k}' &= R(\vec{s} + \vec{k}) + \vec{T} \end{aligned}$$

Par cette opération de symétrie, la molécule (r', j') se voit attribuer les déplacements \vec{u}_j^r et $\vec{\theta}_j^r$ de la molécule (r, j) , transformés par (R, \vec{T}) . En introduisant un vecteur déplacement généralisé v_j^r on obtient alors:

$$v_{j'}^{r'} = S v_j^r$$

où $S = R \oplus R$ si R est une rotation propre

$S = R \oplus (-R)$ si R est impropre

soit dans tous les cas $S = R \oplus (R \det R)$.

L'énergie peut alors se mettre sous la forme:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{r'j'} \sum_{s'k'} (\widetilde{S v_j^r}) \cdot \Phi_{j'k'}^{r's'} \cdot S v_k^s \quad (1,4)$$

En identifiant (1,4) et (1,3) on aboutit à la relation

$$\Phi_{j'k'}^{r's'} = S \Phi_{jk}^{rs} \widetilde{S}$$

Cette dernière relation est la forme condensée des lois de transformation des coefficients de couplage que l'on explicite ci-dessous:

$$\begin{aligned} \Phi_{uu}^{r's'} = R \Phi_{uu}^{rs} \widetilde{R} & \qquad \Phi_{\theta\theta}^{r's'} = R \Phi_{\theta\theta}^{rs} \widetilde{R} \\ \Phi_{u\theta}^{r's'} = (\det R) \cdot R \Phi_{u\theta}^{rs} \widetilde{R} & \qquad \Phi_{\theta u}^{r's'} = (\det R) \cdot R \Phi_{\theta u}^{rs} \widetilde{R} \end{aligned} \quad (1,5)$$

- Par un déplacement d'ensemble

En application de la méthode de Born, on écrit, pour un déplacement infiniment petit comportant une translation t et une rotation θ , l'invariance de Φ et de ses dérivées premières.

Les relations résultantes, sont pour une translation infinitésimale

$$\sum_{s,k} \Phi_{uu} \begin{matrix} r^s \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{s,k} \Phi_{\theta u} \begin{matrix} r^s \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} = 0$$

et pour une rotation infinitésimale

$$\sum_{s,k} \Phi_{u\theta} \begin{matrix} r^s \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} = \sum_{\substack{s,k \\ \gamma\delta}} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \Phi_{uu} \begin{matrix} r^s \\ jk \\ \alpha\gamma \end{matrix} (\overrightarrow{s+k})_\delta$$

et

$$\sum_{s,k} \Phi_{\theta\theta} \begin{matrix} r^s \\ jk \\ \alpha\beta \end{matrix} = \sum_{\substack{\gamma\delta \\ s,k}} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \Phi_{\theta u} \begin{matrix} r^s \\ jk \\ \alpha\gamma \end{matrix} (\overrightarrow{s+k})_\delta$$

où $\epsilon_{\beta\gamma\delta}$ est le pseudo-tenseur de Levi-Civita.

3) Matrice de Fourier:

Si l'on adopte la notation suivante pour la masse μ^j et les moments principaux d'inertie I^j de la molécule j :

$$\mu^j = \mu_\alpha^j \quad \text{et} \quad \mu_\alpha^{j+g} = I_\alpha^j = \mu^j (\rho_\alpha^j)^2 \quad (\text{où } \rho^j \text{ est le rayon de giration de la molécule } j).$$

Le Lagrangien du cristal s'écrit, à une constante près:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{r,j} [\mu_\alpha^j (\dot{v}_\alpha^r)^2 - \sum_{s,k,\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{rs} v_\alpha^r v_\beta^s]$$

et conduit à des équations du mouvement formellement identiques à celles obtenues pour les vibrations de cristaux atomiques:

$$\mu_\alpha^j \ddot{v}_\alpha^r + \sum_{s,k,\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{rs} v_\beta^s \quad (16)$$

La recherche de solutions harmoniques, suivant la méthode classique, conduit, pour obtenir des solutions du type

$$v_\alpha^r = \frac{v_\alpha^j}{\sqrt{\mu^j}} e^{i[\omega t - \vec{\sigma} \cdot (\overrightarrow{r+r'})]}$$

($\vec{\sigma}$ est le vecteur d'onde lié au vecteur de propagation \vec{S} par $\vec{\sigma} = 2\pi \vec{S}$ avec $|\vec{\sigma}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) à vérifier le système d'équations

$$\omega^2 v_\alpha^j - \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{jk} v_\beta^k = 0 \quad (1,7)$$

où $\gamma = (\gamma_{\alpha\beta}^{jk})$ avec $\gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \sum_s \frac{\Phi_{jk}^{rs}}{\sqrt{\mu_j^s \mu_\beta^k}} i\vec{\sigma} \cdot (\vec{r} - \vec{s} + \vec{j} - \vec{k})$

γ est une matrice (6 g x 6 g) qui est la matrice de Fourier.

En notation matricielle, les équations à résoudre sont données par :

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

où E est la matrice unité d'ordre 6 g.

Si l'on introduit la matrice $\gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \gamma_{\alpha\beta}^{jk} i\vec{\sigma} \cdot (\vec{k} - \vec{j})$, il faut alors trouver les solutions $\xi = (\xi_\alpha^j)$ qui vérifient les équations

$$(\gamma' - \omega^2 E) \xi = 0 \quad (1,8)$$

Ces vecteurs propres doivent vérifier la condition d'orthonormalisation:

$$\sum_{\alpha} \xi_\alpha^j(\vec{S}, r) \xi_\alpha^{*j}(\vec{S}, r) = \delta_{rr'}$$

B- DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN CRISTAL DE MOLECULES RIGIDES

L'intensité instantanée du rayonnement diffusé dans une direction déterminé

est donnée par :

$$I = |e \sum_m \sum_j \sum_c f_c^j e^{i 2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{c} + \vec{u}_c^m)}|^2$$

où \vec{u}_c^m représente le déplacement de l'atome c à l'instant t par rapport à sa position d'équilibre.

e l'amplitude de l'onde diffusée par un électron libre de Thomson

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

L'observation expérimentale donne une valeur moyenne de cette intensité

prise sur un temps très grand devant le temps d'interaction phonon-photon.

Il faut donc prendre la valeur moyenne au cours du temps de la seconde exponentielle. L'hypothèse ergodique permet d'effectuer au lieu de cette moyenne sur le temps, la moyenne sur un ensemble de système macroscopiquement identiques à un instant donné et qui ont donc même hamiltonien.

Il faut donc évaluer:

$$\langle I \rangle = e^2 \sum_{m,j,c} \sum_{p,k,d} f_c^j f_d^k e^{i 2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k})} \langle e^{i 2\pi \vec{X} \cdot (\vec{u}_c^m - \vec{u}_d^p)} \rangle$$

L'expression de l'élongation du mouvement de l'atome en fonction de celle du mouvement de la molécule et l'introduction des coordonnées normales Q conduisent à la relation:

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

(où \vec{c} repère l'atome dans la molécule j).

Cette expression peut prendre une forme plus compacte si l'on pose:

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

L'intensité moyenne diffusée est alors donnée par la relation:

$$\langle I \rangle = e^2 \sum_{mp} \sum_{jk} \sum_{cd} f_c^j e^{-B_c^j(\vec{X})} f_d^k e^{-B_d^k(\vec{X})} e^{i 2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k} + \vec{c} - \vec{d})}$$

$$= e \frac{2\pi^2 X^2}{N'\mu} \sum_{\vec{S},r} \left[\xi_c^j \xi_d^{*k} e^{-i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{m} - \vec{p}} + \xi_c^{*j} \xi_d^k e^{i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{m} - \vec{p}} \right] \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)} \quad (1,9)$$

$E(\vec{S}, r)$ représente l'énergie correspondant à la fréquence $\nu(\vec{S}, r)$:

$$E(\vec{S}, r) = h \nu(\vec{S}, r) \left[\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

$B_c^j(X)$ est le facteur de Debye-Waller qui a pour expression:

$$B_c^j(X) = \frac{2\pi^2 X^2}{N\mu} \sum_{\vec{S}, r} \left| \xi_c^j(\vec{S}, r) \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} \quad (1, 10)$$

La relation (1.9) peut se mettre sous forme d'un développement limité en fonction des puissances croissantes de l'argument de l'exponentielle, l'intensité se met alors sous la forme d'une somme de termes d'ordre croissant.

$$\langle I \rangle = \langle I_0 \rangle + \langle I_1 \rangle + \langle I_2 \rangle + \langle I_3 \rangle + \dots$$

Les termes successifs de ce développement ont pour expression:

$$\langle I_0 \rangle = \epsilon^2 \sum_{mp} \sum_{jk} \sum_{cd} f_c^j e^{-B_c^j(X)} f_d^k e^{-B_d^k(X)} e^{i2\pi X(\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k})}$$

L'intensité d'ordre 0 présente un maximum étroit pour $\vec{X} = \vec{M}$, condition qui correspond à celle de Bragg. Quand cette condition est réalisée, on a alors:

$$\langle I_0 \rangle = N^2 \epsilon^2 \left| \sum_j \sum_c f_c^j e^{-B_c^j(X)} e^{i2\pi \vec{M} \cdot \vec{j}} \right|^2 = N^2 \epsilon^2 |F(\vec{M})|^2$$

où $F(\vec{M})$ représente le facteur de diffusion. Si l'on fait une comparaison avec le cas des cristaux atomiques on voit que le facteur de structure f^j doit être remplacé par $f_c^j e^{-B_c^j(X)}$ pour tenir compte de l'agitation thermique.

L'intensité d'ordre 1 peut se mettre sous la forme:

$$\langle I_1 \rangle = \frac{4\pi^2 X^2}{\mu} N \epsilon^2 \sum_{jk} \sum_{cd} \sum_{\vec{S}, r} f_c^j e^{-B_c^j(X)} f_d^k e^{-B_d^k(X)} e^{i2\pi X(\vec{j} - \vec{k} + \vec{c} - \vec{d})}$$

$$\xi_c^j(\vec{S}, r) \xi_d^{*k}(\vec{S}, r) \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

Comme il y a Z électrons par maille et N' mailles, l'intensité diffusée par tous les électrons du cristal considérés comme libres serait $e^2 N' Z$.

Les rapports entre les intensités d'ordres successifs et cette intensité théorique sont les pouvoirs diffusants d'ordres successifs.

Les pouvoirs diffusants d'ordre 1, 2 et 3 ont donc pour expression:

$$P_1 = \frac{\langle I_1 \rangle}{e^2 N' Z} = \frac{\chi^2}{Z \mu} \sum_{\vec{S}, r} \left| \sum_{j_c} f_c^j e^{-B_c^j} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{j} + c} \xi_c^j(\vec{S}, r) \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v^2(\vec{S}, r)}$$

où les vecteurs \vec{S} satisfont la relation $\vec{M} + \vec{S} = \vec{X}$

$$P_2 = \frac{\chi^4}{2N' Z \mu^2} \sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \vec{S}', r'}} \left| \sum_{j_c} f_c^j e^{-B_c^j} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{j} + c} \xi_c^j(\vec{S}, r) \xi_c^j(\vec{S}', r') \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v^2(\vec{S}, r)} \frac{E(\vec{S}', r')}{v^2(\vec{S}', r')} \quad (1,11)$$

où les vecteurs \vec{S} et \vec{S}' satisfont $\vec{M} + \vec{S} + \vec{S}' = \vec{X}$

$$P_3 = \frac{\chi^6}{6N' Z \mu^3} \sum_{\substack{\vec{S}, \vec{S}', \vec{S}'' \\ r, r', r''}} \left| \sum_{j_c} f_c^j e^{-B_c^j} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{j} + c} \xi_c^j(\vec{S}, r) \xi_c^j(\vec{S}', r') \xi_c^j(\vec{S}'', r'') \right|^2 \frac{E}{v^2} \frac{E'}{v'^2} \frac{E''}{v''^2} \quad (1,12)$$

avec $\vec{M} + \vec{S} + \vec{S}' + \vec{S}'' = \vec{X}$

CHAPITRE II - INTRODUCTION D'UNE NOTATION TENSORIELLE

Dans une expérience de diffusion, on mesure généralement le pouvoir diffusant du cristal pour tous les points du réseau réciproque correspondant à une direction déterminée du vecteur de diffusion \vec{X} , le module de \vec{X} variant dans les limites imposées par l'appareillage.

Pour interpréter cette expérience il est nécessaire de calculer les pouvoirs diffusants d'ordre successif P_1, P_2, \dots

Nous introduirons une notation tensorielle de façon à présenter les expressions précédentes du facteur de Debye-Waller et de P_2 sous une forme qui met en évidence

- les termes dépendant de la structure du cristal
- ceux qui dépendent la dynamique du cristal.

Cette transformation conduit en effet à des expression plus directement exploitables dans un calcul par ordinateur en utilisant au mieux la puissance et la souplesse des notions de tableaux, de boucle et de sommation.

Il faut pour cela introduire les éléments suivants:

$\vec{\ell} \rightarrow (\ell_\alpha)$ matrice (3x1) représentant le vecteur unitaire de la direction étudiée

$\xi^j \rightarrow (\xi_\alpha^j)$ matrice (6 x 1) représentant un vecteur propre de la matrice de Fourier

$\Pi^j \rightarrow (1/\rho_\alpha^j \cdot \delta_{\alpha\beta})$ matrice (3 x 3) diagonale où ρ^j est le rayon de giration de la molécule j.

$A_c^j \rightarrow (\epsilon_{\alpha\beta\gamma} c_\gamma)$ Matrice (3 x 3) antisymétrique formée avec les composantes c_γ du vecteur \vec{c} positionnant l'atome c.

L'expression des quantités $\xi_c^j(\vec{S}, r)$ qui interviennent dans le chapitre précédent est, avec la notation tensorielle:

$$\xi_c^j = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^j}} [\vec{\ell} \xi^j + \vec{\ell} \cdot A_c^j \Pi^j \xi^{j+g}] = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^j}} [\vec{\ell} \xi^j + \vec{L} \cdot \xi^{j+g}]$$

- Expression du facteur de Debye- Waller (D.W)

Le module carré qui intervient dans (I,10) prend alors la forme suivante:

$$|\xi_c^j(\vec{S}, r)|^2 = \vec{\ell} (\xi^j \xi^{j*}) \ell + \vec{\ell} \cdot (\xi^j \xi^{j+g}) \vec{L} + \vec{L} \cdot (\xi^{j+g} \xi^{j*}) \ell + \vec{L} \cdot (\xi^{j+g} \xi^{j+g*}) \vec{L} \quad (II, 1)$$

Dans cette expression, les quantités entre parenthèses représentent le résultat obtenu en formant tous les produits possibles entre éléments d'une matrice (3 x 1) et d'une matrice (1 x 3). C'est donc un tenseur (3 x 3) dont les 9 éléments sont les produits précédents.

En explicitant les valeurs des déplacements moléculaires, u^j pour la translation et θ^j pour la libration, on peut mettre [1] cette expression sous la forme

$$B_c^j(X) \doteq 2 \pi^2 X \left[\tilde{\ell} T^j \ell + \tilde{\ell} TR^j L + \tilde{L} R^j L \right] \quad (11,2a)$$

où l'on introduit les tenseurs:

$$(11,2b) \left\{ \begin{array}{l} T_{\alpha\beta}^j = \sum_{\vec{S},r} \frac{1}{N'\mu^j} \xi_{\alpha}^j \xi_{\beta}^{j*} \frac{E}{\omega^2} (\vec{S},r) = \overline{(u_{\alpha}^j u_{\beta}^j)} \text{ Tenseur des amplitudes quadratiques moyennes de translation} \\ TR_{\alpha\beta}^j = \sum_{\vec{S},r} \frac{1}{N'\mu^j} \xi_{\alpha}^j \frac{\xi_{\beta}^{j+g*}}{\rho_{\beta}^j} \frac{E}{\omega^2} (\vec{S},r) = \overline{(2u_{\alpha}^j \theta_{\beta}^j)} \text{ Tenseur des amplitudes quadratiques de translation-rotation} \\ R_{\alpha\beta}^j = \sum_{\vec{S},r} \frac{1}{N'\mu^j} \frac{\xi_{\alpha}^{j+g}}{\rho_{\alpha}^j} \frac{\xi_{\beta}^{j+g*}}{\rho_{\beta}^j} \frac{E}{\omega^2} (\vec{S},r) = \overline{(\theta_{\alpha}^j \theta_{\beta}^j)} \text{ Tenseur des amplitudes quadratiques de rotation} \end{array} \right.$$

• Expression de P_2 :

Dans la relation (1, 12) interviennent des vecteurs propres de la matrice de Fourier relatifs à deux vecteurs de propagation \vec{S} et \vec{S}' , la quantité à transformer est dans ce cas du type

$$\left| \begin{array}{cc} \xi_c^j & \xi_c'^j \\ \xi_c^j & \xi_c'^j \end{array} \right|^2$$

avec la notation précédente nous avons donc:

$$\xi_c^j \xi_c'^j = \frac{\mu}{\mu^j} \left[\tilde{\ell} \xi_c^j \tilde{\ell} \xi_c'^j + \tilde{\ell} \xi_c^j \tilde{\ell} A_c^j \Pi_c^j \xi_c'^{j+g} + \tilde{\ell} A_c^j \Pi_c^j \xi_c'^{j+g} \tilde{\ell} \xi_c^j + \tilde{\ell} A_c^j \Pi_c^j \xi_c'^{j+g} \tilde{\ell} A_c^j \Pi_c^j \xi_c'^{j+g} \right]$$

Pour simplifier l'expression (1, 12), il est judicieux d'introduire les quantités suivantes:

$$\begin{aligned} F_c^j &= \sum_c f_c^j e^{-B_c^j} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \\ \tilde{F}_R^j &= \sum_c \tilde{\ell} A_c^j \Pi_c^j f_c^j e^{-B_c^j} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \\ G_R &= \sum_c \left(\tilde{\ell} A_c^j \Pi_c^j \right) \left(\tilde{\ell} A_c^j \Pi_c^j \right) f_c^j e^{-B_c^j} e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{c}} \end{aligned}$$

$$P_2 = \frac{X^4 |F|^2}{2N'Z\mu^2} \sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \vec{S}', r'}} | \tilde{\xi}(\vec{S}, r) a_{\xi'}(\vec{S}', r') |^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\nu^2(\vec{S}, r)} \frac{E(\vec{S}', r')}{\nu^2(\vec{S}', r')} \quad (11, 4)$$

Calculer P_2 nécessite de mettre cette sommation sous une forme aussi intéressante que possible pour le calcul automatique.

L'expression formelle est ici développée dans le cadre de la notation tensorielle. C'est au chapitre VI que sont données les raisons de cette mise en forme particulière liées essentiellement à la symétrie du problème et à la technique du calcul automatique.

La suite du raisonnement étant facilitée par la présence explicite des indices de sommation, ceux-ci figurent dans toutes les expressions où leur présence facilite la compréhension.

Le problème consiste donc à mettre sous la forme permettant l'utilisation maximale de la puissance de la méthode de calcul utilisée, l'expression:

$$\sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \vec{S}', r'}} \left(\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} \xi'_{\beta} \right) \left(\sum_{\gamma} \xi^*_{\gamma} \sum_{\delta} a^*_{\gamma\delta} \xi'^*_{\delta} \right) \frac{E}{\nu^2} \frac{E'}{\nu'^2}$$

Les divers indices étant indépendants, cette expression s'écrit:

$$= \sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \vec{S}', r'}} \left[\sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\delta} \left(\sum_r \xi_{\alpha} \xi'_{\gamma} \frac{E}{\nu^2} \right) a_{\alpha\beta} a^*_{\gamma\delta} \left(\sum_{r'} \xi'_{\beta} \xi'^*_{\delta} \frac{E'}{\nu'^2} \right) \right]$$

$$= \sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \alpha\gamma\beta\delta}} \tilde{\varphi}_{\alpha\gamma}(\vec{S}) \cdot A_{\alpha\beta\gamma\delta} \cdot \varphi'_{\beta\delta}(\vec{S}') \quad \text{en introduisant les tenseurs } \varphi, \varphi' (1 \times 36) \text{ et } A (36 \times 36)$$

La sommation extérieure porte sur tous les couples (\vec{S}, \vec{S}') , en nombre N' , il est alors équivalent de former

$$\sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \vec{S}', r'}} \tilde{\varphi}_{\alpha\gamma}(\vec{S}) \varphi'_{\beta\delta}(\vec{S}') = \sum_{\alpha\gamma\beta\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta} \Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}$$

puisque là encore les variables sont indépendantes.

Φ est un tenseur (36×36) .

Dans cette expression A ne dépend que de la structure du cristal et changera avec \vec{X} , Φ possède la périodicité du réseau réciproque.

Avec cette dernière notation, l'expression de P_2 devient:

$$P_2 = \frac{X^4 F^2}{2N'Z\mu^2} \sum_{\alpha\gamma\beta\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta} \Phi_{\alpha\gamma\beta\delta} \quad (11, 5)$$

avec $A_{\alpha\beta\gamma\delta} = a_{\alpha\beta} a_{\gamma\delta}^*$ (II, 6)

et $\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta} = \sum_{\vec{r}} \left(\sum_{\vec{S}} \xi_{\alpha} \xi_{\gamma}^* \frac{E}{v^2} \right)_{\vec{S}} \cdot \left(\sum_{\vec{r}'} \xi'_{\beta} \xi'_{\delta}^* \frac{E'}{v'^2} \right)_{\vec{S}'}$ (II, 7)

$= \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \tilde{\varphi}_{\alpha\gamma}(\vec{S}) \varphi'_{\beta\delta}(\vec{S}')$ (II, 8)

Il reste (*) donc 14 coefficients de couplage dont 12 indépendants à cause des relations d'invariance:

$$\begin{array}{l} \text{ch. I - A - 2} \quad \rightarrow \quad A_0 + 8A_1 + 2A_2 + 4B_2 = 0 \\ \quad \quad \quad \rightarrow \quad \alpha_0 + 8\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\beta_2 = 4(b_1 + b'_1 + b_2) c \end{array}$$

(*) Les expressions des tenseurs correspondant aux autres molécules premières voisines (7) ou secondes voisines (5) sont données en annexe de [1].

CHAPITRE III : EXPRESSION DES INTERACTIONS MOLECULAIRES PAR UN MODELE APPROCHE

1) Choix d'un modèle

Avec les hypothèses du ch.I la résolution du système d'équations aux valeurs propres de la matrice de Fourier (I, 8) impose de connaître 12 coefficients de couplage indépendants ainsi que le montre le tableau (III, 1).

L'expression des relations entre ces coefficients et les données expérimentales que sont les 3 constantes élastiques et la pulsation principale de libration ne fournit, en accord avec la théorie élastique des cristaux à molécules rigides, que 3 relations indépendantes.

La nécessité d'introduire des hypothèses simplificatrices apparaît donc, la solution n'étant évidemment pas unique.

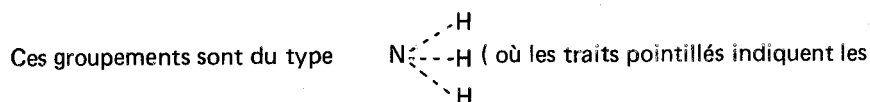
COCHRAN et PAWLEY [13] ont par exemple proposé pour HMT dont le groupe d'espace est $I\bar{4}3m$, un modèle basé sur:

- l'existence dans le cristal d'un centre de symétrie entraînant $b_1 = b'_1$
 $a_2 = 0$
- des forces interatomiques centrales
- l'existence d'une relation simple entre les coefficients de couplage rotation-translation et rotation-rotation.

Outre que le centre de symétrie n'existe pas dans la réalité, la « simplicité » de la dernière relation n'apparaît comme évidente et ces hypothèses semblent physiquement mal justifiées.

Les hypothèses faites ici consistent à :

- chercher à évaluer un potentiel d'interaction tenant compte des forces centrales interatomiques.
- mettre l'accent sur le rôle des atomes proches voisins de molécules proches voisines en ne tenant compte, dans le bilan des interactions entre atomes non liés chimiquement, que des interactions qui prennent naissance entre atomes de groupements en regard dans deux molécules voisines.



interactions de Van der Waals) pour les molécules en position premières voisines (fig. III a) et $-CH_2$ pour les secondes voisines (fig. III - b).

Ces interactions sont donc des types N H , C..... H, C..... C.

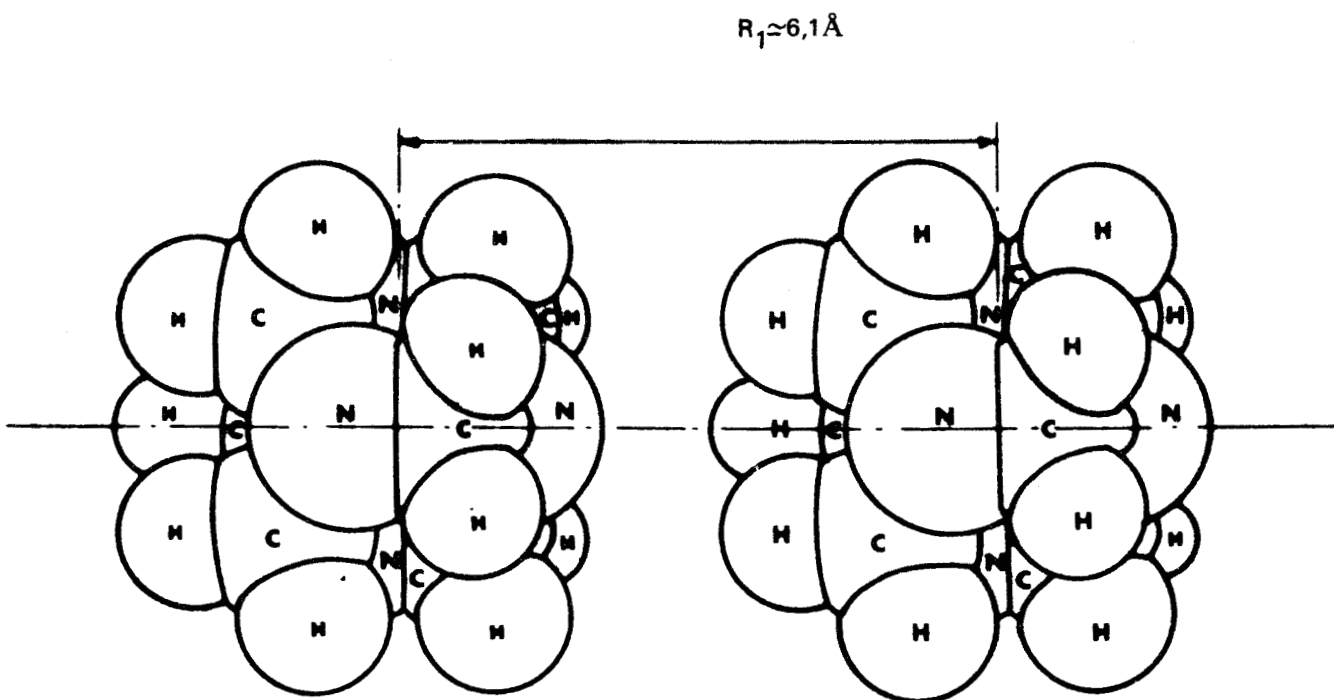


Fig. III - a : Molécules d'HMT en position 1^{ères} voisines

Le potentiel choisi (potentiel de Buckingham) est proposé par K.ITAIGORODSKII [3] qui en étudie la validité essentiellement sur des dérivés aromatiques cristallisés; l'énergie d'interaction entre deux atomes i et j non liés chimiquement correspond à :

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

la fonction ψ dépend évidemment du module de r.

Les seules interactions qui entrent en jeu sont dans ce cas:

- pour les molécules premières voisines

– 3 interactions $\psi_{NH} = - \frac{A_{NH}}{r^6} + B_{NH} e^{-\alpha_{NH} r}$

r mesure la distance entre l'atome d'azote d'une molécule et l'un des trois atomes d'hydrogène qui lui font face dans l'autre molécule (les molécules sont supposées au repos) (fig. III - a)

– un potentiel « global » rendant compte des interactions entre tous les autres atomes.

$$U_1 (R_1) = - \frac{\epsilon}{R_1^6} + \mu_1 e^{-\alpha R_1}$$

où R_1 mesure la distance des centres de gravité des deux molécules concernées.

- pour les secondes voisines (ce sont alors deux radicaux CH_2 qui se font face). (fig. III - b)
 - une interaction C... C
 - quatre interactions C..... H

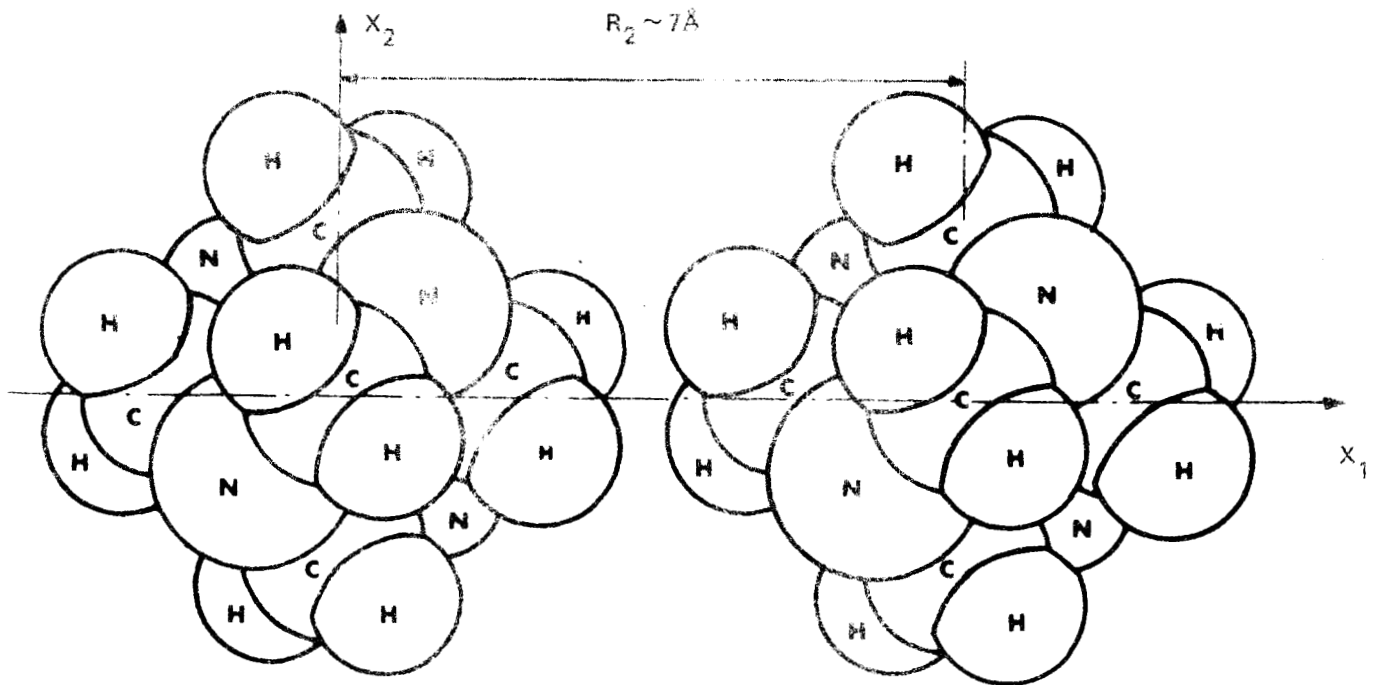


Fig. III - b : Molécules d'HMT en position 2^{èmes} voisines

C'est le même type de potentiel qui est utilisé avec les données numériques de KITAIGORODSKII [3].

— un potentiel « global » jouant le même rôle que précédemment

$$U_2 (R_2) = - \frac{\epsilon}{R_2^6} + \mu_2 e^{-\alpha R_2}$$

2°) Expressions littérales des coefficients de couplage.

Le détail du calcul permettant d'obtenir l'expression de la contribution des potentiels inter-

atomiques aux différents coefficients de couplage est explicité en [1] où l'on obtient les expressions suivantes :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} \frac{p q}{\alpha \beta} = -2 \sum_{a b} S_{a b} \frac{p q}{\alpha \beta} \quad \Phi_{u\theta} \frac{p q}{\alpha \beta} = -2 \sum_{\substack{a b \\ \gamma}} S_{a b} \frac{p q}{\alpha \gamma} A_{\gamma \beta}^c$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} \frac{p q}{\alpha \beta} = 2 \sum_{a b \gamma} A_{a \gamma}^p S_{a b} \frac{p q}{\gamma \beta} \quad \Phi_{\theta\theta} \frac{p q}{\alpha \beta} = 2 \sum_{\substack{a b \\ \gamma \delta}} A_{a \gamma}^p S_{a b} \frac{p q}{\gamma \delta} A_{\delta \beta}^q$$

Dans ces expressions, p et q repèrent les molécules, a et b les atomes par rapport au centre de gravité de la molécule considérée dans sa position d'équilibre.

En outre $A_{\alpha\beta}^q = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} b_{\gamma}$ et $S_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta}^{p q} = \psi'_{\delta} \frac{p q}{\alpha\beta} + 2 \psi''_{\alpha} r_{\beta}$

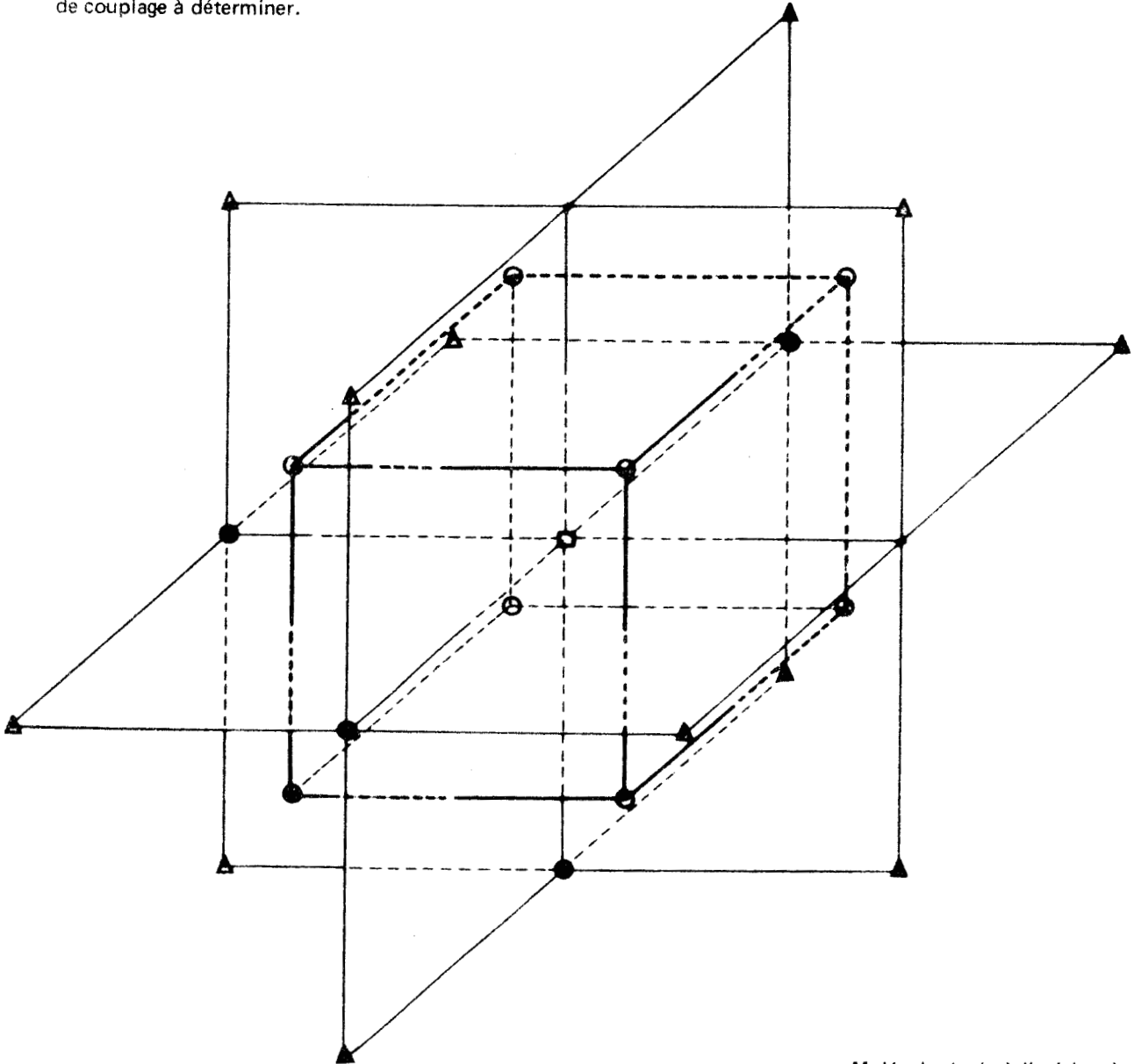
On mesure la distance interatomique dans la molécule au repos. Les coefficients de couplage translation-translation sont les seuls où intervient le potentiel « global ».

La contribution correspondante prend alors la forme

$$\phi_{uu}^{pq} = -2 \sum_{ab} S_{ab}^{pq} - \frac{U'_{pq}}{r_{pq}} \delta_{\alpha\beta} + \left(\frac{U'_{pq}}{r_{pq}} - U''_{pq} \right) \frac{(x_{\alpha}^q - x_{\alpha}^p)(x_{\beta}^q - x_{\beta}^p)}{(r_{pq})^2}$$

Dans les expressions précédentes, ψ' et ψ'' sont les dérivées partielles prises par rapport à la variable ρ (carré de la distance interatomique), U' et U'' celles prises par rapport à la distance intermoléculaire.

L'application de ces expressions au cas de HMT permet d'obtenir les expressions littérales des 12 coefficients de couplage à déterminer.



Fig(II-c): Positions relatives des différents types de voisins dans HMT

- ★ Molécule située à l'origine du système de coordonnées
- Molécule en position 1^{ère} voisine(8)
- Molécule en position 2^{nde} voisine(6)
- △ Molécule en position 3^{ème} voisine(12)

Les différents atomes concernés sont donnés ci-après par leurs coordonnées.

• Mblécules premières voisines (repérées par les indices 0 et 1) (fig III a et c)

$$H^1_1 \begin{cases} c/2 - z \\ c/2 - x \\ c/2 - x \end{cases}$$

$$N_0 \begin{cases} v \\ v \\ v \end{cases}$$

$$H^2_1 \begin{cases} c/2 - x \\ c/2 - z \\ c/2 - x \end{cases}$$

$$H^3_1 \begin{cases} c/2 - x \\ c/2 - x \\ c/2 - z \end{cases}$$

$$A_1 = -6 \psi'_{NH} - 4 \left[\left(\frac{c}{2} - z - v \right)^2 + 2 \left(\frac{c}{2} - x - v \right)^2 \right] \psi''_{NH} - \frac{1}{3} \left(\frac{2U'_1}{R_1} + U''_1 \right)$$

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

$$b_1 = 2(2x+z) \psi'_{NH} + 4(z-x)^2 \left(\frac{c}{2} - v \right) \psi''_{NH}$$

$$b'_1 = 6v \psi'_{NH} + 4v(x-z)^2 \psi''_{NH}$$

$$\alpha_1 = 2v \left[2(2x+z) \psi'_{NH} + 4(z-x)^2 \left(\frac{c}{2} - v \right) \psi''_{NH} \right] = 2v b_1$$

$$\beta_1 = -v \left[2(2x+z) \psi'_{NH} + 4(z-x)^2 \left(\frac{c}{2} - v \right) \psi''_{NH} \right] = -\frac{\alpha_1}{2}$$

avec $R_1 = \frac{c\sqrt{3}}{2}$, c étant le paramètre de la maille d'HMT

• Molécules secondes voisines (indice 0 et 2) (fig. III b et c)

$$C_0 \begin{cases} u \\ 0 \\ 0 \end{cases}$$

$$C_2 \begin{cases} c-u \\ 0 \\ 0 \end{cases}$$

$$H_0^1 \begin{cases} z \\ x \\ -x \end{cases}$$

$$H_2^1 \begin{cases} c-z \\ x \\ x \end{cases}$$

$$H_0^2 \begin{cases} z \\ -x \\ x \end{cases}$$

$$H_2^2 \begin{cases} c-z \\ -x \\ -x \end{cases}$$

$$A_2 = -2 \psi'_{cc} - 4(c-2u)^2 \psi''_{cc} - 8\psi'_{CH} - 16(c-z-u)^2 \psi''_{CH} - U''_2$$

$$B_2 = -2 \psi'_{cc} - 8\psi'_{CH} - 16x^2 \psi''_{CH} - \frac{U'_2}{R^2}$$

$$a_2 = -8x^2(c-2u) \psi''_{CH}$$

$$b_2 = 2u \psi'_{cc} + 4(z+u) \psi'_{CH} + 8x^2 \psi''_{CH} \quad (\text{III, 2})$$

$$\alpha_2 = 0$$

$$\beta_2 = 2u^2 \psi'_{cc} + 8uz \psi'_{CH} + 16ux^2(c-u) \psi''_{CH}$$

$$\text{avec } R_2 = c$$

3) Données numériques utilisées

La résolution du système d'équations conduisant aux coefficients de couplage est abordée au paragraphe 4, les diverses données qui y sont utilisées étant:

- les coordonnées atomiques fournies par BECKA et CRUICKSHANK [4]

T	34° K	293° K
c	6,905 Å	7,020 Å
u	1,6787 Å	1,669 Å
v	0,8746 Å	0,863 Å
x	0,6276 Å	0,622 Å
z	2,3130 Å	2,300 Å

- les constantes élastiques déterminées par HAUSSÜHL [5]

$$C_{11} = 1,643 \cdot 10^{11} \text{ ergs/cm}^3$$

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

- la pulsation principale de libration $\omega''_0 \simeq 11,9 \cdot 10^{12} \text{ rd.s}^{-1}$

La valeur longtemps admise pour cette pulsation était $\omega'_0 \simeq 7,55 \cdot 10^{12} \text{ rd.s}^{-1}$, obtenue par des mesures en infra-rouge et par effet Raman [6], [7].

Une confirmation de ces mesures avait été donnée par BECKA [8] après une série de mesures en diffusion inélastique de neutrons sur la poudre d'HMT (voir à ce propos le paragraphe V- 3).

Dans une étude récente de diffusion neutronique sur de l'HMT perdeutérée, POWELL [9] obtient pour la fréquence principale de libration 77 cm^{-1} . En tenant compte de la différence des moments d'inertie des deux molécules, la valeur correspondante serait pour HMT $\nu''_0 \simeq 63 \text{ cm}^{-1}$ soit $\omega''_0 \simeq 11,9 \cdot 10^{12} \text{ rd.s}^{-1}$.

Les résultats que l'adoption de cette détermination ont permis d'obtenir en sont une bonne confirmation.

- les coefficients des potentiels interatomiques

coefficient potentiel	A (k.cal.mole ⁻¹ Å ⁺⁶)	B (k.cal.mole ⁻¹)	α	Origine
C.....C	358	4,2.10 ⁴	3,58	} KITAIGORODSKII [3]
C.....H	154	4,2.10 ⁴	4,12	
N.....H	164		4,74	PAWLEY [10]

En outre, la détermination du potentiel « global » est faite avec l'hypothèse $\alpha_{\text{global}} \sim 4$.

- l'énergie du réseau au zéro absolu $\Phi_0 = - 19,374 \text{ kcal.mole}^{-1}$

La méthode de calcul exposée ci-dessous et permettant d'obtenir cette valeur de Φ_0 , est inspirée d'un article de KITAIGORODSKII [11].

Si l'on adopte la notation suivante:

φ_T^M : énergie propre à une molécule à la température T dans la phase vapeur.

φ_T^M : " " " dans le cristal

Φ_T : énergie de liaison intermoléculaire à T° K

E_T^M : énergie de vibration interne pour la molécule libre

E_T^M : " " " " dans le cristal

U : énergie interne

L_s : chaleur latente de sublimation à T° K

La vapeur d'HMT étant considérée comme un gaz quasi parfait (comme RT « L_s à la température atteinte, l'erreur ainsi commise est négligeable devant L_s) et en raisonnant sur une molécule-gamme, la sublimation d'une mole d' HMT dans les conditions (T, p) correspond à une variation d'énergie interne

$$\Delta U = U_T^V - U_T^C = L_s - p(V - v) \approx L_s - RT$$

avec
$$U_T^V = N\varphi_T^M + E_T^M + 3RT$$

3 RT représente l'énergie liée aux mouvements de translation et de rotation de la molécule dans la phase vapeur (il y a 6 degrés de liberté).

et
$$U_T^C = \Phi_T + E_T^C + E_T^M + N\varphi_T^M$$

où E_T^C est l'énergie d'agitation thermique à T° K.

Les forces de liaison intramoléculaires étant beaucoup plus intenses que les forces de Van der Waals, on peut écrire que:

$$E_T^M \gg E_T^C \quad \text{et} \quad \varphi_T^M \gg \varphi_T^C$$

ce qui donne pour la variation d'énergie interne:

$$\Delta U = L_s - RT = - \Phi_T - E_T^C + 3 RT$$

L'expérience donne la variation d'enthalpie du cristal entre 0 et T°K

$$\Delta H_{0 \rightarrow T} = U_T + (pV)_T - U_0 - (pV)_0$$

où p est la tension de vapeur du cristal (cette pression reste faible entre 0 et T°K aussi peut-on considérer comme négligeable la variation de pV).

Cette approximation permet donc d'écrire que:

$$\Delta H_{0 \rightarrow T} \approx \Delta U_{0 \rightarrow T} \approx \Delta Q_{0 \rightarrow T}$$

Or cette variation d'enthalpie correspond à la relation:

$$\Delta H_{0 \rightarrow T} = \Phi_T - \Phi_0 + E_T^C - E_0^C + E_T^M - E_0^M + N(\varphi_T^M - \varphi_0^M) \quad (III, 3)$$

Comme les vibrations qui interviennent ont des fréquences très élevées on a :

$$E_0^M = 0$$

Dans l'hypothèse des vibrations harmoniques, la variation du potentiel φ^M figurant dans (III, 3) est nulle. L'amplitude des vibrations intramoléculaires étant faible devant celle des vibrations moléculaires, l'hypothèse harmonique est certainement valable pour ces vibrations internes ce qui conduit à $\varphi_T^M - \varphi_0^M = 0$. L'énergie thermique E_0^C s'obtient à partir de la température de Debye θ_D en exprimant qu'à 0°K seules sont excitées les vibrations acoustiques:

$$E_0^C = \frac{9}{8} N k \theta_D = \frac{9}{8} R \theta_D$$

L'hypothèse $\Delta H_{0 \rightarrow T} \approx \Delta Q_{0 \rightarrow T}$ permet, à partir des calculs d'entropie pour HMT faits par BECKA et CRUICKSHANK [12] et par COCHRAN et PAWLEY [13], de calculer

$$\Delta E_{0 \rightarrow T}^M = \int_0^T T dS_M$$

Cette intégration donne, pour T = 298,15°K, $\Delta E_{0 \rightarrow T}^M \approx 2,10$ kcal.

On peut écrire :

$$\Phi_T + E_T^C - 3RT = -L_s + RT = \Delta H_{0 \rightarrow T} + \Phi_0 + E_0^C - \Delta E_{0 \rightarrow T}^M - 3RT$$

soit
$$\Phi_0 = -L_s + 4RT - \Delta H_{0 \rightarrow T} - \frac{9}{8} R \theta_D + \Delta E_{0 \rightarrow T}^M$$

BECKA [12] propose pour θ_D à 5°K la valeur $\theta_D = 132^\circ$ K

WESTRUM [14] mesure une variation d'enthalpie $\Delta H_{0 \rightarrow T} = 5,452$ kcal.

G.W.SMITH [15] calcule, à partir de mesures en résonance magnétique nucléaire sur des protons dans HMT et de mesures de tension de vapeur d'HMT par STRANSKI [16], une chaleur latente de sublimation $L_s \approx 18,1$ kcal.

La constante des gaz parfaits vaut $R = 1,989 \cdot 10^{-3}$ kcal/degé ce qui donne pour l'énergie du réseau au zéro absolu la valeur indiquée précédemment:

$$\Phi_0 \sim -19,374 \text{ kcal/mole}$$

4) Système d'équations - Solutions obtenues:

L'adoption des valeurs numériques indiquées au paragraphe précédent laissent inconnus quatre coefficients que l'on détermine en imposant à leurs valeurs expérimentales de vérifier les expressions qui les relient aux constantes élastiques et à la pulsation ω''_0 , à α global de valoir environ 4.

$$\frac{1}{4c} \omega_0^2 = b_1 + b'_1 + b_2 \sim 3213 \text{ cal.} \overset{\circ}{\text{A}}^{-1} \quad \text{où } b_2 \text{ se calcule d'après (III,2) et}$$

donne $262 \text{ cal.} \overset{\circ}{\text{A}}^{-1}$

$$\text{donc : } b_1 + b'_1 = -262 + 3213 = 2951 = -4,2139 \cdot 10^{-3} A_{\text{NH}} + (1,1876 \alpha' - 1,7143) \alpha' B_{\text{NH}} e^{-\alpha' r_{\text{NH}}}$$

$$\text{soit } \frac{\alpha' B_{\text{NH}} e^{-\alpha' r_{\text{NH}}}}{\text{NH}} = \frac{2951 + 4,2139 \cdot 10^{-3} A_{\text{NH}}}{1,1876 \alpha' - 1,7143} \quad (\text{ III,4})$$

$$-\frac{c}{2} c_{12} = B_1 \simeq -2190 \text{ cal.} \overset{\circ}{\text{A}}^{-2}$$

$$\text{donne } -2190 = 6,6225 \cdot 10^{-3} A_{\text{NH}} - (0,2294 + 0,6616 \alpha') \alpha' B_{\text{NH}} e^{-\alpha' r_{\text{NH}}} + 8,5739 \cdot 10^{-6} \epsilon$$

$$-(0,0548 + \frac{\alpha}{3}) \alpha \mu_1 e^{-\alpha R_1} \quad (\text{ III, 5})$$

$$-\frac{c}{2} c_{11} = A_1 + A_2 \simeq -8309 \text{ cal.} \overset{\circ}{\text{A}}^{-2} \quad (\text{ où } A_1 = -2249 \text{ gs}^{-2} \text{ et } A_2 = -3518 \text{ gs}^{-2},$$

valeurs choisies à partir des résultats expérimentaux de [1]) donne :

$$-8309 = 6,2558 \cdot 10^{-3} A_{\text{NH}} + (0,6933 - \alpha) \alpha' B_{\text{NH}} e^{-\alpha' r_{\text{NH}}} + 5,3587 \cdot 10^{-6} \epsilon$$

$$+ (0,1097 - \frac{\alpha}{3}) \alpha \mu_1 e^{-\alpha R_1} - 2149 - \alpha^2 \mu_2 e^{-\alpha c} \quad (\text{ III, 6})$$

Le report dans ces équations des données numériques conduit, pour les coefficients indéterminés, aux solutions suivantes:

$$\epsilon \sim 1,66 \cdot 10^8 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ \AA}^+ 6$$

$$\mu_1 \sim 3,15 \cdot 10^{13} \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$B_{NH} \sim 1,686 \cdot 10^8 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\mu_2 \sim 9,11 \cdot 10^{14} \text{ cal. mole}^{-1}$$

5) Coefficients de couplage

Ces quantités permettent de déterminer les coefficients de couplage inconnus qui ont pour valeurs (en utilisant comme unités la calorie et l'angström, les unités CGS ou en incluant dans ces coefficients la masse moléculaire et le moment d'inertie suivant la ligne):

unités	A_1	B_1	b_1	b'_1	α_1	β_1
cal, \AA	-3240	-2190	2353	599	4061	-2031
CGS	$-2,249 \cdot 10^3$	$-1,520 \cdot 10^3$	$16,33 \cdot 10^{-6}$	$4,16 \cdot 10^6$	$2,82 \cdot 10^{13}$	$-1,41 \cdot 10^{13}$
avec μ et I	-0,24475	-0,165542	0,12881	0,03281	0,16122	-0,080161

unités	A_2	B_2	a_2	b_2	α_2	β_2
cal, \AA	-5069	-109	-249	262	0	803
CGS	$-3,518 \cdot 10^{-3}$	$-0,0756 \cdot 10^{-3}$	$-1,73 \cdot 10^{-6}$	$1,8210^6$	0	$0,56 \cdot 10^{13}$
avec μ et I	-0,38285	-0,008227	0,013646	0,014356	0	0,032016

Les valeurs qui figurent sur la dernière ligne de ce tableau sont celles qui sont utilisées dans le programme de calcul du pouvoir diffusant d'ordre 2.

6) Relations de contrôle:

Une mise à l'épreuve valable des potentiels qui ont été déterminés consiste à voir dans quelle mesure ils permettent de rendre compte des relations théoriques issues de la condition d'invariance de l'énergie ou de la dynamique du cristal d'HMT.

Ces relations sont celles qui expriment, en fonction des coefficients des différents potentiels introduits précédemment, l'énergie du cristal au zéro absolu Φ_0 , la condition de stabilité du cristal à cette même température, $\frac{\partial \Phi_0}{\partial c} = 0$, la relation qui existe, dans le cas particulier d'un vecteur de propagation parallèle à un axe 4, entre le coefficient α_1 , le moment d'inertie I ou la masse μ de la molécule et les carrés des pulsations et qui permet donc, quand les pulsations sont connues, une détermination expérimentale de α_1 et A_1 :

$$\omega_{\text{acoustique}}^2 = \frac{16}{\mu} A_1 \text{ soit } (A_1) \text{ mole} \approx 3240 \text{ cal. \AA}^{-2}$$

$$\omega_{\text{optique}}^2 = \omega_0^2 - \frac{16}{I} \alpha_1$$

Cette relation, où tout est connu, conduit en effet à la valeur

$$(\alpha_1)_{\text{molécule}} \sim 2,95 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$$

soit $(\alpha_1)_{\text{mole}} \sim 4252 \text{ cal.}$

La différence relative entre cette valeur et la valeur proposée est inférieure à 5%.

Dans l'établissement de la relation donnant Φ_o , on tient compte, pour le terme répulsif, des 2 premières voisines d'une molécule donnée et pour le terme attractif d'un très grand nombre de voisines (en fait 13) pour exprimer la part d'énergie qui ressortit au potentiel « global ». On obtient:

$$\Phi_o = \frac{1}{2} \left\{ 8 \times 3 \psi_{\text{NH}}^o + 6 \psi_{\text{cc}}^o + 6 \times 4 \psi_{\text{CH}}^o + 8 \mu_1 e^{-\alpha R_1^o} + 6 \mu_2 e^{-\alpha R_2^o} \right. \\ \left. - \frac{8\epsilon}{(R_1^o)^6} - \frac{6\epsilon}{(R_2^o)^6} - \frac{12\epsilon}{(R_3^o)^6} - \dots \right\}$$

soit $\Phi_o = \frac{-12A_{\text{NH}}}{(r_{\text{NH}}^o)^6} + 12 B_{\text{NH}} e^{-\alpha' r_{\text{NH}}^o} + 4 \mu_1 e^{-\frac{\alpha c_o \sqrt{3}}{2}} + 3 \mu_2 e^{-\alpha c_o}$

$$- \frac{14,1763}{C_o^6} + 3 \psi_{\text{cc}}^o + 12 \psi_{\text{CH}}^o \quad (\text{III, 7})$$

La condition de stabilité se déduit de (III, 7) par dérivation:

$$\frac{\partial \Phi_o}{\partial c_o} = 43,16 \cdot 10^{-3} A_{\text{NH}} - 9,02 \cdot \alpha B_{\text{NH}} e^{-\alpha' r_{\text{NH}}^o} - 13,856 \mu_1 e^{-\alpha R_1^o} - 12 \mu_2 e^{-\alpha c_o}$$

$$+ 113,65 \cdot 10^{-6} \epsilon - 3159 \quad (\text{III, 8})$$

Le tableau (III,9) regroupe les résultats obtenus à ces divers contrôles pour un échantillonnage possible de valeurs des paramètres caractéristiques des potentiels d'interaction.

A_{NH}	α'	α	B_{NH}	ϵ	μ_1	μ_2	Φ_o	$\frac{\partial \Phi_o}{\partial c_o}$	α_1
105	4	4,2	$2,12 \cdot 10^4$	$219 \cdot 10^6$	$4,89 \cdot 10^{10}$	$104,6 \cdot 10^{10}$	-24,633	1803	2987
164	4,74	4	$168,6 \cdot 10^3$	$185 \cdot 10^6$	$1,135 \cdot 10^{10}$	$23,56 \cdot 10^{10}$	-22,612	1257	
"	"	4,2	"	$166 \cdot 10^6$	$3,15 \cdot 10^{10}$	$91,1 \cdot 10^{10}$	-20,444	-201	4061
"	"	4,3	"	$164 \cdot 10^6$	$5,47 \cdot 10^{10}$	$174 \cdot 10^{10}$	-20,283	-244	4061
170	"	4,2	$169,5 \cdot 10^3$	$164 \cdot 10^6$	$3,15 \cdot 10^{10}$	$90,5 \cdot 10^{10}$	-20,305	-265	

Tableau (III, 9)

L'examen de ce tableau montre qu'en adoptant les paramètres figurant sur la troisième ligne, les relations de contrôle sont globalement les mieux vérifiées, respectivement à 5%, 0,6% et 5% près.

CHAPITRE IV: APPLICATION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE

Une fois les coefficients de couplage déterminés, il est possible de résoudre l'équation matricielle aux valeurs propres (1, 8).

La connaissance des valeurs propres ω^2 permet de tracer les courbes de dispersion de fréquences. L'étude de la contribution des composantes de translation et de libration au module des vecteurs propres permet de préciser le caractère dominant de la branche considérée.

1) Courbes de dispersion de fréquences:

L'étude de ces courbes a été faite avec des vecteurs de propagation \vec{X} suivant 3 directions caractéristiques dans l'espace réciproque et la zone de Brillouin (figure V-a)

- l'axe 3 avec des vecteurs \vec{X} tels que
 $\vec{X} (\frac{k}{c}, \frac{k}{c}, \frac{k}{c}) \quad 0 \leq k < 1$
 Le rayon de la première zone de Brillouin dans cette direction étant $\frac{0,5\sqrt{3}}{c}$ on a donc étudié la dispersion de fréquences suivant l'axe 3 dans la zone de Brillouin centrée à l'origine puis le long d'une arête de la zone centrée au point (101). (fig. IV-b).

- l'axe 4 avec des vecteurs \vec{X} tels que
 $|\vec{X}| = \frac{h}{c} \quad 0 \leq h \leq 1$
 puisque le rayon de la première zone de Brillouin vaut $\frac{1}{c}$ dans cette direction.
- une perpendiculaire à une face de la zone passant par le centre avec
 $\vec{X} (\frac{\ell}{c}, 0, \frac{\ell}{c}) \quad 0 \leq \ell \leq 0,5$
 puisque le rayon de la première zone vaut $\frac{0,5\sqrt{2}}{c}$ dans cette direction.

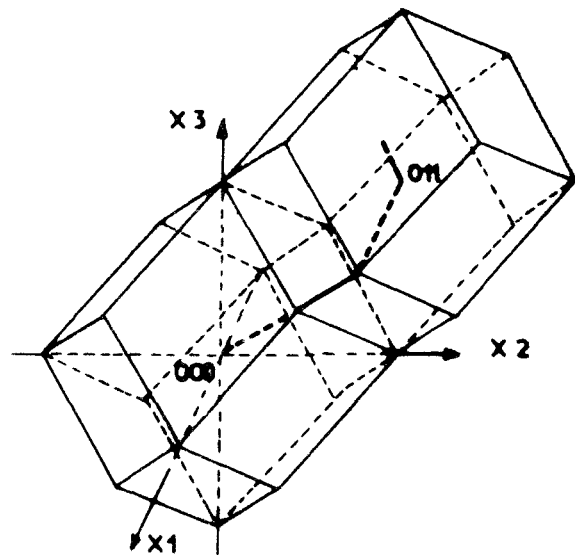


Fig.IV.b : « Parcours » dans l'espace réciproque

Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure (IV-c) et comparés aux déterminations expérimentales. Ces courbes montrent l'existence de modes couplés.

Le nombre indiqué au-dessus des courbes précise en pourcentage, le caractère translation de la vibration au point où est située cette indication.

Le nombre 0 correspond donc à une vibration du type libration pure, 100 à une translation pure.

Le programme utilisé pour faire ces calculs ne présente aucune particularité par rapport à d'autres utilisés dans la suite (voir chapitre V et VI), il n'a donc pas été explicité.

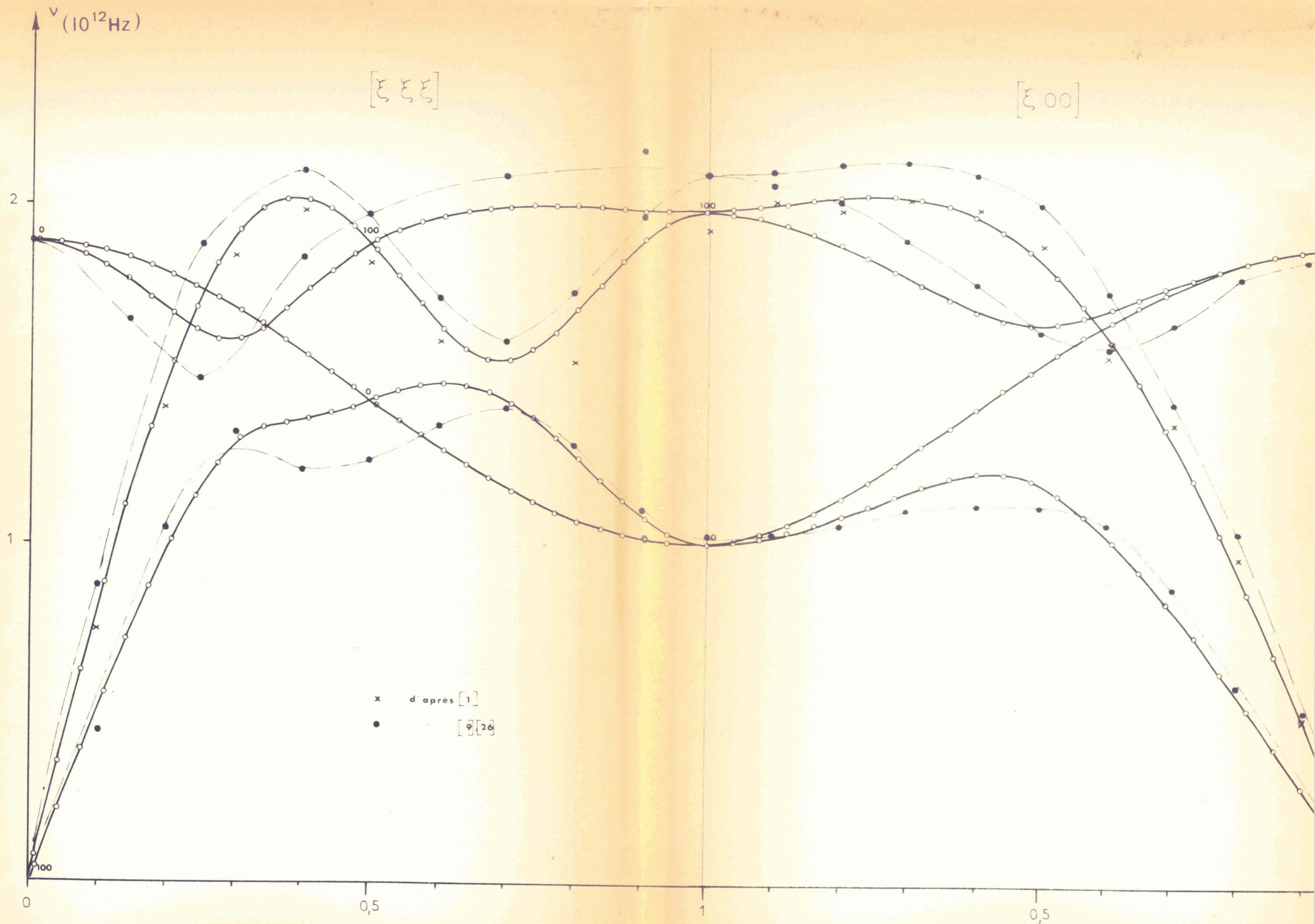
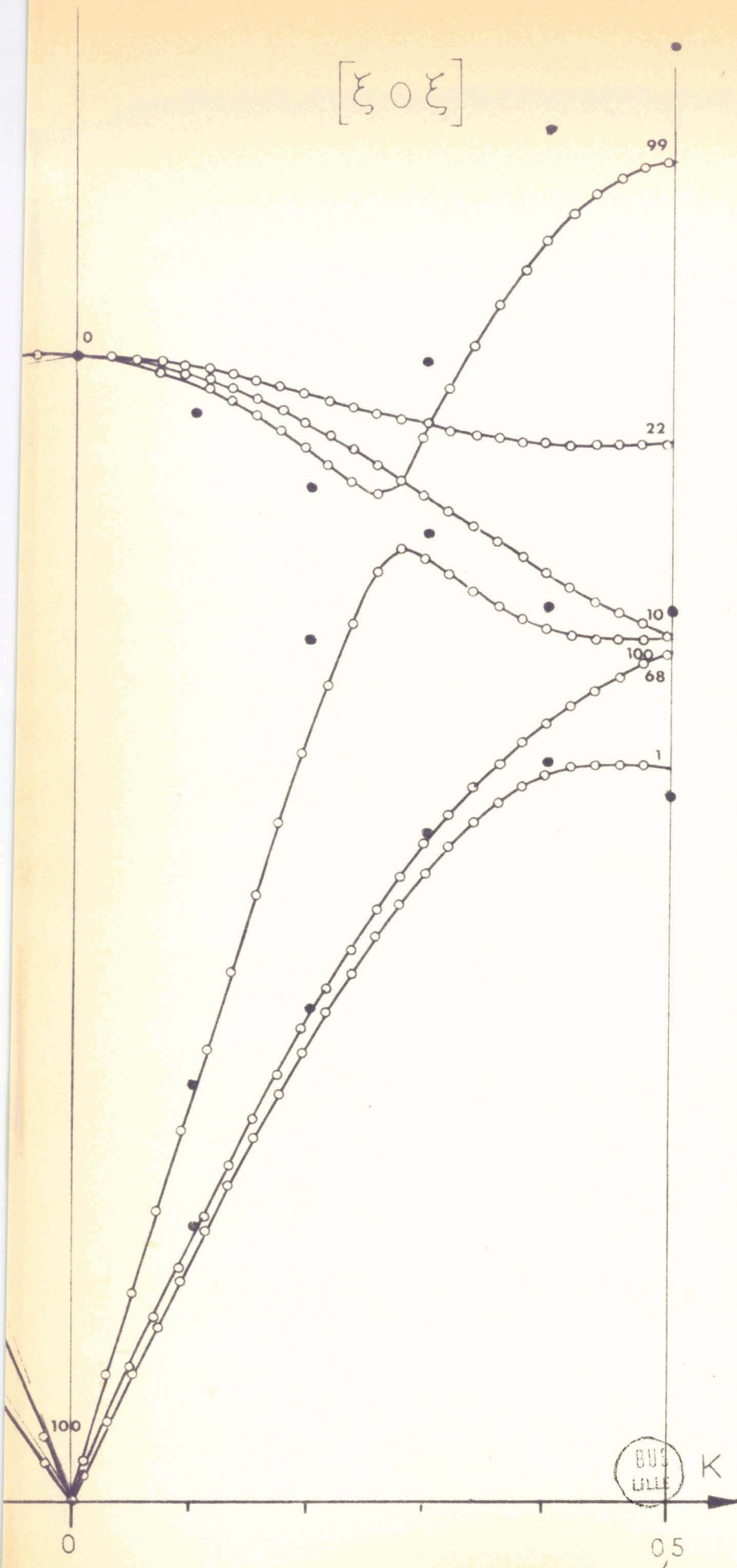


FIGURE IV c COURBES DE DISPERSION DE FREQUENCES

[$\xi_0 \xi$]



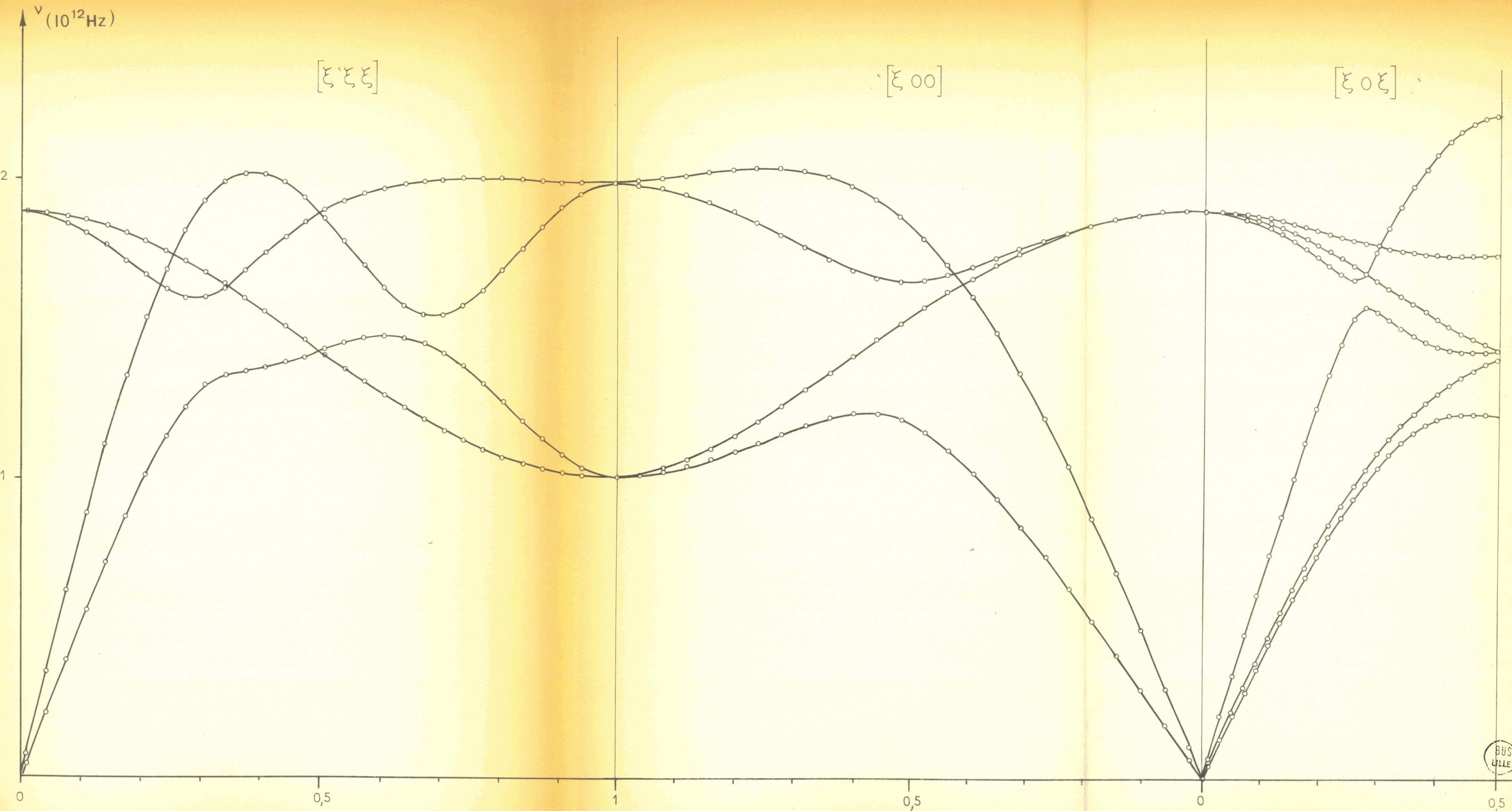


FIGURE: IV a COURBES DE DISPERSION DE FREQUENCES

BUS LILLE

2) Histogramme des fréquences

Afin de pouvoir faire une comparaison intéressante avec les spectres de distribution de fréquences d'origine expérimentale (en particulier études faites par diffusion neutronique), on a cherché à bâtir un programme de calcul capable de fournir directement sur traceur automatique l'histogramme des fréquences.

Il est en fait difficile de faire tracer un histogramme car il s'agit d'une courbe présentant de nombreuses discontinuités impossibles à rendre par une méthode d'interpolation. La fonction de distribution correspond à $g(\nu) = \frac{dn\nu}{d\nu}$. C'est une définition analytique.

Dans un cas pratique la répartition spectrale est centrée sur la valeur ν et présente une certaine largeur $\delta\nu$ fonction de la pente des courbes de dispersion de fréquence et de la finesse du découpage.

D'autre part la réalisation d'un histogramme nécessite un classement des fréquences donc choix du pas de classement $\Delta\nu$.

Deux situation extrêmes peuvent se produire.

- $\delta\nu \ll \Delta\nu$. On est sûr dans ce cas d'affecter la contribution de la fréquence ν à la bonne case de l'histogramme (figure IV,d).

En revanche, cet histogramme risque de faire disparaître certaines variations brusques de pente caractéristique du spectre et qui seront « gommées » parce qu'on ne tient compte que de la valeur moyenne sur l'intervalle $\Delta\nu$ que constitue la probabilité de présence d'une fréquence dans cet intervalle.

- $\delta\nu > \Delta\nu$

On voit sur la figure (IV, d) que l'on va ranger dans une case de l'histogramme de largeur $\Delta\nu$ des contributions qui s'étalent en réalité sur un intervalle ($\Delta\nu + \delta\nu$).

La conséquence est de créer dans l'histogramme des pics qui n'ont pas d'existence réelle

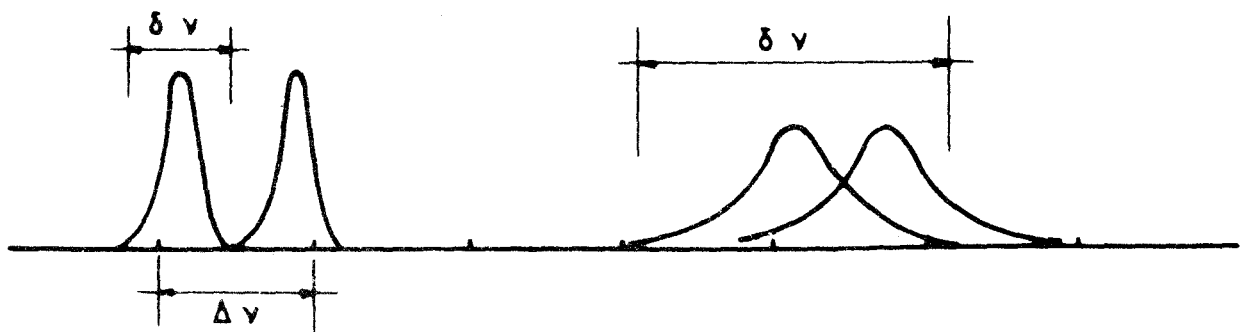


Fig. IV,d : Répartitions spectrales

Les variations importantes de pente des courbes de dispersion obligent à choisir une solution moyenne.

Il faut s'attendre a priori à trouver des « accidents » dans le tracé du côté des basses fréquences correspondant aux branches acoustiques à pentes très fortes.

Quand la pente diminue, en général vers le milieu du rayon de zone, le tracé doit se régulariser.

C'est bien ce que l'on observe sur les courbes ci-après

L'histogramme des fréquences a été déterminé avec les deux découpages envisagés au chapitre V-1).

Si le découpage pyramidal rend bien compte de la fonction $g(\nu)$ pour ν faible, le classement sera au contraire, erroné par les grandes valeurs de ν .

Les figures (IV,e et f) montrent l'évolution de la fonction $g(\nu)$ avec le nombre de points. Il apparaît nettement qu'il sera très difficile d'obtenir une courbe correcte pour les grandes valeurs de ν .

Ces courbes ont été obtenues en traçant des histogrammes « par branche ».

On introduit pour cela une procédure de classement des fréquences capable de suivre une branche correspondant à l'indice r malgré le mélange des modes.

Cette procédure, qui constitue la partie essentielle du programme de calcul des histogrammes, est explicitée en Annexe B.

Compte tenu des difficultés précédentes, il était logique d'introduire un découpage cubique uniforme dans la zone de Brillouin.

Les graphes des figures (IV,g à o) ont été obtenus avec ce découpage.

Ils correspondent à un pas de découpage valant $\frac{1}{60c}$ suivant l'axe $\bar{4}$ soit 9920 points dans $1/48^{\text{ème}}$.

Une étude aussi détaillée a nécessité le stockage de 99200 informations (3 coordonnées de position, à facteur de poids et 6 fréquences pour 1 point). Ce problème a été résolu en utilisant une bande magnétique.

Ces courbes sont assez finies pour permettre la mise en évidence directe d'un certain nombre de singularités du spectre de fréquence [17] [18] [19] [20].

Ces singularités correspondent à des points où $\text{grad } \nu(\vec{\sigma}) = 0$. Il restera à en préciser l'origine et les conséquences physiques.

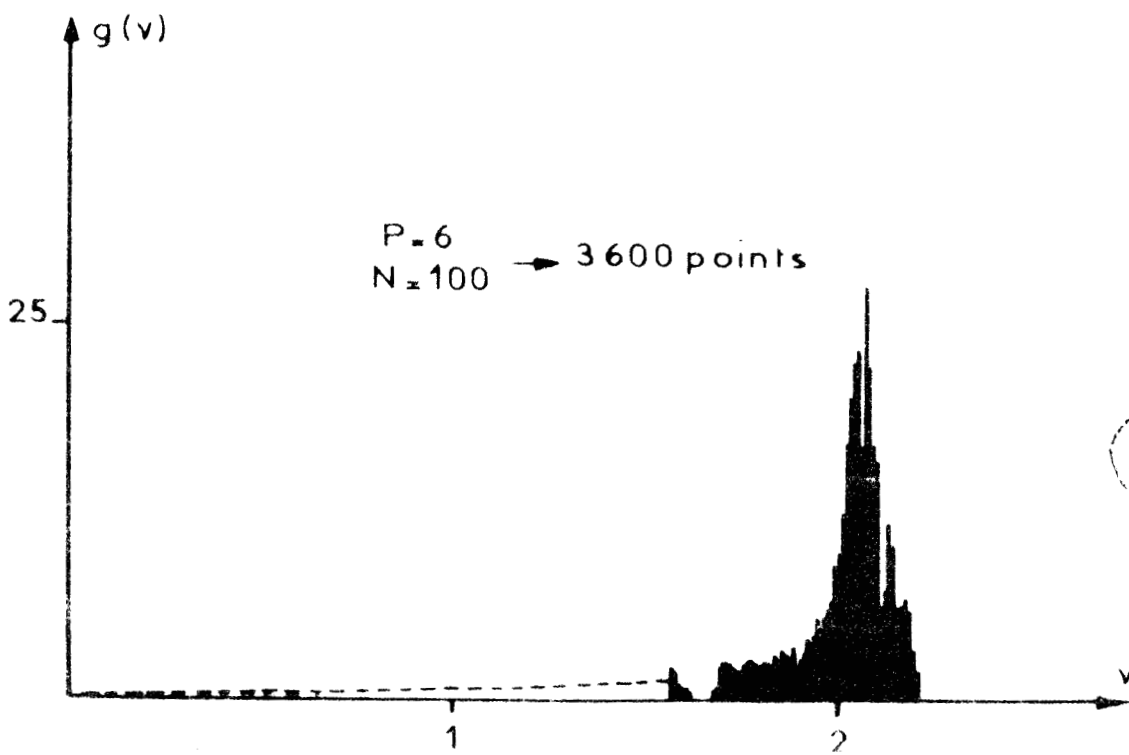
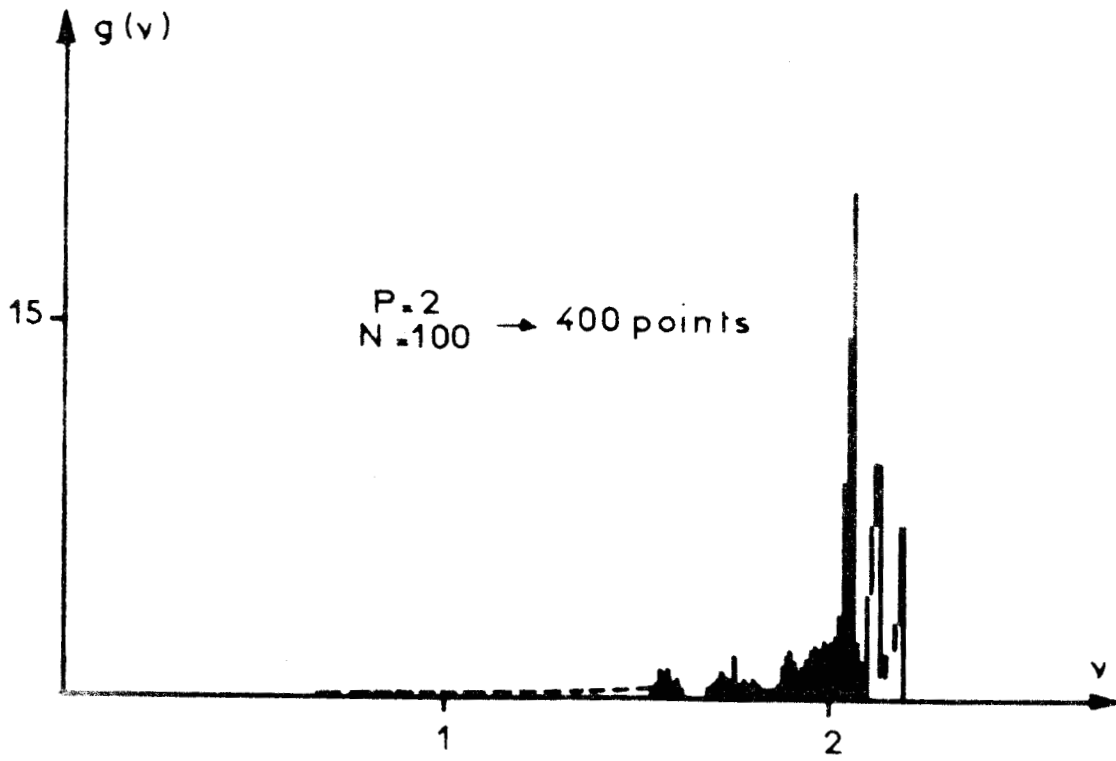
Sur le graphe (IV,o), qui représente le spectre de fréquences total, on voit de façon nette les trois pics centrés sur les fréquences 1,60 - 1,75 et $2,10 \cdot 10^{12}$ Hz et que l'on peut attribuer aux modes à prédominance translation en limite de zone; les pics à prédominance libration sont moins nettement marqués (1,20 - 1,30 - $1,50 \cdot 10^{12}$ Hz)

Il est probable que l'existence d'un maximum global important au voisinage de $1,40 \cdot 10^{12}$ Hz et à l'origine de la confusion sur la valeur de la fréquence ν_0 au centre de la zone.

Il paraissait effectivement assez peu logique de situer cette fréquence dans le pied d'un pic à prédominance translation évidente (figure IV, n).

Les courbes de dispersion de fréquences présentées au paragraphe précédent et ces courbes de distribution par branches en permettent une détermination plus sûre.





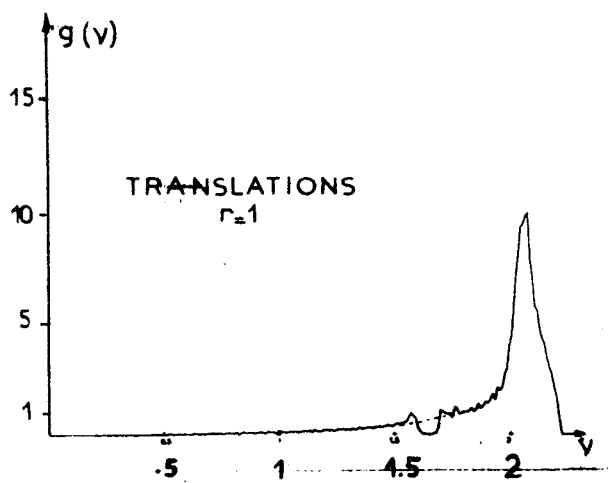
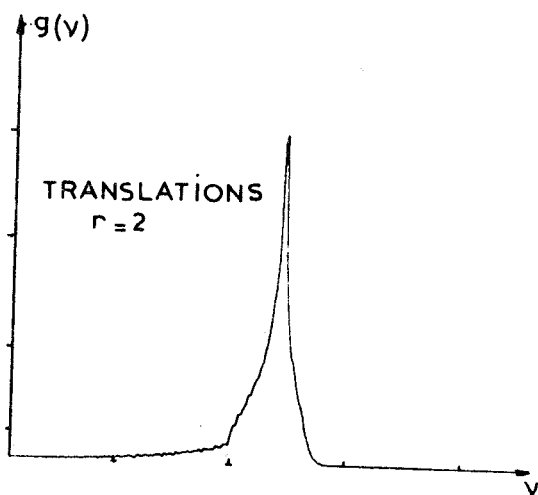
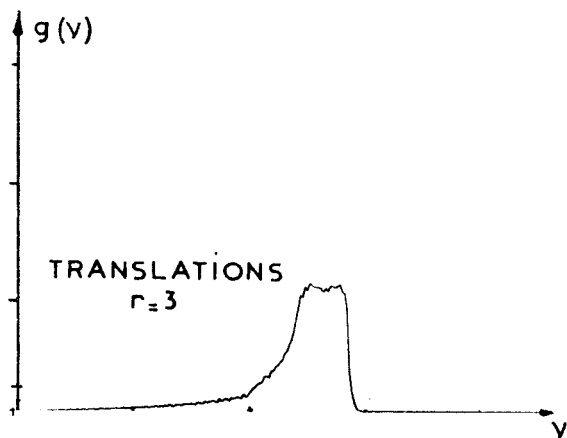


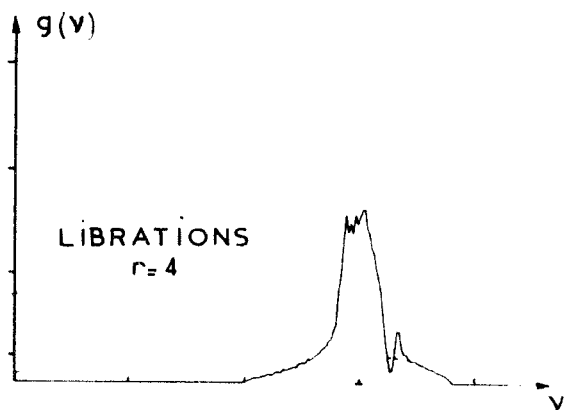
Fig IV g



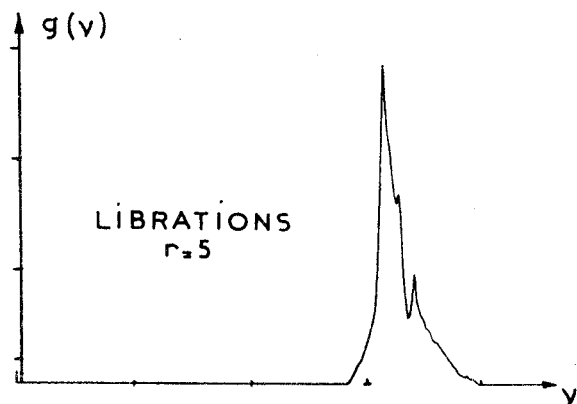
h



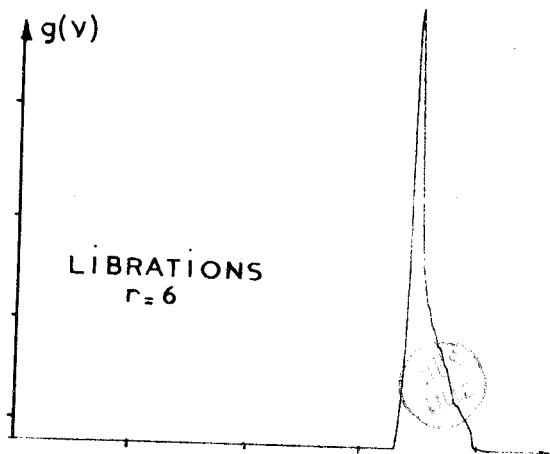
i



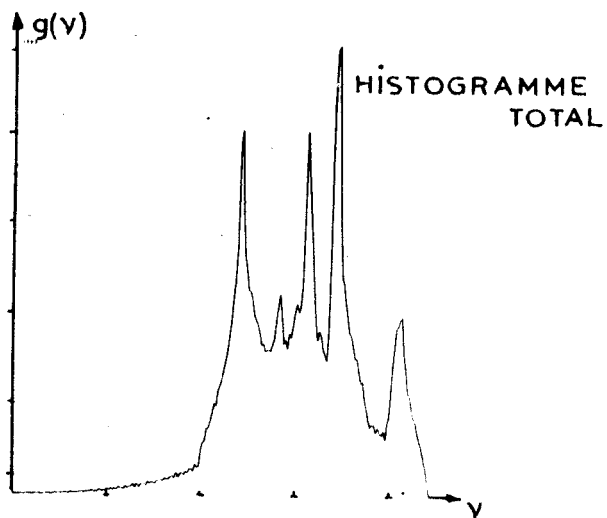
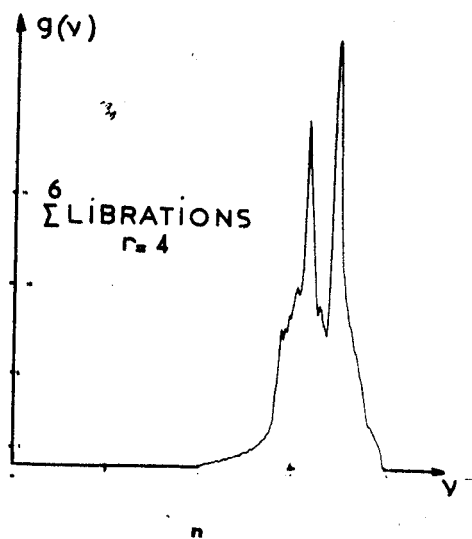
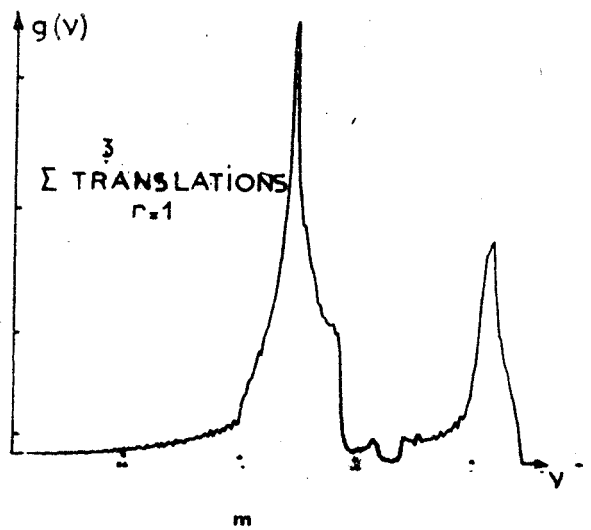
j



k



l



CHAPITRE V - CALCUL DU FACTEUR DE DEBYE-WALLER

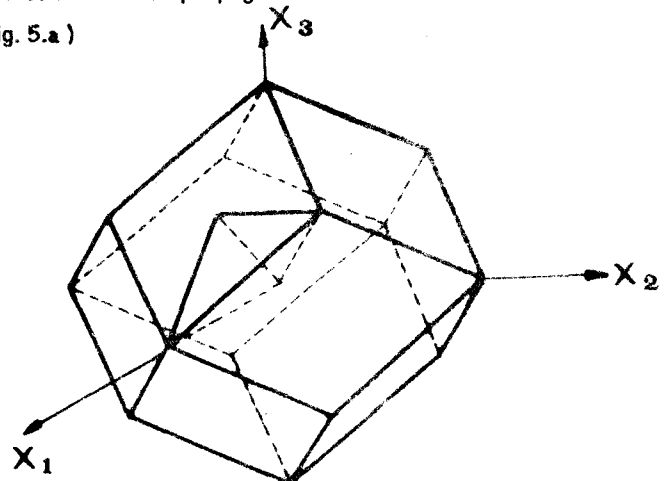
1) Principe du calcul

L'expression de ce facteur a été donnée

$$B_c^j(\mathbf{x}) = \frac{x^2}{2N'\mu} \sum_{\vec{S},r} |\xi_c^j(\vec{S},r)|^2 \frac{E(\vec{S},r)}{v^2(\vec{S},r)} \quad (V, 1)$$

L'évaluation d'une telle quantité nécessite la connaissance des vecteurs propres ξ_c^j et des valeurs propres ω^2 de la matrice de Fourier pour tous les vecteurs de propagation fondamentaux inscrits dans la première zone de Brillouin centrée sur l'origine (fig. 5.a)

Fig.(V.a) Zone de Brillouin "Bloc"



Dans (V,1), N' est grand mais indéterminé. Pour le calcul pratique, on se borne à considérer N affixes S_i (chaque S_i étant le centre d'un élément de volume $\Delta\tau_i$) et à écrire pour B_c^j l'expression approchée:

$$B_c^j(\mathbf{x}) \sim \frac{x^2}{2\mu} \sum_{\vec{S}_i,r} |\xi_c^j(\vec{S}_i,r)|^2 \frac{E(\vec{S}_i,r)}{v^2(\vec{S}_i,r)} \cdot \frac{\Delta\tau_i}{\sum_i \Delta\tau_i} \quad (V, 2)$$

Le dernier rapport dans (V, 2) représente le facteur de poids relatif à la solution repérée par l'indice i. Ce facteur est directement lié à la densité N'/V des points dans le réseau réciproque où V représente le volume de la maille élémentaire.

On peut, a priori penser que l'approximation ainsi faite est d'autant meilleure que N est plus grand.

L'augmentation de N ayant pour effet d'augmenter le temps de calcul il était intéressant pour le diminuer:

- de tenir compte des éléments de symétrie du calcul
- de choisir un découpage de la zone de Brillouin bien adapté au problème.

L'effet des opérations de symétrie est explicité en Annexe. Il montre que, si deux vecteurs de propagation de la zone de Brillouin se déduisent l'un de l'autre par application d'une opération de symétrie du groupe ponctuel, il en est de même des valeurs et vecteurs propres de la matrice de Fourier.

La sommation sur les affixes S_i peut donc être limitée à celles qui appartiennent à une partie seulement de la zone de Brillouin.

Connaissant 1 affixe S_i dans cette zone, on peut ainsi en connaître 48, le volume de sommation se ramène donc à $1/48^{\text{ème}}$ de la zone.

Le volume sur lequel doit porter la sommation est une pyramide dont le sommet se trouve au centre de la zone de Brillouin et qui a pour base le quart d'une face de cette zone soit un triangle rectangle.

La zone de Brillouin est en effet pour HMT un dodécaèdre rhomboédral, polyèdre régulier dont les 12 faces sont des losanges (fig. 5-a).

Ce volume de sommation, qui sera dénommé « bloc » dans ce qui suit, peut être découpé uniformément en cubes de volume $\Delta r'$ (fig.5-b)

$N = 10 \Rightarrow 70$ points

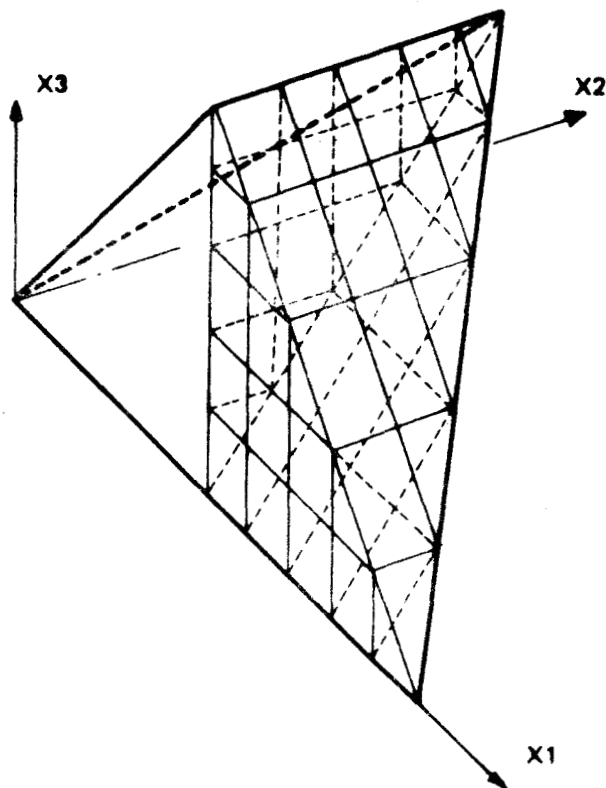
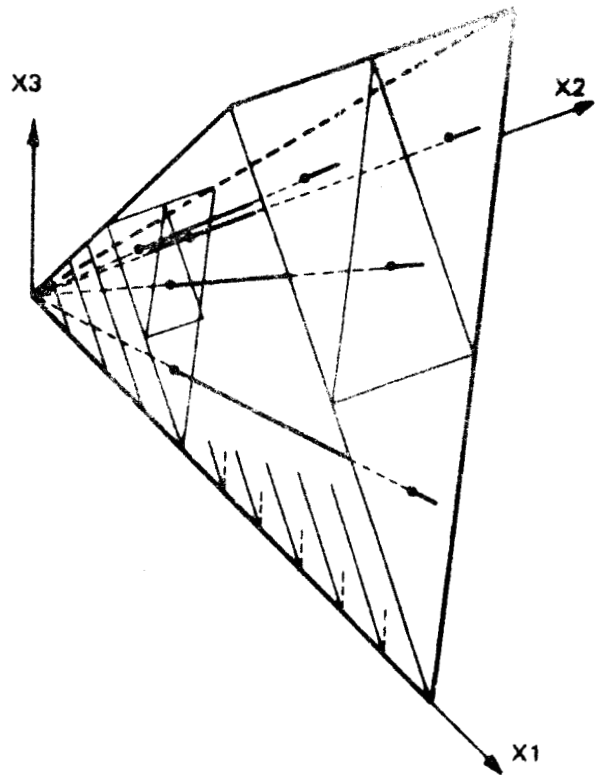


Fig.(V.b) Découpage cubique du « bloc ».

On voit a priori sur (V,2) que ce découpage est mal adapté au calcul de la contribution des vibrations acoustiques.

Si le rayon de zone est coupé en 100, les contributions de ces vibrations, pour les valeurs extrêmes de $|\vec{S}_i|$, sont dans le rapport $\frac{|\vec{S}_M|^2}{|\vec{S}_m|^2} \approx 10^4$.

Pour mieux rendre compte du comportement correspondant aux faibles valeurs de $|S|$, un découpage pyramidal a été adopté (fig.5-c) .



$P = 2$
 $\Rightarrow 40$ points
 $N = 10$

Fig.(V.c) Découpage pyramidal du «bloc».

La base du «bloc» est découpée en p^2 surfaces semblables à elle, d'aires égales, ceci donne p^2 centres de gravité. La fig.(V,d) montre la répartition des points pour le découpage $p = 3$.

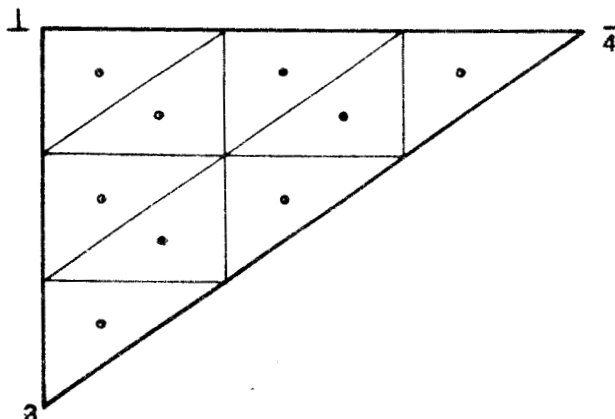


Fig. (V.d)



Par chaque centre de gravité passe une direction de vecteurs \vec{S} issue du centre O de la zone.
Chaque rayon de zone est partagé en n modules, ce qui donne np^2 points dans le « bloc ».

2) Procédure de calcul automatique

La transcription de l'Expression (V,2) en termes de calcul automatique s'est faite de manière à réduire, dans toute la mesure du possible, l'encombrement du programme en machine ainsi que sa durée d'exploitation.

Une procédure utilisant la méthode de Jacobi [21] donne les valeurs et vecteurs propres de la matrice de Fourier qui est une matrice hermitique.

La sommation sur les vecteurs \vec{S} est obtenue par un balayage du volume de sommation, les quantités calculées étant à chaque tour ajoutées aux résultats du tour précédent (voir tableau V, 3)

A chaque tour on calcule les éléments d'un tenseur (6 x 6) TTRR, (voir le chapitre II), obtenus en formant la somme sur r (c'est-à-dire sur les diverses branches, 6 dans le cas de HMT) des quantités dépendant de cette variable c'est-à-dire:

$$\sum_r \xi_\alpha^j \xi_\beta^{j*} \frac{E(S,r)}{\nu^2(S,r)} * p(S) \quad \text{où } |p(S)| \text{ est le facteur de poids introduit précédemment.}$$

Une séquence de calcul est aussi consacrée à la constitution de l'histogramme des fréquences dans le but de préciser la courbe de distribution de fréquences.

C'est sur le tenseur TTRR (6 x 6) ainsi obtenu que vont s'appliquer les matrices représentatives des opérations de symétrie du groupe ponctuel.

Ce procédé permet de réduire sensiblement le temps de calcul qui est essentiellement dû à la résolution de l'équation aux valeurs propres de la matrice de Fourier.

Le tenseur TTRR (6 x 6) est pour cela séparé en blocs (3 x 3) sur lesquels on applique la matrice de symétrie (3 x 3).

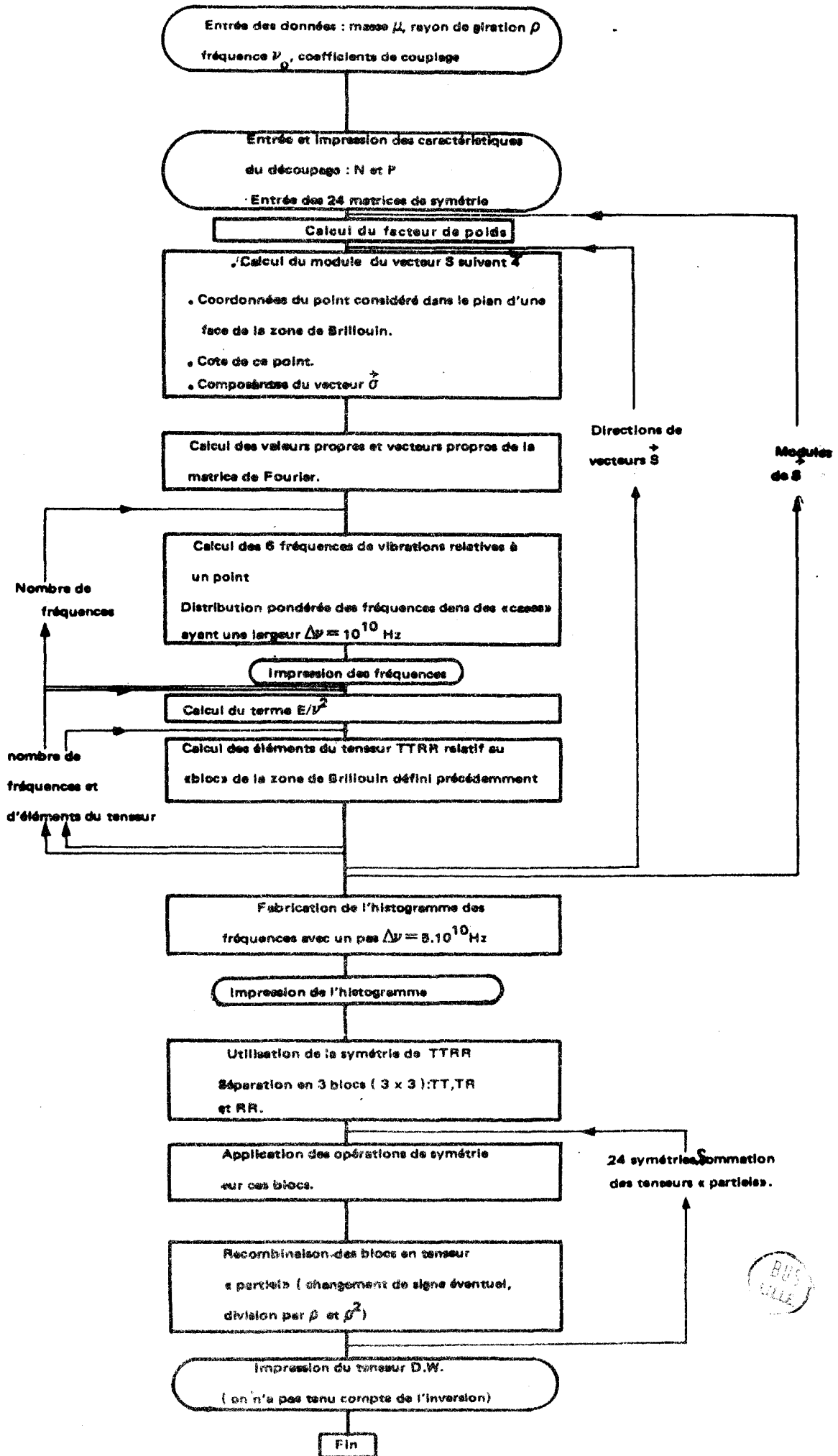
Chaque bloc est en fait assimilable, du point de vue des opérations de symétrie, à un produit de composantes $\xi_\alpha^j \xi_\beta^j$, on forme donc des quantités du type $M T^j \tilde{M}$ pour obtenir les blocs transformés.

La phase suivante consiste en la recombinaison des blocs transformés en tenseur partiel et en la sommation de ceux-ci.

Il est nécessaire à ce moment de distinguer les opérations de symétrie propres et impropres car le signe du déterminant intervient dans la transformation du bloc (3 x 3) des translations-rotations (cf.1-2 p4)

La dernière partie du programme concerne l'application de l'inversion au tenseur obtenu.

Comme $\det(I) = -1$, l'application de cette opération se résume à doubler les valeurs des éléments des deux blocs diagonaux et à soustraire de ceux des blocs non diagonaux des quantités égales, donc à les annuler.



3) Étude en fonction de la température—Validité de l'approximation harmonique.

En accord avec les prévisions théoriques le tenseur de Debye-Waller obtenu est un tenseur (6 x 6) diagonal n'ayant que deux éléments distincts différents de zéro, $\overline{u_c^2}$ et $\overline{\theta_c^2}$.

Le calcul précédent a été fait pour des températures variant de 5 à 296° K.

Le tableau (V,4) donne les résultats de calcul (indice c) ainsi que les diverses déterminations expérimentales [12] (indice exp).

Les graphes des figures (V,e et f) traduisent l'ensemble de ces résultats. Pour les points d'origine expérimentale, repérés sur ces graphes par un cercle ou un triangle, on a fait figurer les marges d'erreur proposées par leurs auteurs.

A l'examen de ces graphes, on peut admettre que les calculs, développés dans le cadre de la théorie harmonique, conduisent à bon accord avec les résultats expérimentaux si l'on adapte pour la pulsation principale de libration la valeur $\omega_0'' \simeq 11,9.10^{12} \text{ rd.s}^{-1}$.

Le problème de la détermination de cette pulsation au centre de la zone de Brillouin a été évoqué en (III, 3) et la valeur longtemps admise était $\omega_0' \sim 7,55.10^{12} \text{ rd.s}^{-1}$.

Si, pour calculer les coefficients de couplage, on choisit cette dernière valeur, on obtient alors, à la température T = 296° K les valeurs:

$$\overline{u_c^2} = 0,027 \text{ \AA}^2 \quad \text{et} \quad \overline{\theta_c^2} = 0,021 \text{ rd}^2.$$

Pour les translations, le résultat a peu varié mais pour les librations, on obtient dans ces conditions un résultat tellement différent de la valeur expérimentale ($\overline{\theta_{\text{exp}}^2} = 0,013 \text{ rd}^2$) que l'hypothèse harmonique semblait mise en défaut.

Tableau (V,4) : Amplitudes quadratiques moyennes de vibration pour les molécules rigides.

1°) Résultats expérimentaux et théoriques d'origines diverses:

T (°K)	Quantité Origine	$\overline{u_{\text{exp}}^2} (\text{\AA}^2)$	$\overline{u_{\text{théorique}}^2} (\text{\AA}^2)$	$\overline{\theta_{\text{exp}}^2} (\text{rd}^2)$	$\overline{\theta_{\text{théorique}}^2} (\text{rd}^2)$
		298	[23] Andresen (neutron)	0,0322±23	
	[22] Brill (X-Mo)	0,0272±23	0,0282	0,0137±13	0,0131
	[12] Becka (X-Cu)	0,0271±26	(supposé)	0,0132±14	(supposé)
	Becka (X-Mo)	0,0282±11		0,0131± 6	
100	Becka(X-Cu)	0,0071±19		0,0036± 9	
	" (X-Mo)	0,0103±9	0,0082	0,0034± 3	0,0039
34	Becka(X-Cu)	0,0041±18		0,0018± 9	
	" (X-Mo)	0,0033±5	0,0033	0,0018± 2	0,0016

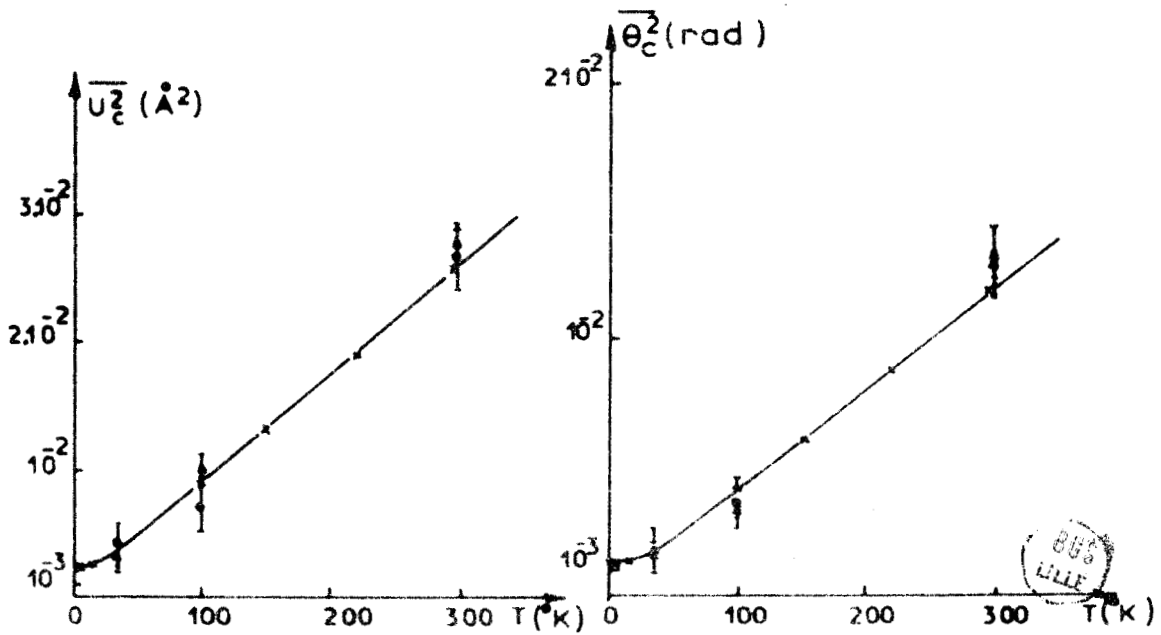


FIG IV e

Variation de l'amplitude quadratique moyenne de translation avec T.

x valeurs calculées

FIG IV f

Variation de l'amplitude quadratique moyenne de libration avec T.

x valeurs calculées.

2°) Résultats du présent travail:

T (°K) \ Quantité	$\overline{u_c^2}$ (Å ²)	$\overline{\theta_c^2}$ (rd ²)
296	0,0261	0,0120
220	0,0193	0,0090
150	0,0134	0,0062
100	0,0091	0,0042
34	0,0038	0,0018
15	0,0027	0,0014
5	0,0025	0,0013

4) Validité de l'approximation des vibrations découplées — Modèle de Debye-Einstein:

Il est intéressant de chercher à savoir comme évoluent les résultats précédents quand le modèle subit des simplifications.

- La première hypothèse consiste à supposer que vibrations de translation et de libration sont découplées. Faire cette hypothèse conduit, dans le modèle proposé au chapitre I, à annuler les coefficients de couplage translation-libration soit:

$$b_1 = b'_1 = a_2 = b_2 = 0$$

Dans ces conditions, les valeurs propres (donc les fréquences) et les vecteurs propres qui sont calculés sont modifiés, les éléments du tenseur de Debye-Waller également.

On obtient dans ces conditions:

$$T_{\alpha\alpha}^j = 0,0244 \text{ \AA}^2 \quad \text{au lieu de} \quad 0,0261 \text{ \AA}^2$$

$$R_{\alpha\alpha}^j = 0,0116 \text{ rd}^2 \quad \text{" " " " } \quad 0,0120 \text{ rd}^2$$

Cette hypothèse conduit donc à des erreurs de 7 et 4% respectivement sur la détermination des facteurs de DebyeWaller.

- On peut exprimer la même hypothèse mais sous une forme différente.

Compte tenu de l'orthogonalité des vecteurs propres on peut écrire:

$$\sum_{j,\alpha} \xi_{\alpha}^j(\vec{S},r) \xi_{\alpha}^{j*}(\vec{S},r') = \delta_{r,r'}$$

En portant cette relation dans l'expression de la trace du tenseur de Debye-Waller, et compte tenu du découplage des vibrations de translation et de vibration, on obtient les relations:

$$\sum_{\alpha=1}^3 \mu^j T_{\alpha\alpha}^j = \sum_{\vec{S}, r=1}^3 \frac{E(\vec{S}, r)}{\nu^2(\vec{S}, r)} p(\vec{S}) \quad (V, 3)$$

$$\sum_{\alpha=1}^3 \mu^j \rho^j{}^2 R_{\alpha\alpha}^j = \sum_{\vec{S}, r=4}^6 \frac{E(\vec{S}, r)}{\nu^2(\vec{S}, r)} p(\vec{S})$$

Les membres de droite de ces relations sont liés aux fréquences ν et à l'énergie E des ondes élastiques. La précision avec laquelle sont vérifiées ces relations permet d'apprécier, comme ci-dessous, la validité de l'hypothèse faite, mais on tient compte ici des fréquences exactes et c'est là une meilleure approximation; seules sont en effet modifiées les composantes de vibration.

On obtient en effet les résultats suivants:

	Translations		librations
$\frac{1}{3\mu} \sum_{\vec{S}} \frac{E}{\nu^2} p(\vec{S})$	0,0264 Å ²	$\frac{1}{3\mu\rho^2} \sum_{\vec{S}} \frac{E}{\nu^2} p(\vec{S})$	0,0119 rd ²
$T_{\alpha\alpha}^j$	0,0261 Å ²	$R_{\alpha\alpha}^j$	0,0120 rd ²

Cette méthode approchée permet donc d'atteindre les facteurs de Debye-Waller à 1% près.

Il semble donc essentiel, dans une méthode approchée, d'utiliser les fréquences correctes.

On évalue habituellement le facteur de Debye-Waller en utilisant un modèle représentant le spectre des vibrations acoustiques par une distribution de Debye, celui des vibrations optiques par une distribution d'Einstein caractérisée par une fréquence correspondant à la fréquence au centre de la zone de Brillouin. Prenons ici l'exemple des librations.

Pour en rendre compte par un modèle d'Einstein il faut introduire une valeur moyenne $\frac{1}{\nu^2}$

La contribution au facteur de Debye-Waller exprimée de deux façons à partir de

(II,2b) et (V,3) conduit à la relation:

$$\frac{1}{\mu \rho^2} = \frac{kT}{4\pi^2 \overline{\nu^2}} = \frac{\overline{\theta^2}}{c}$$

soit
$$\overline{\nu^2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{kT}{\mu \rho^2} = \frac{1}{\theta^2} \frac{1}{c}$$

La fréquence optique moyenne ainsi définie correspond donc à $\sqrt{\nu^2} \sim 1,39.10^{12}$ Hz.

Cette valeur diffère notablement de la fréquence principale au centre de la zone $\nu_0 \sim 1,88.10^{12}$ Hz mais elle est proche de la valeur de ν_0 longtemps admise.

L'examen de l'histogramme des fréquences donné en IV montre que cette valeur correspond à une région du spectre de distribution des fréquences où le caractère libration paraît prédominant ce qui explique sans doute la confusion.

Le modèle d'Einstein n'est pas à rejeter en soi, c'est l'égalité $\sqrt{\nu^2} = \nu_0$ qui est mise en cause par le calcul.

CHAPITRE VI: CALCUL DU POUVOIR DIFFUSANT D'ORDRE 2

Le problème du calcul de P_2 en un point P consiste à former la somme, sur les points Q appartenant au volume commun aux zones de Brillouin centrées en P et en tous les nœuds voisins (*), de quantités du type:

$$\left[\sum_r \xi_\alpha \xi_\beta^* \frac{E}{\nu^2} \right]_{\vec{S}_i} \quad \left[\sum_{r'} \xi_\gamma \xi_\delta^{*'} \frac{E'}{\nu'^2} \right]_{\vec{S}'_i}$$

Les vecteurs \vec{S}_i et \vec{S}'_i introduits doivent, comme nous l'avons vu au chapitre I, vérifier la relation $\vec{M} + \vec{S}_i + \vec{S}'_i = \vec{X}$

Le schéma (VI,a) visualise les différents vecteurs qui entrent en jeu dans ce calcul ainsi que les différentes intersections de ZB(P) avec les zones de Brillouin relatives aux nœuds voisins. Sur ce schéma, on voit que tous les points du réseau réciproque appartenant au quadrillage ne sont pas des nœuds mais qu'un point sur deux seulement jouit de cette propriété.

Ceci est dû au fait que la maille élémentaire pour HMT contient 2 molécules. Le volume de la première zone de Brillouin vaut dans ces conditions $\frac{2}{c^3}$, les nœuds dans l'espace réciproque formant un réseau cubique à faces centrées.

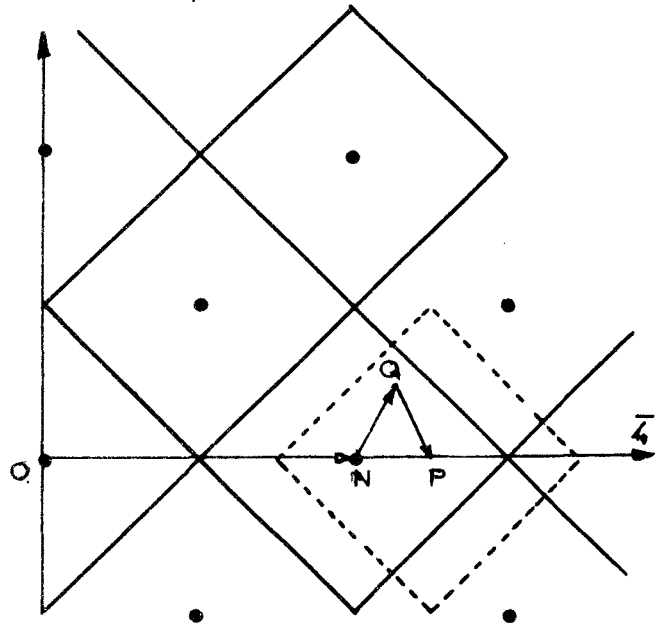


Fig: (VI, a)

Le calcul pratique de P_2 impose de définir l'ensemble des points Q au moyen d'un découpage des intersections précédentes en éléments de volume $\Delta\tau_i$. C'est là un problème complexe si les volumes à découper se modifient avec le vecteur \vec{X} , ce qui est précisément le cas des zones de Brillouin.

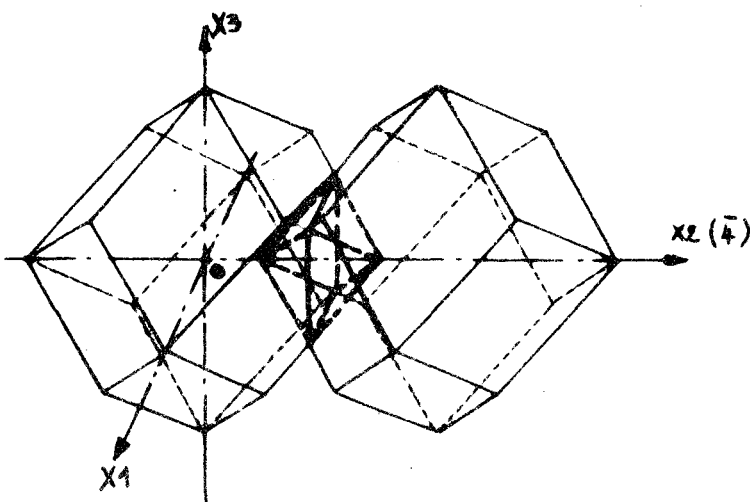


Fig. VI.b : Pénétration mutuelle de 2 zones Brillouin suivant un axe $\bar{4}$. Octaèdre régulier.

(*) Dans la suite de ce chapitre, tout volume v de l'espace réciproque relatif à un nœud N sera dénommé $v(N)$. Les initiales utilisées rappelleront généralement le nom complet (par exemple ZB pour zone de Brillouin).

Au cours de leur pénétration mutuelle, les deux zones voient en effet la forme de leur intersection se modifier et passer, dans le cas le plus simple d'un déplacement suivant l'axe 4, d'une forme en octaèdre régulier (figure VI, b) à un polyèdre de même type mais portant des troncutures en forme de losange d'importance croissante aux quatre sommets du plan médian (figure VI, c)

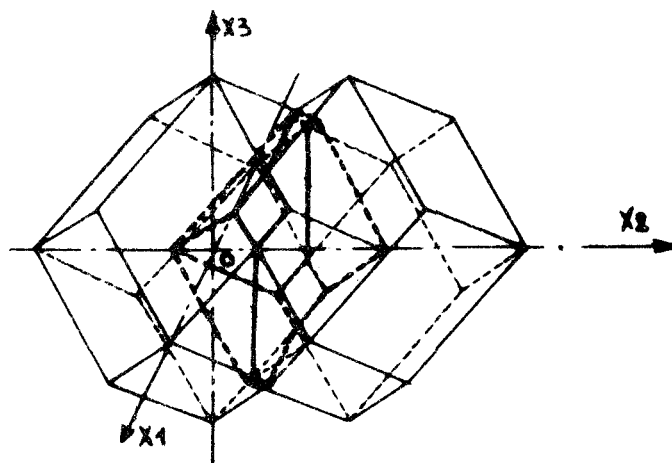


Fig. VI. c: Pénétration mutuelle de 2 zones de Brillouin suivant un axe 4. Dodécèdre . Troncutures.

Encore les figure (VI, b et c) ne représentent-elles que les intersections de ZB(P) avec l'une des zones de Brillouin centrées sur l'axe 4 passant par P.

Les intersections de ZB (P) avec les zones de Brillouin centrées en dehors de cet axe sont plus complexes car ne possédant pas d'axe de symétrie.

Le schéma de telles intersections et leur découpage ne sont pas simples.

Les intersections successives ne sont en effet pas homothétiques l'une de l'autre et il est impossible de tenir compte, dans un calcul, de résultats partiels obtenus dans un calcul antérieur.

De telles intersections se prêteront a priori mal à un calcul sur ordinateur, chaque cas envisagé étant particulier.

Une autre hypothèse peut être envisagée; la zone de Brillouin a, pour HMT, une forme compacte et des éléments de symétrie (ceux du réseau) tels qu'elle peut quasiment être considérée comme sphérique.

Cette approximation permet de retrouver, au moins dans quelques cas particuliers, des intersections homothétiques et se prêterait donc mieux au calcul automatique.

Pour générer une intersection donnée au moyen de volumes élémentaires, il est cependant nécessaire d'en introduire un grand nombre, de types différents, tous limités évidemment à des portions de sphère.

La détermination du volume et de la position de son centre de gravité nécessite la mise en œuvre de formules mathématiques difficiles à transcrire en langage automatique ou l'emploi de formules approchées entraînant dès ce stade des erreurs difficiles à évaluer.

Les deux découpages précédents possèdent en outre un axe de révolution. S'ils sont bien adaptés, avec les réserves faites, à une pénétration des deux zones se faisant suivant cet axe, il le seront très mal pour tout autre cas, s'avérant même parfois impossibles à utiliser.

Ces difficultés sont inhérentes à la forme même de la zone de Brillouin.

Cette zone est une cellule unité de l'espace réciproque, de volume $\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3)$ où les \vec{b}_i sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

Comme le signale MARIOT [24], ce choix de la cellule unité n'est pas unique et, s'il présente des avantages de symétrie, il présente, dans notre cas, des inconvénients dus à la forme même.

On peut donc essayer, en suivant PAWLEY [25], de modifier cette forme pour l'adopter au problème du découpage.

Les volumes qui sont particulièrement bien adaptés à la détermination d'une intersection par calcul automatique sont les prismes et plus particulièrement encore si l'on choisit correctement l'orientation de leur génératrice \odot . Parmi ces volumes, les plus simples sont les cubes ou les parallélépipèdes.

Le choix de la cellule sera adapté à la direction étudiée.

1) Choix d'une cellule unité

A- Cas d'un déplacement suivant un axe 4.

Les nœuds de l'espace réciproque constituent un réseau cubique à faces centrées, les cubes ainsi définis ayant pour volume $8 a^3$ ($a = \frac{1}{c}$). La première zone de Brillouin a pour volume $2 a^3$. Le problème consiste donc à partager les cubes du réseau réciproque en 4 cellules unités de forme cubique ou parallélépipédique.

Comme il est impossible de partager un cube donné en 4 cubes égaux remplissant tout le volume, la seule solution est une cellule unité parallélépipédique.

Le choix le plus simple consiste à lui donner une base carrée de côté a et une hauteur $2a$.

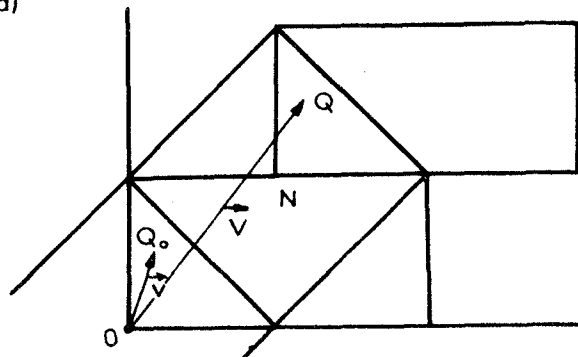
Le problème de la forme étant résolu, il reste à lever les ambiguïtés suivantes:

- quand on choisit comme cellule unité la zone de Brillouin, on en attribue le volume au nœud de l'espace réciproque qui en occupe le centre de gravité. Chaque zone ne contenant qu'un seul nœud, il ne peut y avoir d'ambiguïté sur l'attribution. En est-il de même ici ?

- La 1^{ère} zone est le lieu géométrique des extrémités des vecteurs fondamentaux de l'espace réciproque (vecteurs de plus petit module).

Tout point Q de l'espace réciproque, extrémité d'un vecteur \vec{V} , correspond à un point Q_0 de ZB(0), extrémité d'un vecteur fondamental \vec{v} . Cette correspondance est la même que celle qui existe entre l'origine O du réseau (centre de la 1^{ère} zone centrée en ce point) et le nœud N le plus proche de Q (centre de la zone qui contient Q). O et N donc Q_0 et aussi \vec{v} et \vec{V} se correspondent par une translation \vec{ON} du réseau réciproque (figure VI, d)

Fig. VI.d : Points équivalents dans les zones et les cellules



\odot On peut en effet réduire à 2 le nombre de cellules intervenant pour définir le volume de sommation qui apparaît dans le calcul de P_2 . Ce nombre est toujours plus élevé avec les zones.

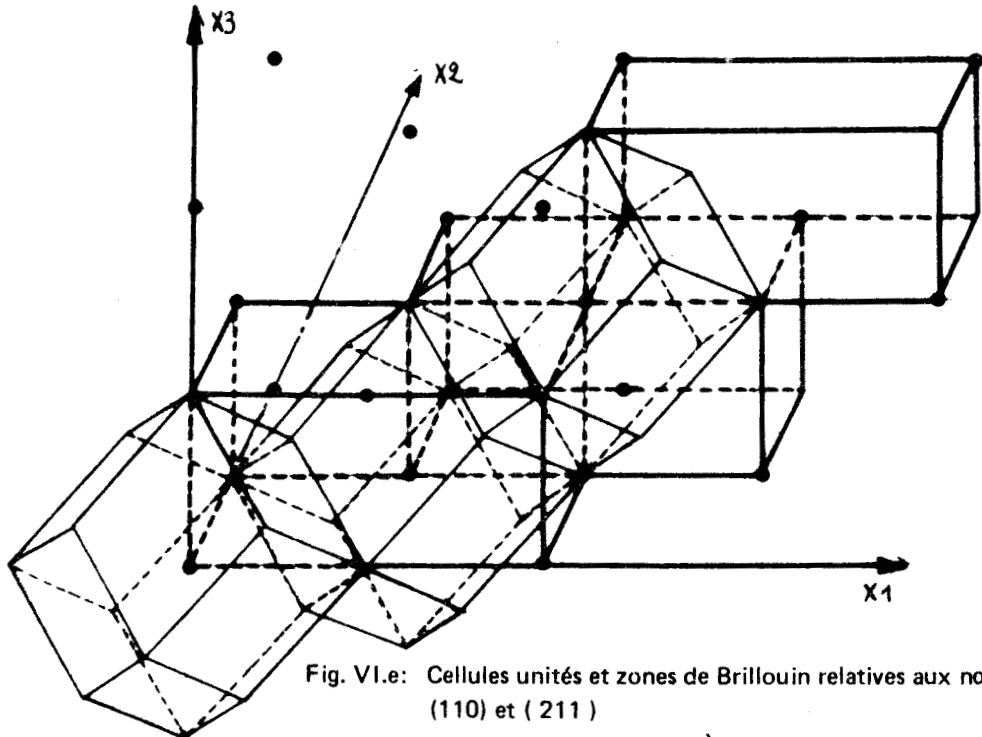


Fig. VI.e: Cellules unités et zones de Brillouin relatives aux nœuds (000) (110) et (211)

En effectuant le calcul de P_2 pour tous les points Q de la 1^{ère} zone, tous les vecteurs possibles auront donc été envisagés, à des translations du réseau près.

La série des vecteurs situés dans la cellule unité choisie est-elle exhaustive comme dans le cas de la zone ?

En traduisant la cellule ainsi définie d'un vecteur $\vec{t} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$ (où les vecteurs \vec{b}_i sont les vecteurs orthonormés de l'espace réciproque et où n_1, n_2, n_3 peuvent prendre toutes les valeurs entières) on va décrire l'ensemble du réseau réciproque comme on le fait avec les zones de Brillouin. (fig. VI. e)

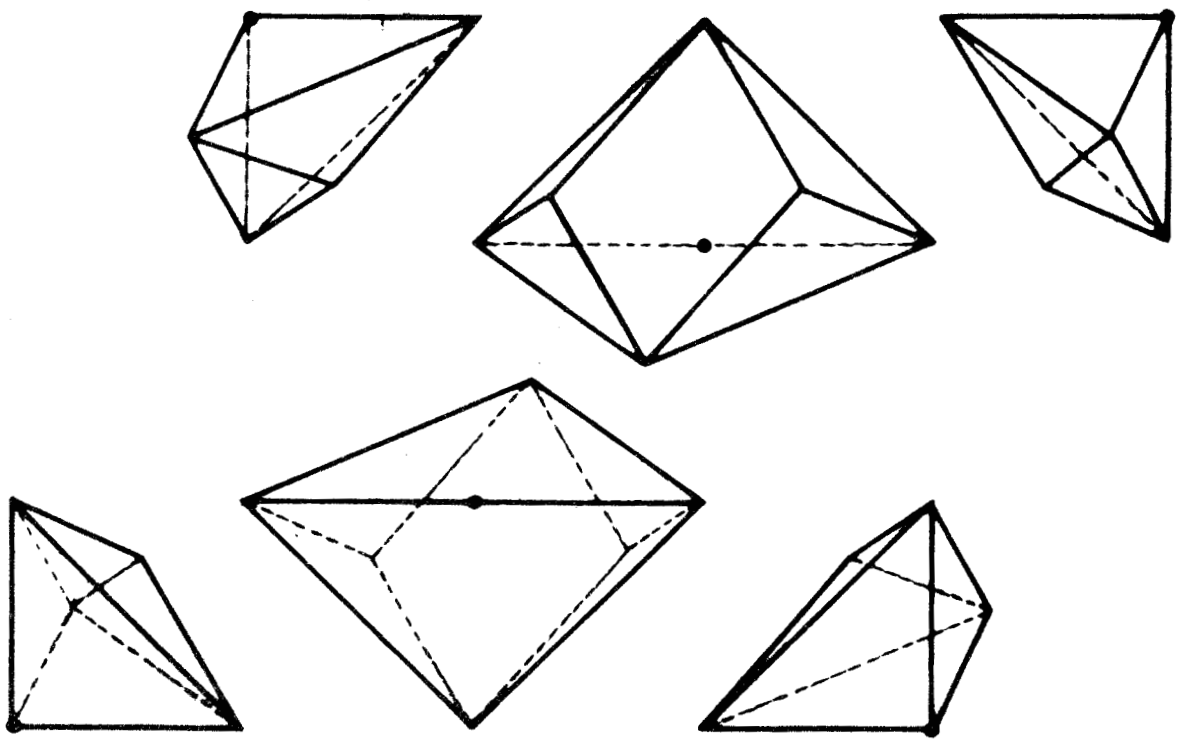


Fig.VI.f : Vue éclatée de C_4 . Décomposition en morceaux de la zone de Brillouin

On décrit par conséquent l'ensemble des vecteurs \vec{S} . La cellule contient donc l'ensemble des N' vecteurs distincts.

Le schéma (VI.e), où figurent en surimpression cellules unités et zones de Brillouin, montre que l'on peut passer de la zone à la cellule unité en déplaçant des morceaux de zone au moyen de translation du réseau réciproque faisant se correspondre entre eux des nœuds.

Cette dualité du partage de l'espace réciproque en zones de Brillouin et en cellules unités restera sous-jacent dans tout le reste de l'exposé.

Nous avons vu, en effet, que les zones de Brillouin étaient des cellules unités qui ont la particularité de posséder les mêmes éléments de symétrie que le réseau lui-même. Il n'en est pas de même pour la cellule unité prismatique que nous venons de définir. Elle possède par contre d'incontestables avantages pour la génération d'une intersection donnée à partir d'intersections élémentaires.

B- Cas d'un déplacement suivant un axe d'ordre 3.

Les critères qui ont guidé le choix de la cellule unité dans le cas précédent restent valables. La base du prisme cherché reste le même carré mais la cellule est maintenant allongée suivant l'axe d'ordre 3 qui en est une génératrice (figure VI.g)

L'attribution d'un nœud à une cellule donnée se fait de façon analogue, la cellule étant encore obtenu en translatant des morceaux de zones de Brillouin.

Toutefois les 6 morceaux de zone, ne sont plus de 2 types comme dans le cas précédent mais de 3 types comme on le verra aisément sur la figure (VI, h).

2) Utilisation des symétries - Découpage

Il est sans doute intéressant de profiter des avantages de ces deux types de cellules: c'est ce que la méthode de calcul exposé dans la suite cherche à faire.

Les éléments du calcul de P_2 (nœuds N , points Q , vecteurs \vec{S}, \vec{S}') seront définis dans la cellule unité mais, avant de procéder à la résolution de l'équation aux valeurs propres de la matrice de Fourier, on cherche les éléments «équivalents» de ceux-ci dans $ZB(O)$. L'effet des symétries (déjà étudié à propos du calcul du facteur de Debye-Waller) étant de réduire le volume de sommation à un «bloc» de volume égal à $1/48^{\text{ème}}$ de celui de la zone de Brillouin, il sera même possible de réduire la recherche des éléments «équivalents» à un «bloc».

A l'intérieur de $ZB(O)$, les opérations de symétrie réalisent des échanges de blocs entre eux.

Connaissant donc les solutions de la matrice de Fourier en tous les points d'un «bloc» A, il sera possible de les connaître dans tout autre «bloc» B si l'on connaît l'opération de symétrie qui amène A sur B; (voir Annexe A) ceci implique l'idée d'un catalogue de solutions. Il est impossible de réaliser un tel catalogue pour tous les points de A. En pratique ce catalogue renfermera les solutions en un nombre N de points dont les positions sont repérées dans un découpage comme pour le calcul du facteur D.W.

Le calcul de P_2 comporte une sommation sur un ensemble de couples (\vec{S}, \vec{S}') . Ces vecteurs seront obtenus comme l'indique la figure (VI, i).

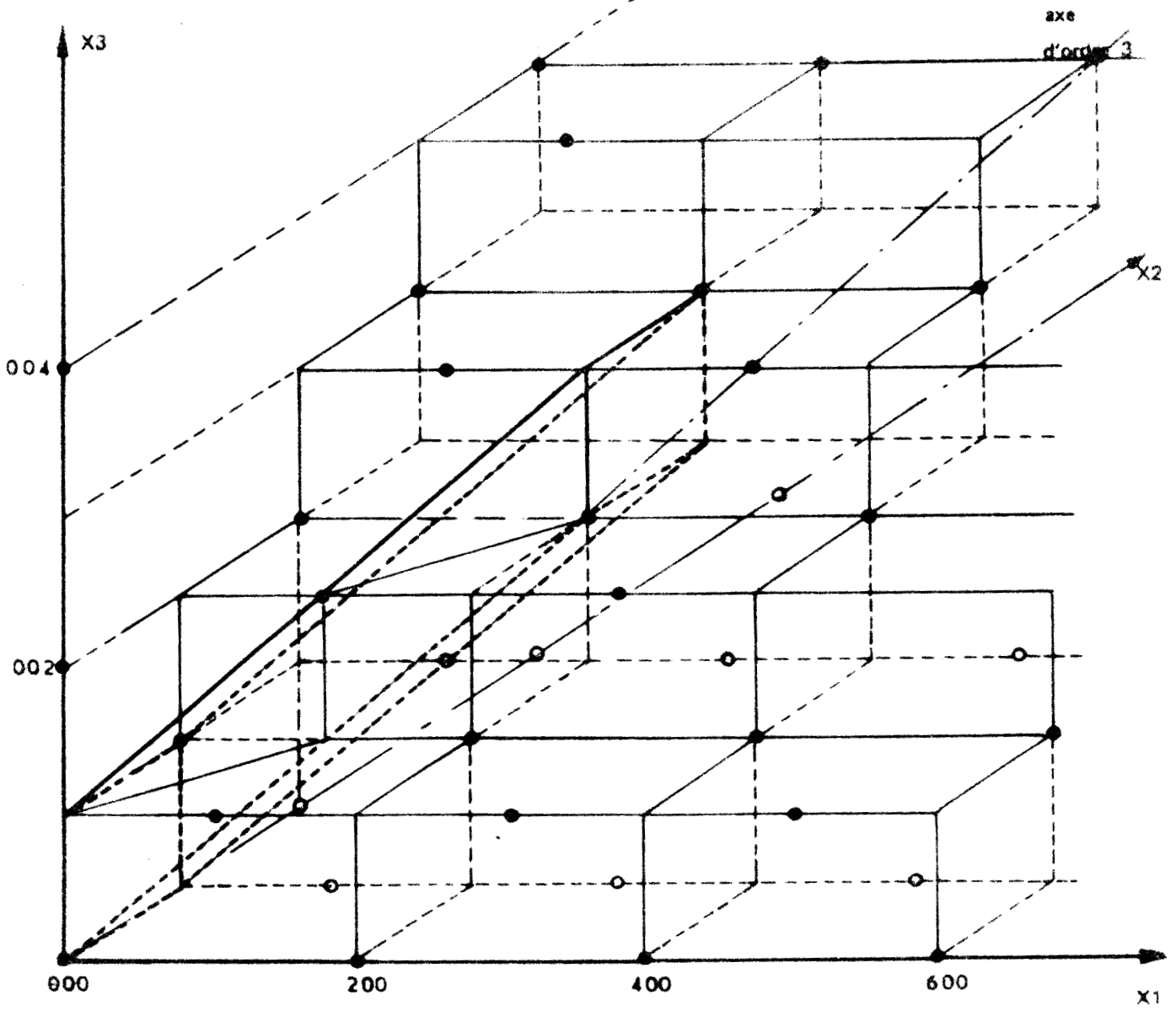


Fig. VI. g : Cellule unité relative à l'axe d'ordre 3 dans la base des axes $\bar{4}$

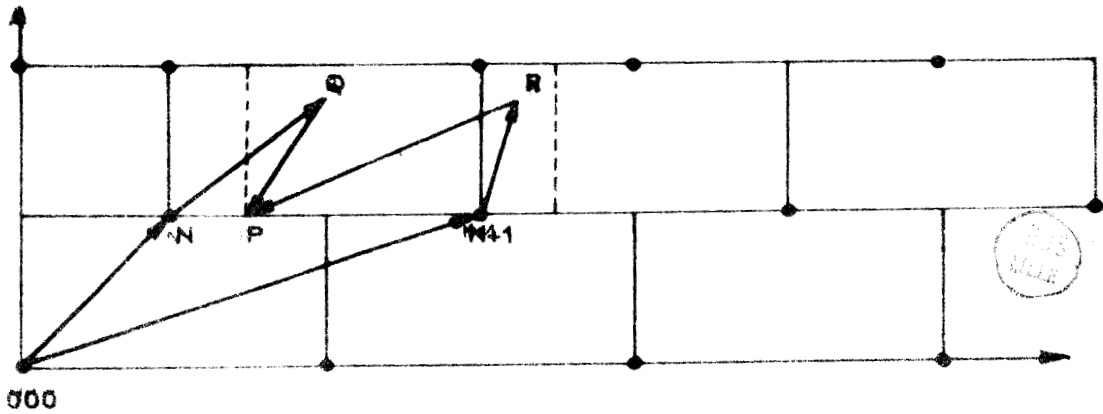


fig.VI.i : couple S, S'

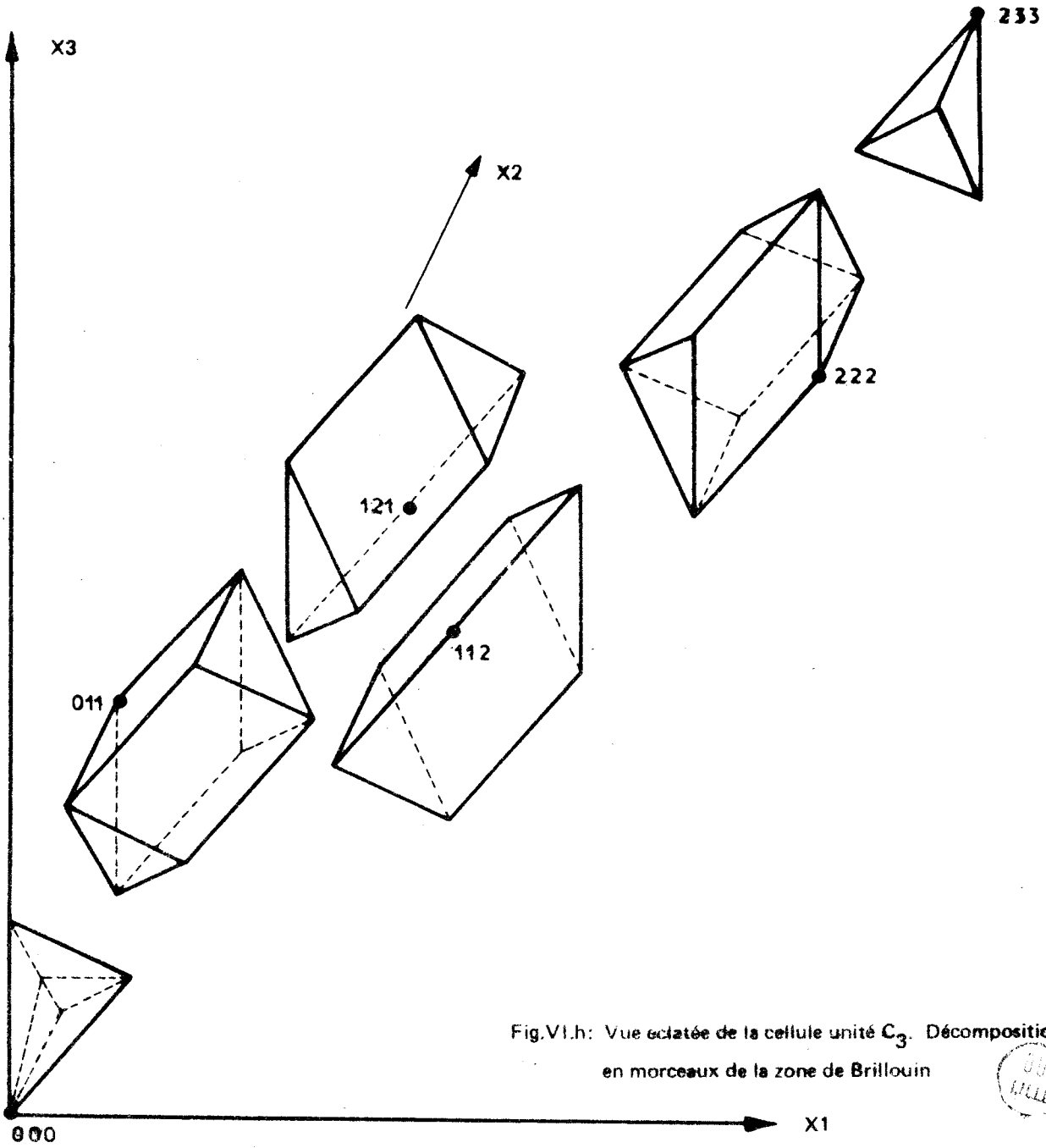


Fig.VI.h: Vue éclatée de la cellule unité C_3 . Décomposition en morceaux de la zone de Brillouin



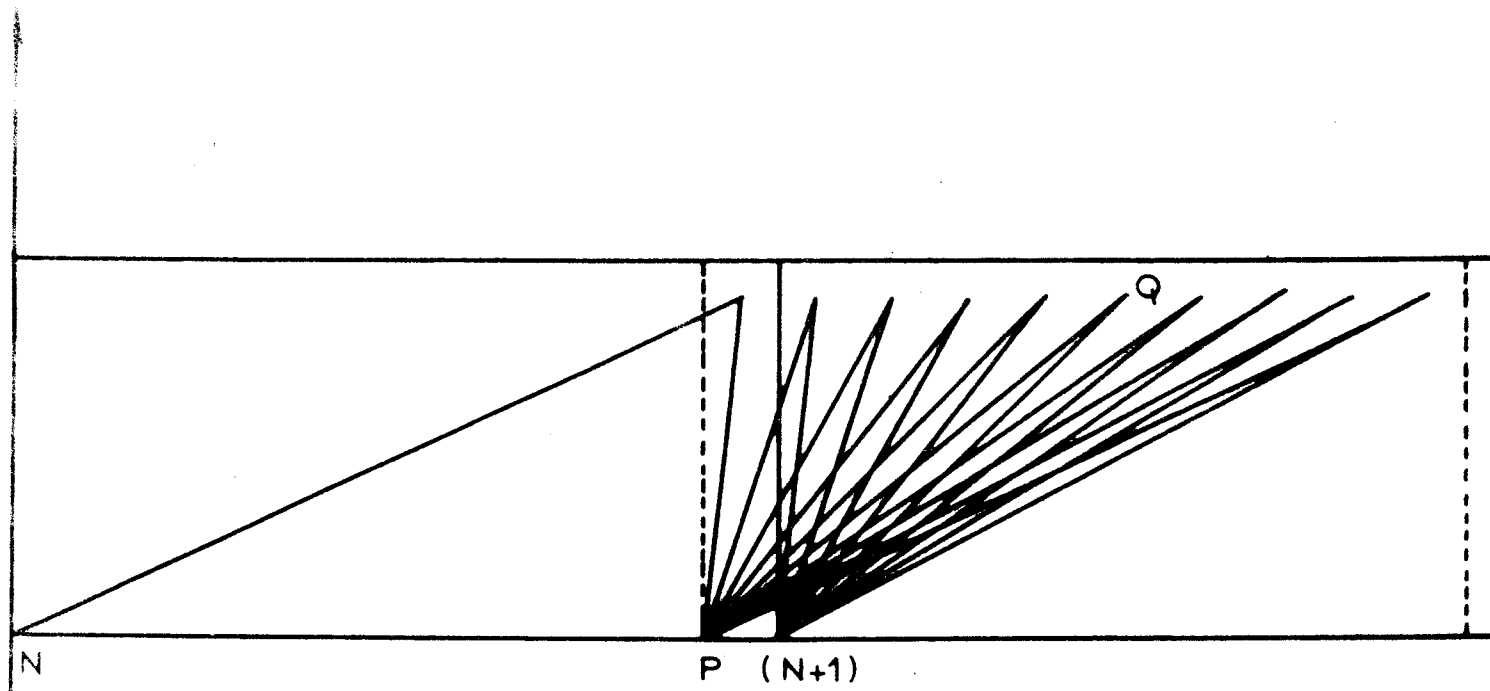
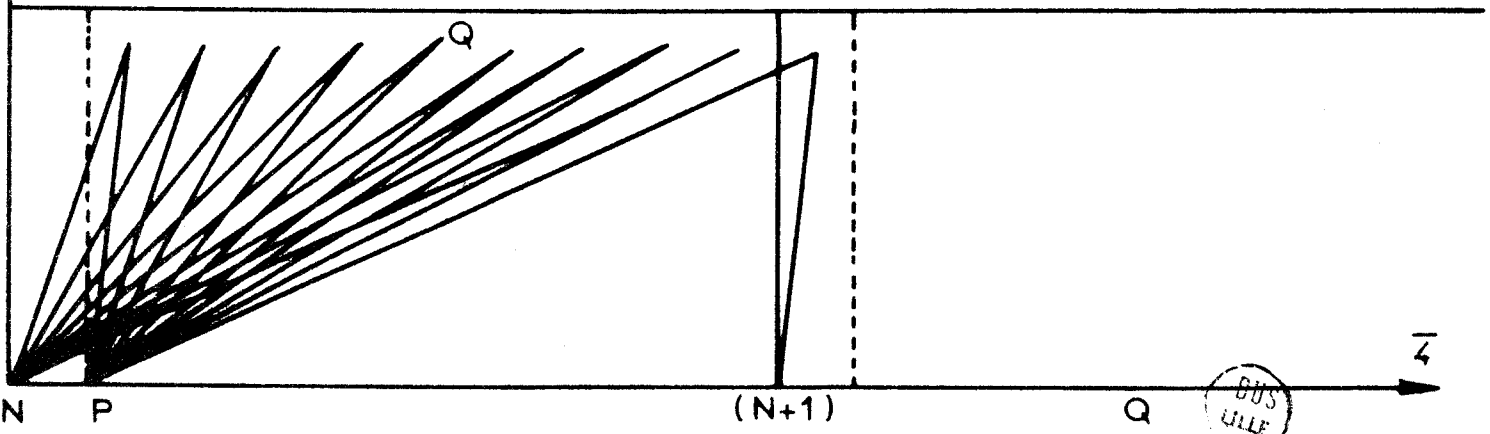


Fig.VI.j: Equivalence des couples \vec{S}, \vec{S}' pour 2 points homologues ($h=0, 1$ et $1, 0$)



Soit $C(N)$ la cellule relative au nœud N , $C(X)$ la cellule « mobile » relative au point P où l'on évalue P_2 .

Le calcul de P_2 au point P nécessite une sommation sur des vecteurs \vec{S} et \vec{S}' appartenant aux intersections de $C(X)$ avec toutes les autres cellules, ici $C(N)$ et $C(N+1)$.

Ces vecteurs seront dans le premier cas tels que

$$\vec{ON} + \vec{NQ} + \vec{QP} = \vec{OP} \quad \text{qui n'est autre que} \quad \vec{M} + \vec{S} + \vec{S}' = \vec{X}$$

et dans le second tels que

$$\vec{O(N+1)} + \vec{(N+1)R} + \vec{RP} = \vec{OP} \quad \text{qui n'est autre que} \quad \vec{M}' + \vec{S} + \vec{S}' = \vec{X}$$

Les points Q et R que doit nous fournir le découpage de la cellule sont alors définis

par

$$Q \in C(N) \cap C(X)$$

$$R \in C(N+1) \cap C(X)$$

Il est clair que le pas du découpage de la cellule doit être adapté au pas utilisé sur l'axe considéré pour faire le calcul de P_2 .

Le découpage de l'ensemble des cellules unités de l'espace réciproque constitue un sous-réseau fixe.

La cellule « mobile » se déplace par valeurs discrètes par rapport à ce sous-réseau suivant la position du point où l'on veut faire le calcul de P_2 .

Il faut que ces déplacements de la cellule « mobile » soient des multiples du pas du découpage si l'on veut obtenir dans chaque cas des points appartenant au sous-réseau.

3) Méthode de calcul - Organigrammes:

La mise sous forme tensorielle du calcul de P_2 , explicitée en (I, B) et en (II), fait apparaître une séparation essentielle entre le tenseur A dépendant uniquement du vecteur \vec{X} et dont les éléments changent quand change le point où s'effectue le calcul et le tenseur Φ qui ne dépend que des couples de vecteurs associés (\vec{S}, r) (\vec{S}', r') et par conséquent des positions respectives des cellules fixe et « mobile ». La figure (VI, j) montre qu'il n'est pas utile de faire le calcul des éléments de Φ pour des vecteurs \vec{X} tels que

$$\vec{X} \notin [0, b_1/2]$$

puisque les couples de vecteurs intervenant dans le calcul sont identiques pour deux points symétriques par rapport au milieu du grand côté de la cellule unité (points homologues). Les tenseurs A devront par contre être connus en tous les points P où l'on souhaite calculer P_2 . Le calcul de P_2 sera donc mené de façon à ne calculer qu'une seule fois les quantités qui peuvent l'être, par exemple les Φ pour toute une série de points homologues.

Le catalogue de solutions doit être fait au moyen des quantités les plus élaborées possibles de façon à réduire le volume des calculs ultérieurs.

Les relations (II, 8) montrent qu'il faut utiliser des expressions du type:

$$\varphi_{\alpha\gamma} = \sum_r \xi_{\alpha} \xi_{\gamma}^* \frac{E}{\nu^2}$$

Toutes les informations concernant valeurs propres, vecteurs propres, fréquence, énergie sont présentes dans ces expressions, ainsi que la sommation sur l'indice de branche r.

La mise en mémoire rapide d'une telle quantité d'information s'avérant impossible, il a fallu faire appel, pour le calcul suivant l'axe 4, à l'extension mémoire rapide de l'ordinateur que constitue le tambour et, cette solution s'avérant a priori encore insuffisante dans le cas de l'axe 3, modifier sensiblement l'algorithme en scindant le programme en plusieurs parties et en ayant recours à la mémoire lente que constitue la bande magnétique en plus du tambour.

- Pour tous les points du sous-réseau, c'est le même tenseur A (X) qui intervient (les éléments de ces tenseurs sont calculés dans un programme annexe et rentrés en données).
- Un point du sous-réseau détermine un couple de vecteurs \vec{S} et \vec{S}' .
- Une procédure de recherche indique à quels 48^{ème} de ZB correspondent ces vecteurs, quelles opérations de symétrie permettent de passer des solutions catalogues aux solutions en ces points ainsi que les translations donnant les vecteurs réduits correspondants. (voir à ce sujet l'annexe B).
- L'opération $\sum_N \varphi(S) \cdot \varphi(S')$, où N est le nombre de couples (\vec{S}, \vec{S}') donc celui de points du sous-réseau, est réalisée par une série de boucles générant l'ensemble des points du sous-réseau.

Le résultat en est Φ , tenseur (36 x 36) complexe hermitique dont tous les éléments ne sont heureusement pas calculés! Seuls interviennent en effet les éléments qui seront multipliés par des éléments non nuls du tenseur A. Il y a 25 éléments non nuls pour A_4 et 9 pour A_3 , comme le montre le tableau (VI, k):

Le produit contracté $A \cdot \Phi$ donne la valeur de P_2 .

Les résultats sont obtenus pour la série des points homologues puisque, si les tenseurs A changent en chacun d'eux, le tenseur Φ reste le même pour toute la série et qu'il est intéressant d'en tenir compte.

• Axe 4

1R-II-R
.....						
.....						
.....						
R					R ² R ₁	R ₁ R ²
I					R ₁ I ²	I ² R ₁
.....						
I					R ₁ I ²	I ² R ₁
R					R ² R ₁	R ₁ R ²

• Axe 3

1C-C
.....						
.....						
.....						
.....						
.....						
C					cc*	cc*
.....						
C					cc*	cc*

Tableaux (VI, k)

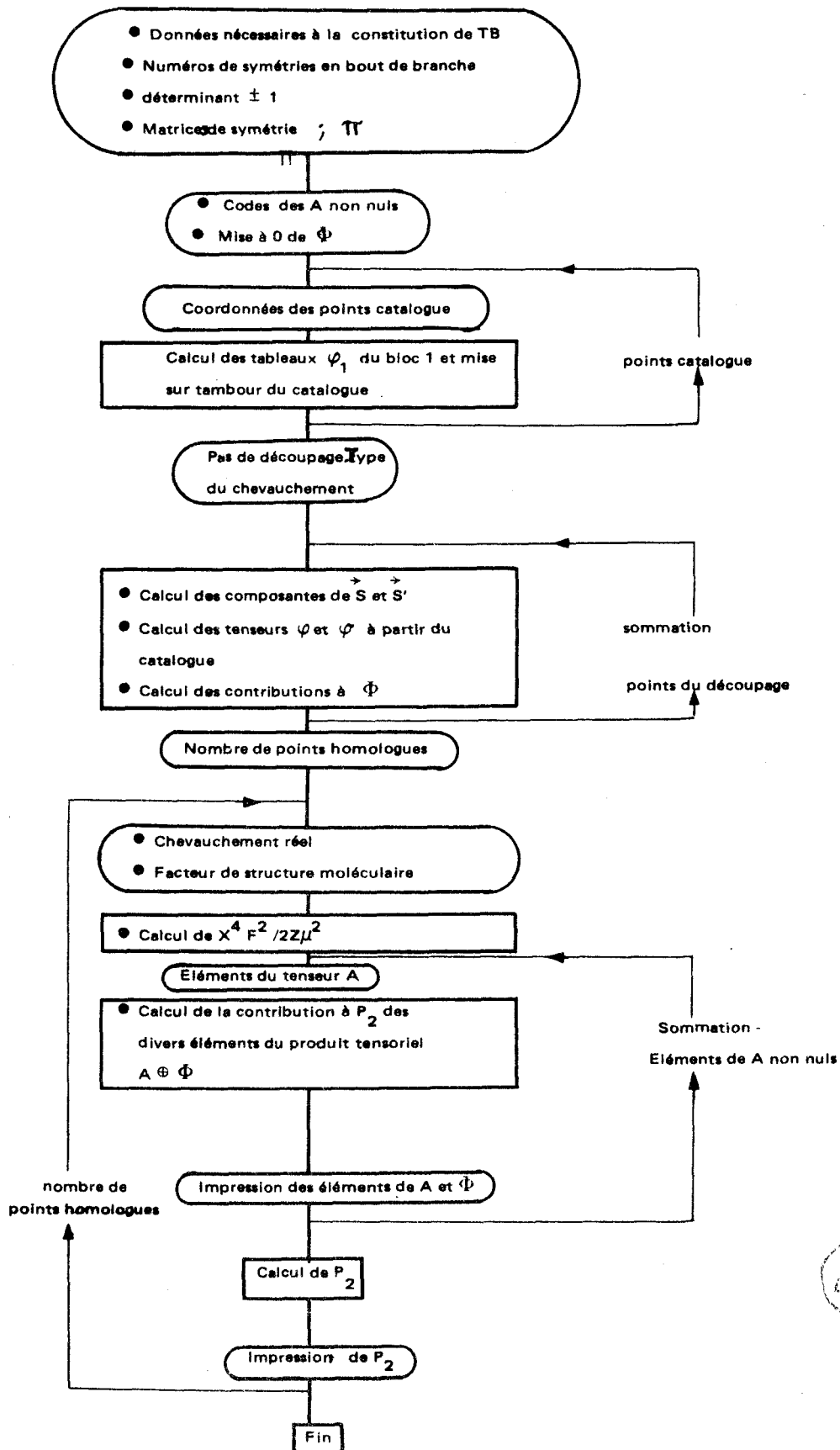
R est réel, I un imaginaire et c un complexe. Ils correspondent aux quantités qui interviennent dans les tenseurs α



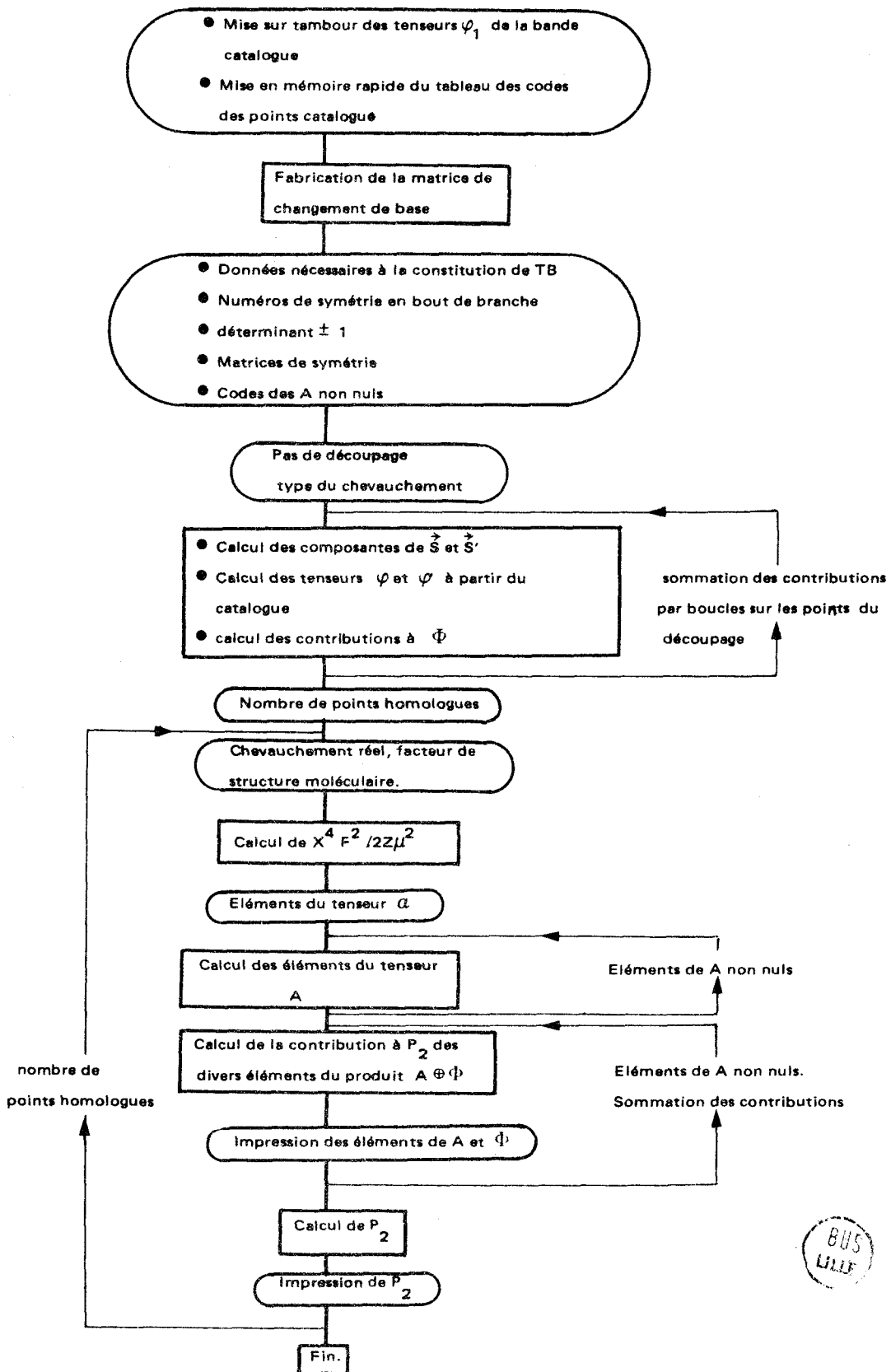
Ces résultats ont été reportés dans les tableaux (VI, l et m) Ils servent également à tracer la courbe «P₂ calculé».

Le calcul du pouvoir diffusant d'ordre 2 est, de toute évidence, un calcul long et important. Il serait certainement utile d'essayer de dégager des méthodes de calcul approché.

ORGANIGRAMME DU CALCUL DE P_2 SUIVANT $\bar{4}$



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME PRINCIPAL DE CALCUL DE P_2 SUIVANT 3



4) Recherche d'une méthode de calcul approché de P_2 (approximation 1)

Il est nécessaire, dans ces conditions, de faire des hypothèses simplificatrices à propos de l'expression permettant l'évaluation de P_2 .

- hypothèse sur l'énergie 4.

On la suppose donnée par la relation simple, $E \sim kT$, bien vérifiée en général.

- hypothèse du découplage des modes de vibration et de libration (fréquence ν_{AC} et ν_{OP}). Nous avons déjà vu au chapitre V que la validité de cette hypothèse variait de façon sensible suivant les valeurs utilisées pour les fréquences.

Ici encore, tout va dépendre de ce choix.

- hypothèse sur les fréquences.

→ les fréquences optiques sont supposées constantes.

L'expérience montre qu'il n'est pas rare que les courbes de dispersion de fréquences présentent des variations importantes pour ces modes.

Il est alors possible de définir une valeur moyenne de la fréquence optique:

$$\frac{1}{\nu_{OP}^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\nu_1^2} + \frac{1}{\nu_2^2} + \frac{1}{\nu_3^2} \right)$$

Dans le cas de l'HMT ce choix est nécessairement simplifié car il n'existe qu'une seule fréquence optique ν_0 comme expérimentalement.

Il s'agit en effet de la fréquence au centre de la zone et on adopte dans ce cas :

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_0$$

Ne tenant pas correctement compte de la dispersion des fréquences optiques il faut s'attendre à introduire des erreurs importantes si cette dispersion devient importante

→ pour les branches acoustiques on adopte une «valeur quadratique moyenne»

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ de la vitesse de propagation quelle que soit la direction de \vec{S} . Cette vitesse moyenne est calculée à partir des constantes élastiques. Ceci revient à supposer que les fréquences de branches acoustiques varient linéairement. C'est bien vérifié aux basses fréquences, très mal ensuite.

L'expression des éléments du tenseur Φ devient alors:

$$\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta} = k^2 T^2 \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \left[\sum_r \left(\xi_{AC\alpha} \xi_{AC\gamma}^* \frac{1}{\nu_{AC}^2} + \xi_{OP\alpha} \xi_{OP\gamma}^* \frac{1}{\nu_{OP}^2} \right) \right. \\ \left. \sum_{r'} \left(\xi'_{AC\beta} \xi'_{AC\delta} \frac{1}{\nu_{AC}^2} + \xi'_{OP\beta} \xi'_{OP\delta} \frac{1}{\nu_{OP}^2} \right) \right]$$

$$= k^2 T^2 \sum_{S, S'} \left[\left(\sum_r \frac{\xi_{AC\alpha} \xi_{AC\gamma}^*}{\nu^2} \right) \left(\sum_{r'} \frac{\xi_{AC\beta} \xi_{AC\delta}^*}{\nu'^2} \right) + \left(\sum_r \frac{\xi_{AC\alpha} \xi_{AC\gamma}^*}{\nu^2} \right) \left(\sum_{r'} \frac{\xi_{OP\beta} \xi_{OP\delta}^*}{\nu'^2} \right) + \right. \\ \left. + \left(\sum_r \frac{\xi_{OP\alpha} \xi_{OP\gamma}^*}{\nu^2} \right) \left(\sum_{r'} \frac{\xi_{OP\beta} \xi_{OP\delta}^*}{\nu'^2} \right) + \left(\sum_r \frac{\xi_{OP\alpha} \xi_{OP\gamma}^*}{\nu^2} \right) \left(\sum_{r'} \frac{\xi_{AC\beta} \xi_{AC\delta}^*}{\nu'^2} \right) \right]$$

Dans le calcul approché de P_2 fait en [1], on utilise pour calculer ces termes $\sum \frac{\xi^4}{\nu^4}$, la fréquence ν_0 pour les librations, la proportionnalité de ν_{AC} au vecteur de propagation \vec{S} pour les translations et l'orthonormalisation des vecteurs propres. La connaissance de la contribution à P_2 des vibrations de translations passe donc par l'évolution d'une quantité du type $\frac{1}{\tau} \sum M = \frac{1}{\tau} \sum_{\text{volume}} \frac{d\tau}{S^2 S'^2}$ d'intersection

où les zones de Brillouin sont assimilées à des sphères de volume $\tau = \frac{4}{3} \pi R^3$.

Un calcul du même type a été repris ici; on obtient P_2 du moyen de la relation:

$$P_2 = \frac{X^4 F^2 k^2 T^2}{2Z\mu^2} \left[\frac{\sum M}{\tau V^2} \sum_{\alpha\beta} |\mathcal{C}_{\alpha\beta}|^2 + \frac{\sum M}{V^2 \nu_0^2} \sum_{\alpha\beta} |\mathcal{R}_{\alpha\beta}|^2 + \frac{1}{\nu_0^2} \sum_{\alpha\beta} |\mathcal{R}_{\alpha\beta}|^2 \right]$$

Les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas satisfaisants comme le montre le graphe correspondant (approximation 1).

De plus l'introduction des « valeurs moyennes » est artificielle.

5) Recherche d'une méthode de calcul de P_2 (approximation 2) :

L'analogie qui existe entre les relation donnant le facteur de Debye-Waller et le pouvoir diffusant d'ordre 2 a déjà été signalée.

On peut chercher à tirer profit de cette similitude en introduisant dans M_2 le maximum d'éléments connus tirés de B_c^j .

Cette façon de procéder est intéressante car les éléments du tenseur de Debye-Waller sont des grandeurs que l'on obtient expérimentalement.

Ils sont en effet l'aboutissement des méthodes d'affinement de structure. Un lien direct entre P_2 et B_c^j fournissant une valeur correcte du pouvoir diffusant permettrait d'éviter un calcul très important.

$$\left[\sum_{\vec{S}} \sum_r \xi_{\alpha}^j \xi_{\gamma}^{j*} \frac{E}{\nu^2} \right] \left[\sum_{\vec{S}'} \left(\sum_{r'} \xi_{\beta}^j \xi_{\delta}^{j*} \frac{E'}{\nu'^2} \right) \right]$$

Il est peut être utile de préciser que le point de départ de ce raisonnement est un produit de 2 sommes et non une somme double comme il en apparaît dans les expression déjà rencontrées.

Nous allons chercher à retrouver dans ce produit des éléments connus.

La connaissance des éléments du tenseur B_c^j permet d'exprimer la quantité $\sum_{S,r} \xi_\alpha \xi_\beta^* \frac{E}{v^2}$

L'hermiticité de la matrice de Fourier entraîne qu'il est indifférent que la sommation soit faite sur des vecteurs $\vec{S} = OQ_0$ ou des vecteurs $\vec{T} = Q_0O$

Dans la photométrie réalisée par le calcul de P_2 au point P, il est possible d'introduire un vecteur $\vec{NP} = \vec{\Delta S}$

Calculer P_2 au point P se fait donc en repérant le vecteur de diffusion \vec{X} au moyen du vecteur $\vec{\Delta S}$ issu du nœud N.

On a établi la relation:

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \left(\sum_r \xi_\alpha \xi_\gamma^* \frac{E}{v^2} \right) \left(\sum_{r'} \xi'_\beta \xi'_\delta^* \frac{E'}{v'^2} \right)$$

où la sommation porte sur tous les points Q du réseau de Gibbs tels que

$$Q \in C_P \quad \text{avec} \quad \vec{M} + \vec{S} + \vec{S}' = \vec{X}$$

Pour faire un calcul par résolution de l'équation aux valeurs propres de la matrice de Fourier, il n'est pas nécessaire que les vecteurs de propagation soient fondamentaux.

Si les \vec{S} le sont, on peut très bien choisir des vecteurs $\vec{S}' = (\vec{X} - \vec{M}) - \vec{S}$ qui ne le seront pas.

Posons donc $\vec{S}' = -\vec{S} + \vec{\Delta S}$ et isolons dans le produit introduit précédemment les N' termes relatifs au vecteur \vec{S} donné:

$$\left(\sum_r \xi_\alpha^j \xi_\gamma^{j*} \frac{E}{v^2} \right)_{\vec{S}} \sum_{-S+\Delta S} \left(\sum_{r'} \xi_\beta^{j'} \xi_\delta^{j'*} \frac{E'}{v'^2} \right)_{-\vec{S} + \vec{\Delta S}} \quad (VI, 1)$$

En donnant à $\vec{\Delta S}$ N' valeurs contenues dans la première zone de Brillouin on obtient les N' vecteurs \vec{S}' présents dans le calcul des éléments Φ .

Formons la somme sur l'ensemble des vecteurs \vec{S} des quantités (VI,1). En remarquant que les sommations sur \vec{S} et sur $\vec{\Delta S}$ sont indépendantes, on obtient:

$$\sum_{\vec{\Delta S}} \sum_{\vec{S}} \left(\sum_r \xi_\alpha^j \xi_\beta^{j*} \frac{E}{v^2} \right)_{\vec{S}} \left(\sum_{r'} \xi_\beta^{j'} \xi_\delta^{j'*} \frac{E'}{v'^2} \right)_{-\vec{S} + \vec{\Delta S}} \quad (VI, 2)$$

Avec la notation adoptée, on reconnaît dans l'expression entre crochets $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{\Delta S})$. (VI,2) représente donc la somme des éléments Φ sur les $\vec{\Delta S}$ appartenant à la zone de Brillouin.

Les vecteurs $\vec{\Delta S}$ étant en nombre N' , il est possible de dire que les éléments du tenseur Φ ont une «valeur moyenne» $\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}$ définie par la relation

$$\overline{\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}} = \frac{1}{N'} \sum_{\vec{\Delta S}} \Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}(\vec{\Delta S})$$

L'expression des éléments $\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}$ ne fait intervenir que des quantités liées au calcul du facteur de Debye-Waller.

En conservant toujours l'hypothèse du découplage des modes de vibrations, on peut alors exprimer les éléments $\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}$ relatifs aux divers modes en fonction des éléments du tenseur de Debye-Waller:

- Φ^R ne fait intervenir que les composantes de libration.

$$\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}^R = N' (4\pi^2 \mu^j)^2 \rho_{\alpha}^j \rho_{\gamma}^j \rho_{\beta}^j \rho_{\delta}^j R_{\alpha\gamma}^j R_{\beta\delta}^j$$

On peut, avec une bonne approximation, considérer que $\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}(\vec{\Delta S}) = c^{ste} \forall \alpha, \beta, \gamma, \delta$ sans retenir toutes les hypothèses de l'approximation précédente.

Pour la définition de cette valeur moyenne Φ , tout se passe donc comme si on admettait l'hypothèse des vibrations découplées mais en faisant intervenir les fréquences correctes compte tenu du couplage.

- Φ^T ne fait intervenir que des composantes de translations. Afin de dégager une meilleure approximation, on peut admettre pour les courbes de dispersion de fréquences acoustiques un profil sinusoïdal tel que, pour la branche r:

$$\nu_r = V_r \cdot \frac{2}{\pi} S_M \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{S}{S_M}\right)$$

où V_r représente la vitesse de propagation des ondes de basse fréquence.

Pour connaître les éléments $\Phi_{\alpha\gamma\beta\delta}$ il faut donc évaluer des quantités du type $\int_{\tau} Y(|\vec{\Delta S}|) d\tau$ où

interviennent:

$$Y = \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \frac{\pi^2}{4S_M^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{S}{S_M}\right)}$$

et

$$Y = \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \frac{\pi^4}{16S_M^2 S_M'^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{S}{S_M}\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{S'}{S_M'}\right)}$$

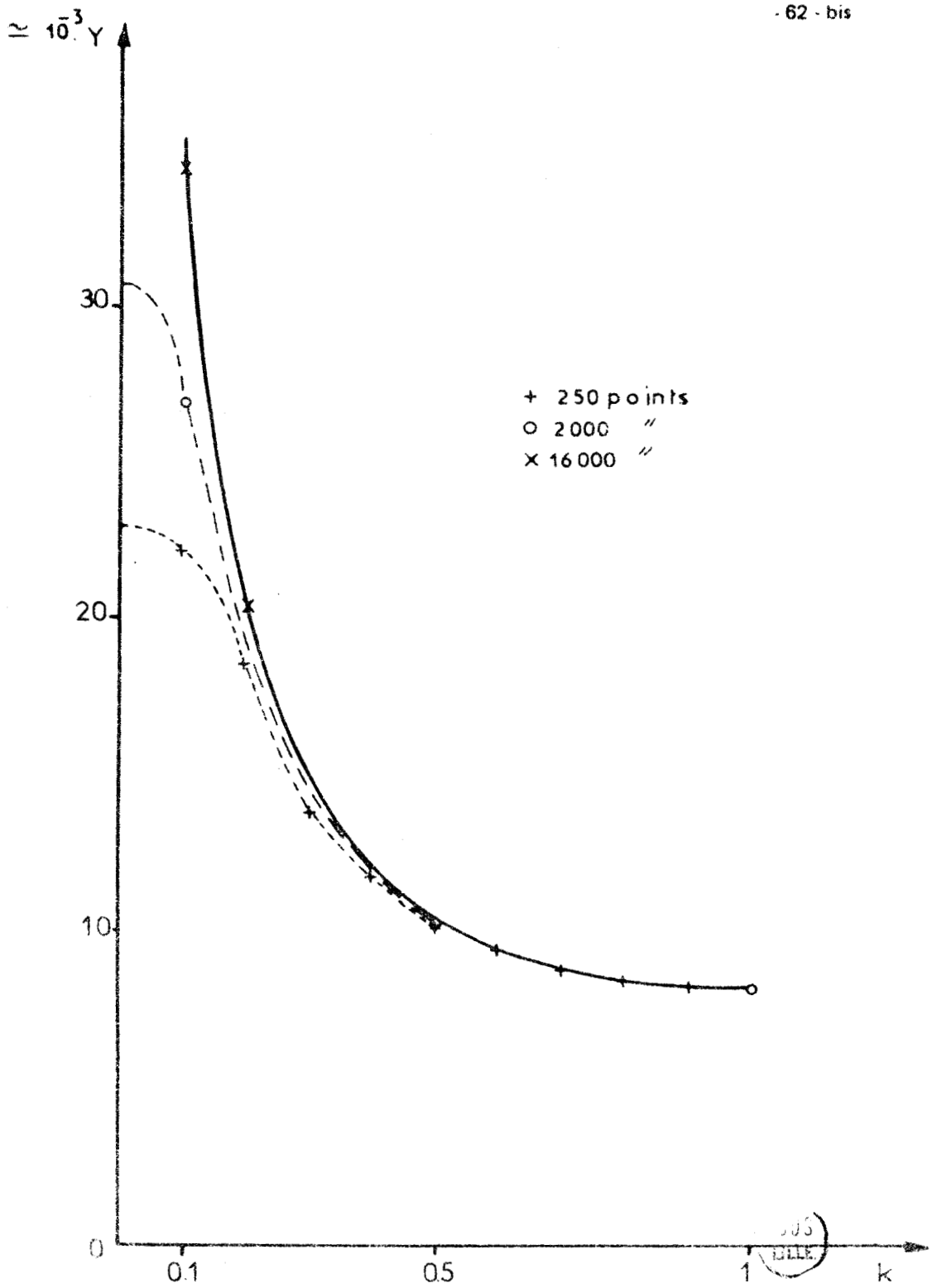


Fig. VI, n : Evolution de Y en fonction N

Tableau (VI, I) - Pouvoir diffusant P₂ suivant l'axe 4.

k	P ₂ calculé	P ₂ approx.2	P ₂ diagonal	k	P ₂ calculé	P ₂ approx.2	P ₂ diagonal
0,1	<10 ⁻⁴			4,1	0,0012	"	
0,2	"			4,2	0,0019	0,001	
0,3	0,0002			4,3	0,0027	0,002	
0,4	0,0005			4,4	0,0036	0,003	
				4,5	0,0047	0,004	
0,5	0,0010	0,001		4,6	0,0057	0,005	
0,6	0,0018	0,002		4,7	0,0069	0,007	
0,7	0,0030	0,003		4,8	0,0083	0,008	
				4,9	0,0100	0,010	
0,8	0,0045	0,005		5	0,0117	0,0131	0,0126
0,9	0,0063	0,007		5,1	0,0140	0,0146	
1	0,0082	0,0097	0,0084	5,2	0,0164	0,017	
1,1	0,0103	0,012		5,3	0,0192	0,019	
				5,4	0,0224	0,022	
1,2	0,0123	0,014		5,5	0,0260	0,025	
1,3	0,0143	0,016		5,6	0,0300	0,029	
1,4	0,0164	0,018		5,7	0,0341	0,032	
1,5	0,0184	0,021		5,8	0,0388	0,036	
1,5	0,0184	0,021		5, 9	0,0439	0,041	
1,6	0,0206	0,023		6,00			
1,7	0,0226	0,025		6,1	0,0546	0,053	
1,8	0,0253	0,027		6,2	0,0596	0,059	
1,9	0,0265	0,028		6,3	0,0625	0,063	
2,0				6,4	0,0671	0,070	
2,1	0,0241	0,024		6,5	0,0712	0,076	
2,2	0,0220	0,022		6,6	0,0764	0,084	
2,3	0,0200	0,019		6,8	0,0916	0,104	
2,4	0,0184	0,018		6,9	0,1013	0,116	
2,5	0,0168	0,016		7	0,1136	0,132	0,116
2,6	0,0150	0,015		7,1	0,1273	0,149	
2,7	0,0132	0,013		7,2	0,1424	0,172	
2,8	0,0113	0,011		7,3	0,1590	0,198	
2,9	0,0096	0,010		7,4	0,1795	0,232	

k	P ₂ calculé	P ₂ approx.2	P ₂ diagonal	k	P ₂ calculé	P ₂ approx.2	P ₂ diagonal
3	0,0080	0,0084	0,0081	7,5	0,02045	0,275	
3,1	0,0063	0,006		7,6	0,2434	0,344	
3,2	0,0047	0,004		7,7	0,2948	0,415	
3,3	0,0035	0,003		7,8	0,4117	0,578	
3,4	0,0024	0,002		7,9	0,5187	0,726	
3,5	0,0014	0,001		8,0			
3,6	0,0008	<10 ⁻³		8,1	0,5545		
3,7	0,0004	"					
3,8	0,0002	"					
3,9	0,0003	"					
4,0							

Tableau (VI,m): Pouvoir diffusant P_2 suivant l'axe 3

	P_2 calculé	P_2 approx.2	P_2 diagonal	k	P_2 calculé	P_2 approx.2	P_2 diagonal
1	$0,29 \cdot 10^{-4}$			4,1	0,0076		0,0075
2	0,0003			4,2	0,0081		
3	0,001			4,3	0,0083		
4	0,0027			4,4	0,0085		
5	0,0050	0,0057		4,5	0,0086	0,0095	
6	0,0077	0,0081	0,0078	4,6	0,0086	0,0089	0,0086
7	0,0089	0,0093		4,7	0,0079	0,0081	
8	0,0080	0,0087	0,0081				
9	0,0055	0,0065					
	0,0034	0,0040	0,0035				
1	0,0031	0,0035					
2	0,0068	0,0073	0,0069				
3	0,0170	0,0175					
4	0,0341	0,0360	0,0340				
5	0,0534	0,0610					
6	0,0783						
7	0,1110						
8	0,1718						
9	0,2974		0,3000				
1	0,3709		0,3750				
2	0,2702						
3	0,2255						
4	0,2113						
5	0,1982	0,2240					
6	0,1880	0,1940	0,1870				
7	0,1546	0,1580					
8	0,1167	0,1230	0,1160				
9	0,0798	0,0910					
	0,0552	0,0636	0,0547				
1	0,0370	0,0417					
2	0,0245	0,0256	0,0240				
3	0,0145	0,0147					
4	0,0075	0,0077	0,0075				
5	0,0036	0,0040					
6	0,0019						
7	0,0018						
8	0,0028						
9	0,0046		0,0045				

On peut en déduire que sauf au voisinage des nœuds (où le nombre de points du découpage est a priori insuffisant) l'approximation 2 constitue une méthode efficace et de bonne précision pour obtenir l'allure de la variation du pouvoir diffusant d'ordre 2 en portant des éléments du tenseur de Debye-Waller, données expérimentales de base.

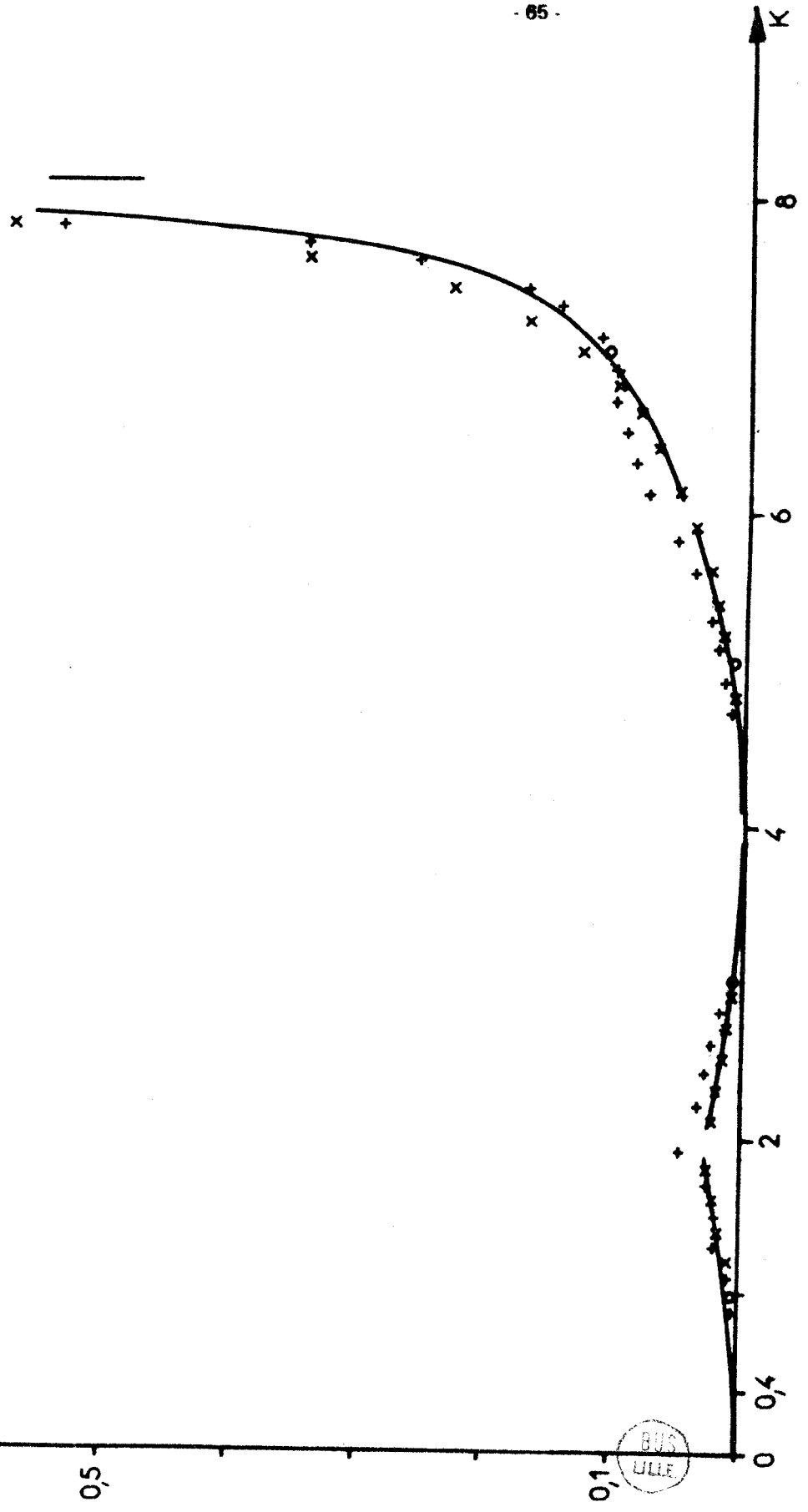
Cette méthode de calcul peut s'étendre au cas d'autres cristaux plus complexes que HMT à condition par exemple d'introduire des facteurs de phase.

Elle permet aussi, en adoptant une démarche tout à fait analogue, d'obtenir une valeur approchée du pouvoir diffusant d'ordre 3 P_3 à partir des mêmes éléments.

Il est probable que cette détermination rapide est assez sûre de P_3 permettra de supprimer certains désaccords observés en [1] entre les prévisions de la théorie et les déterminations expérimentales.

$P_{2/4}$
+ P_2 Approx 1
x P_2 Approx 2
o P_2 Diagonal
— Calculé

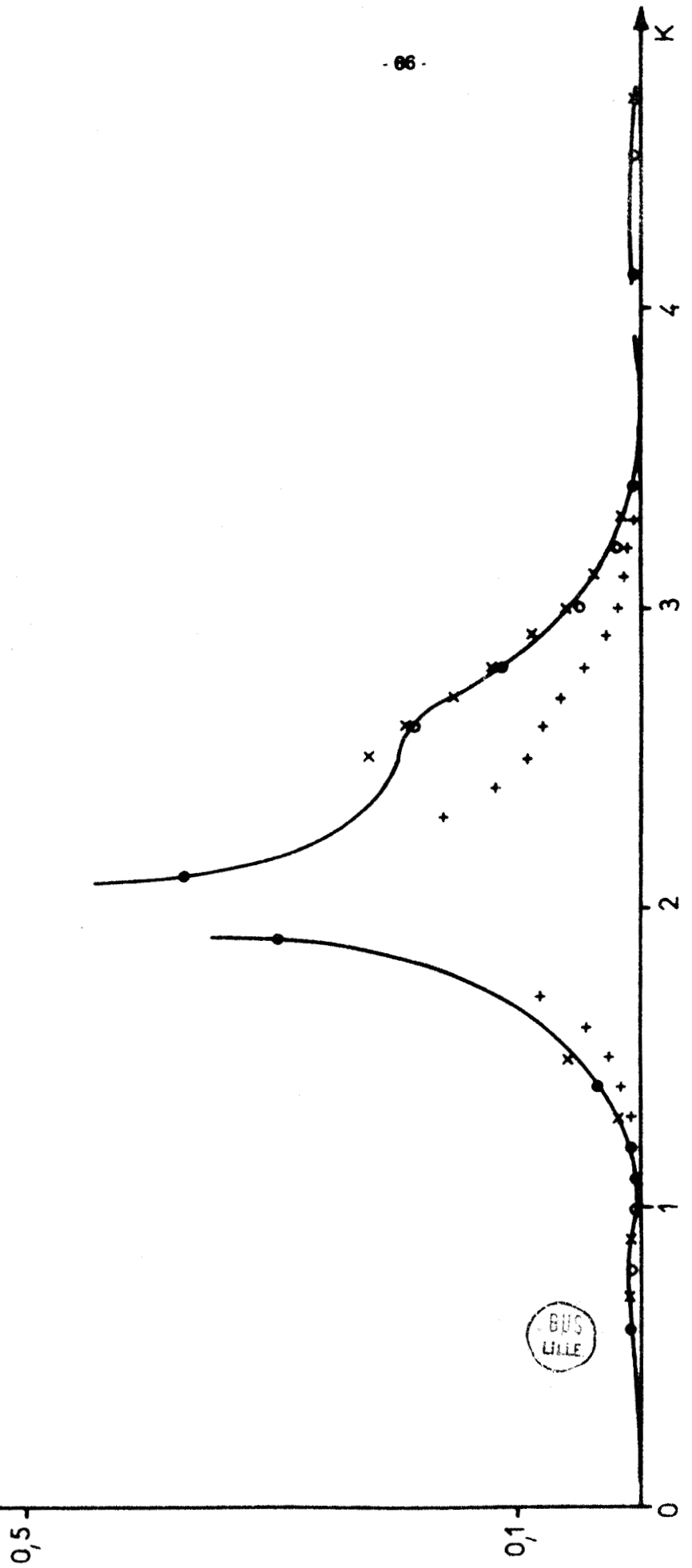
Fig: VI,0



$P_{2/3}$

Fig VI,p

- + Approx. 1
- x P_2 Approx. 2
- o P_2 Diagonal
- Calculé



CONCLUSION

=====

On peut admettre que le modèle d'interaction entre molécules rend correctement compte de la dynamique du cristal d'HMT.

La courbe de variation du facteur de DEBYE-WALLER en fonction de T est en effet parfaitement compatible avec les déterminations expérimentales antérieures. L'introduction, dans le calcul de P_2 , d'une notation tensorielle au formalisme assez lourd permet cependant un gain appréciable sur le nombre de couples de vecteurs dans la sommation. La précision du calcul fait dans ces conditions est accrue.

Une série de méthodes de calcul approché permet avec une précision relativement bonne (rarement supérieure à 10 %), d'obtenir rapidement, à partir de données expérimentales, un ordre de grandeur des quantités calculées (facteur de DEBYE-WALLER et pouvoir diffusant d'ordre 2).

Les différentes courbes qui traduisent les résultats obtenus sont en bon accord avec les déterminations expérimentales faites par diffusion de neutrons.

L'étude de l'évolution de P_2 avec la température fait l'objet d'une étude actuellement en cours au Laboratoire.

.....

ANNEXE A :

=====

Lois de transformation de la matrice dynamique par application des opérations de symétrie du groupe spatial du cristal [27] [28]

Cette annexe constitue un tout en soi et il est paru utile d'y traiter le problème le plus général en rappelant la notation et les grandeurs utilisées.

1) Position du problème:

Les modes normaux de vibration d'un cristal sont repérés par un vecteur d'onde \vec{S} et un indice de branche r .

Les valeurs que peuvent prendre \vec{S} sont fixées par les conditions cycliques pour les déplacements moléculaires. Elles sont réparties de façon dense et uniforme dans la première zone de Brillouin du cristal.

L'indice de branche différencie les $6g$ modes normaux associés à une valeur de \vec{S} , où g est le nombre de molécules dans la maille élémentaire du réseau cristallin:

Les carrés des $6g$ pulsations des modes normaux $\{\omega^2(\vec{S}, r)\}$ correspondant à une valeur donnée de \vec{S} sont les valeurs propres d'une matrice hermitique ($6g \times 6g$) $\gamma(\vec{S})$ appelée matrice transformée de Fourier de la matrice dynamique (ou simplement matrice de Fourier) dont les éléments $\{\gamma_{\alpha\beta}^{jk}(\vec{S})\}$ sont repérés dans un système d'axes cartésiens ($\alpha, \beta = x, y, z$) et par les indices des molécules situées dans la maille élémentaire ($j, k = 1, 2, \dots, g$).

Les vecteurs propres $\{\vec{\xi}^j(\vec{S}, r)\}$ de cette matrice rendent compte du déplacement des molécules du cristal quand il vibre dans le mode (\vec{S}, r) .

La connaissance des formes des vecteurs propres et de leurs propriétés de transformation par les opérations de symétrie qui transforment le cristal en lui-même est utile pour résoudre certains problèmes de dynamique du réseau.

Parmi ceux-ci on trouve, par exemple, l'établissement de règles de sélection pour des processus comme l'absorption par le réseau de 2 phonons, l'effet Raman du second ordre ou les transitions électroniques dans les solides provoquées par les phonons.

Dans tous ces phénomènes interviennent des modes normaux associés au même vecteur d'onde ou à des vecteurs d'onde différents.

2) Matrice de Fourier:

L'énergie potentielle d'un cristal s'écrit, dans l'approximation harmonique:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{mf\alpha} \sum_{ph\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{m\ p} v_{\alpha}^m v_{\beta}^p \quad (A, 1)$$

où Φ_0 est l'énergie potentielle du cristal au repos, les $\Phi_{\alpha\beta}^{m\ p}$ les coefficients de couplage entre les molécules et la composante α du déplacement d'une molécule écrite de façon générale.

Ce déplacement à partir de la position d'équilibre est représenté par une translation \vec{u}_j^m du centre de gravité et une rotation $\vec{\theta}_j^m$ autour de ce point.

On peut représenter ce déplacement sous la forme suivante:

$$v_f^m = u_j^m \quad \text{avec } j = f \text{ si } f \leq g$$

$$\alpha \quad \alpha$$

$$v_j^m = \theta_j^m \quad \text{avec } j = f - g \text{ si } f > g$$

$$\alpha \quad \alpha$$

Les coefficients de couplage sont en fait de 3 types:

Φ_{uu} associés à deux composantes de translation

$\Phi_{\theta\theta}$ " " " de rotation

$\Phi_{u\theta}$ et $\Phi_{\theta u}$ a ssociés à une composante de chaque type.

Ces coefficients s'écrivent formellement

$$\Phi_{f h}^m = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v_f \partial v_h} \right)_\alpha \quad (A, 2)$$

$$\alpha \quad \beta \quad \alpha \quad \beta$$

où l'indice o indique que les dérivées sont prises dans une configuration où toutes les molécules se trouvent en position d'équilibre

Il en découle que ces coefficients sont symétriques par rapport aux indices (m f α) et (p h β) :

$$\Phi_{f h}^m = \Phi_{h f}^p \quad (A, 3)$$

$$\alpha \quad \beta \quad \beta \quad \alpha$$

Soumettons maintenant le cristal à une opération quelconque du groupe spatial G du cristal. Que nous puissions agir de la sorte implique que nous avons affaire à un cristal infini et c'est que nous supposons dans la suite.

Adoptant la notation de F. SEITZ, nous représenterons cette opération sous la forme

$$\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \}$$

où R est une matrice (3 x 3) réelle, orthogonale, représentant l'une des rotations propres ou impropres du groupe ponctuel du groupe spatial.

$\vec{v}(R)$ est un vecteur de module inférieur à celui de toute translation primitive du réseau $\vec{t}(n)$ est une translation du réseau.

Appliquée au vecteur position d'équilibre de la molécule j dans la maille m , $\vec{m} + \vec{j} = \vec{m} + \vec{j}$, cette opération le transforme de la façon suivante:

$$\{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\} \vec{m} + \vec{j} = R \vec{m} + \vec{j} + \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \equiv \vec{M} + \vec{J} \quad (A,4)$$

que l'on doit interpréter comme des transformations ponctuelles.

Des valeurs non nulles de $\vec{v}(R)$ sont liées aux éléments de symétrie tels que plans de glissement ou axes hélicoïdaux (groupes non symmorphiques)

La seconde égalité dans (A,4), met en évidence le fait que, l'opération $\{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\}$ transformant le cristal en lui-même, le site $\vec{m} + \vec{j}$ doit se retrouver dans un site équivalent noté $\vec{M} + \vec{J}$.

Lorsqu'aucune confusion n'est possible nous adopterons la convention d'indiquer par des lettres capitales le site résultant d'un site origine par application de l'opération $\{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\}$

Par cette opération le vecteur déplacement \vec{v}_j^m subit une rotation et une translation vers le site $\vec{M} + \vec{J}$ où se retrouve $\vec{m} + \vec{j}$ par cette opération

Ainsi, en $\vec{M} + \vec{J}$, le nouveau vecteur déplacement \vec{v}_j^M s'exprime au moyen de \vec{v}_j^m de la façon suivante:

$$\vec{v}_j^M = \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta} \vec{v}_j^m \quad (A, 5)$$

L'invariance de l'énergie potentielle par les rotations, translations et permutations entre particules équivalentes définit la loi de transformation des coefficients de couplage quand le cristal est soumis à une opération du groupe spatial.

La nouvelle énergie potentielle Φ' est définie en fonction de Φ par la relation:

$$\begin{aligned} \Phi'(\dots \{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\} \vec{m} + \vec{j} + R \vec{v}_j^m \dots) &= \Phi(\dots \vec{m} + \vec{j} + \vec{v}_j^m \dots) \\ &= \Phi(\dots \{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\} \vec{m} + \vec{j} + R \vec{v}_j^m \dots) \end{aligned} \quad (A, 6)$$

qui découle de la relation d'invariance

De façon analogue, l'invariance par permutations impose que:

$$\Phi(\vec{m} + \vec{j} + \vec{v}_j^m, \dots, \vec{M} + \vec{J} + \vec{v}_j^M, \dots) = \Phi(\vec{M} + \vec{J} + \vec{v}_j^M, \dots, \vec{m} + \vec{j} + \vec{v}_j^m, \dots) \quad (A, 7)$$

(A,6) et (A,7) découlent des conditions générales d'invariance sur Φ pour les déplacements et l'échange des points de même masse.

En développant (A,6) en série de Taylor et en notant que les déplacements \vec{v}_j^m sont arbitraires, on aboutit pour les coefficients de couplage du type Φ_{uu} ou $\Phi_{\theta\theta}$, à la condition:

$$\Phi_{j k}^{m p} = \sum_{\mu \nu} \bar{\Phi}_{j k}^{m p} R_{\mu \alpha} R_{\nu \beta} \quad (A, 8)$$

où la barre sur $\bar{\Phi}$ indique que les dérivées dans (A, 2) sont prises par rapport à \vec{v}_J^M et \vec{v}_K^P au lieu de \vec{v}_j^m et \vec{v}_k^p

En utilisant la symétrie par échange (A,8), on peut remplacer $\bar{\Phi}_{j k}^{m p}$ par $\Phi_{J K}^{M P}$ de sorte que (A,8) devient:

$$\Phi_{j k}^{m p} = \sum_{\mu \nu} \Phi_{J K}^{M P} R_{\mu \alpha} R_{\nu \beta} \quad (A, 9a)$$

ou

$$\Phi_{J K}^{M P} = \sum_{\alpha \beta} R_{\mu \alpha} R_{\nu \beta} \Phi_{j k}^{m p} \quad (A, 9b)$$

écrite sous forme matricielle cette relation devient:

$$\Phi_{J K}^{M P} = R \Phi_{j k}^{m p} \tilde{R} \quad (A, 9c)$$

La même analyse, conduite pour les coefficients de couplage du type $\Phi_{u\theta}$ conduit à la loi de transformation.

$$\Phi_{J K}^{M P} = (\det R) R \Phi_{j k}^{m p} \tilde{R} \quad (A, 9d)$$

Cette loi, identique à la précédente dans le cas où la rotation est propre s'en différencie dans le cas d'une opération de symétrie impropre.

Quand $\{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\} = \{E | \vec{t}(n)\}$, où E est la matrice identité d'ordre 6, (A,9) donne:

$$\Phi_{j k}^{m+n} = \Phi_{j k}^{m p} \quad (A, 10a)$$

En posant $n=-m$ ou $n = -p$, nous voyons que Φ_{jk}^{mp} ne dépend de m et p que par leur différence:
 $\alpha\beta$

$$\Phi_{jk}^{mp} = \Phi_{j\beta}^p \rho_{\beta k}^m = \Phi_{j\alpha}^{m-p} \rho_{\alpha\beta}^0 \quad (\text{A, 10 b})$$

Les équations du mouvement du cristal

$$\mu_{\alpha}^f \ddot{v}_{\alpha}^m = \frac{\partial \Phi}{\partial v_{\alpha}^m} = \sum_{ph\beta} \Phi_{f\beta}^{m\ p} v_{\beta}^p \quad (\text{A, 11})$$

(où μ^f est la masse ou le moment d'inertie de la molécule j) peuvent prendre, à cause des relations (A,10), la forme d'un système de $6g$ équations à $6g$ inconnues en posant:

$$v_{\alpha}^m = \frac{v_{\alpha}^f}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f}} e^{-i(\omega t - 2\pi \vec{S} \cdot \vec{m})} \quad (\text{A, 12})$$

où l'amplitude v_{α}^f est indépendante de m et du temps t .

La substitution de (A,12a) dans (A,11) donne en effet pour les amplitudes v_{α}^j :

$$\omega^2 v_{\alpha}^f = \sum_{\beta h} \gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) v_{\beta}^h \quad \begin{matrix} \alpha, \beta \neq x, y, z \\ f, h = 1, 2, \dots, g \end{matrix} \quad (\text{A13})$$

où les éléments de la matrice ($6g \times 6g$) $\gamma(\vec{S})$ de Fourier sont donnés par :

$$\gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) = \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^k}} \sum_{\rho} \Phi_{f\beta}^{m\ p} e^{-i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{m-p}}$$

la sommation sur p étant indépendante de m à cause de (A, 10).

3) Propriétés de la matrice de Fourier

Les valeurs permises pour \vec{S} dans (A, 14) sont déterminées en posant que les amplitudes v_{α}^m des déplacements moléculaires vérifient les conditions cycliques aux limites, qu'elles ont par exemple la périodicité d'un macrocristal contenant N' molécules qui peut être considéré comme le cristal physique.

La condition pour que le système d'équations linéaires homogènes (A,13) ait des solutions non nulles pour les amplitudes v_{α}^j et que le déterminant des coefficients soit nul:

$$\det | \omega^2 \delta_{fh} \delta_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) | = 0 \quad (A, 15)$$

Pour chaque valeur de \vec{S} , (A,15) a 6 g solutions pour ω^2

Explicitons la dépendance en \vec{S} de la pulsation ω et repérons les solutions par l'indice r ($= 1,2$)..., 6g) en adoptant la convention d'ordonner les racines de façon que

$$\omega^2(\vec{S}, r) \leq \omega^2(\vec{S}, r+1)$$

(A,13) montre que les $\omega^2(\vec{S}, r)$ sont les valeurs propres de la matrice $\gamma(\vec{S})$ et que les $\left\{ \begin{matrix} f \\ v \\ \alpha \end{matrix} \right\}$ sont les vecteurs propres correspondants.

Pour expliciter le fait qu'un vecteur propre \vec{v}^f associé au vecteur d'onde \vec{S} a comme valeur propre correspondante $\omega^2(\vec{S}, r)$ nous l'écrivons sous la forme $\xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r)$ ce qui permet de mettre (A,13) sous la forme :

$$\sum_{h\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) \xi_{\beta}^h(\vec{S}, r) = \omega^2(\vec{S}, r) \xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r) \quad (A, 16)$$

La matrice dynamique $\gamma(\vec{S})$ possède quelques propriétés générales qui sont utiles dans la suite.

A) Comme $m \cdot b =$ entier, où \vec{b} est une translation quelconque du réseau réciproque, on voit que $\gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S})$ est une fonction périodique de \vec{S} avec la périodicité du réseau réciproque:

$$\gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S} + \vec{b}) = \gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) \quad (A, 17)$$

La conséquence de ce résultat est que les pulsations des modes normaux et les vecteurs associés peuvent être choisis avec la périodicité du réseau réciproque:

$$\omega(\vec{S} + \vec{b}, r) = \omega(\vec{S}, r) \quad (A, 18a)$$

$$\xi_{\alpha}^f(\vec{S} + \vec{b}, r) = \xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r) \quad (A, 18b)$$

En toute rigueur, si les modes normaux associés au vecteur d'onde \vec{S} sont dégénérés, le membre de droite de (A, 18 a) devrait s'écrire $\omega(\vec{S}, r')$ où r' indique un des modes dont la pulsation vaut $\omega(\vec{S}, r)$

On peut naturellement poser $r' = r$, cette convention n'entraînant qu'une renumérotation des pulsations et permettant de traiter les cas de dégénérescence.

Le fait que $\xi_{\alpha}^f(\vec{S} + \vec{b}, r)$ est un vecteur propre de $\gamma(\vec{S})$ avec la valeur propre $\omega(\vec{S}, r)$ ne permet pas de conclure que $\xi_{\alpha}^f(\vec{S} + \vec{b}, r) = \xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r)$. Il faudrait introduire un facteur de phase unitaire arbitraire (pour assurer la normalisation). Ce facteur peut être choisi égal à 1 pour simplifier.

B) (A,14) entraîne la relation suivante:

$$\gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) = \gamma_{\alpha\beta}^{fh*}(-\vec{S}) \quad (A, 19)$$

C) (A,2) et (A,14) permettent d'écrire:

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) &= \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h}} \sum_p \Phi_{hf}^{mp} e^{-i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{m} - p} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h}} \sum_p \Phi_{fh}^{pm} e^{i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{p} - m} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h}} \sum_p C_{\alpha}^{p-f} C_{\beta}^{p-h} e^{i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{p} - m} \\ &= \gamma_{\alpha\beta}^{fh*}(\vec{S}) \quad (A, 20) \end{aligned}$$

ce qui montre l'hermiticité de la matrice $\gamma(\vec{S})$

Cette propriété a pour conséquence que les pulsations $\omega^2(\vec{S}, r)$ sont réelles et que les vecteurs propres $\xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r)$ peuvent être choisis de façon à satisfaire les conditions d'orthonormalité et de fermeture.

$$\sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^{f*}(\vec{S}, r) \xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r) = \delta_{rr'} \quad (A,21)$$

$$\sum_r \xi_{\alpha}^{f*}(\vec{S}, r) \xi_{\beta}^h(\vec{S}, r) = \delta_{fh} \delta_{\alpha\beta} \quad (A,22)$$

L'expression des déplacements moléculaires (A,12) s'écrit donc, en fonction des vecteurs propres $\vec{\xi}_\alpha^f(\vec{S}, r)$ et des valeurs propres $\omega(\vec{S}, r)$ correspondantes, pour le site $m + j$:

$$v_m^f = \frac{\xi_\alpha^f(\vec{S}, r)}{\sqrt{\mu_\alpha^f}} e^{i[2\pi\vec{S} \cdot \vec{m} - \omega(\vec{S}, r) t]} \quad (A, 23)$$

Cette expression est relative au mode normal (\vec{S}, r)

Le nouveau déplacement pour le site $M + J$ est donné par les solutions de l'équation:

$$\mu_\nu^f v_\nu^M = \sum_{PH\mu} \Phi_{FH}^{\mu} v_\mu^P \quad (A, 24)$$

qui sont:

$$v_\nu^M = \frac{\xi_\nu^F(\vec{S}', r')}{\sqrt{\mu_\nu^F}} e^{i[2\pi\vec{S}' \cdot \vec{M} - \omega(\vec{S}', r') t]} \quad (A, 25)$$

où $\xi_\nu^F(\vec{S}', r')$ est solution de (A,16) et où les quantités $\nu, \mu, M, F, P, H, \vec{S}'$ et r' remplacent respectivement $\alpha, \beta, m, f, p, h, \vec{S}$ et r dans (A, 14) et (A, 16).

Il est clair, physiquement, que si le cristal est soumis à une opération de symétrie $\{R|\vec{v}(R) + \vec{t}(n)\}$ le mode normal (A, 23) aura pour vecteur de propagation $R\vec{S}$.

Les positions atomiques relatives n'étant pas modifiées par une opération de symétrie, les pulsations des modes normaux ne sont pas affectées par cette opération de sorte que ces pulsations restent les $\omega(\vec{S}, r)$ par les modes transformés)

On sait d'autre part que

$$v_\nu^M = \sum_{\alpha} R_{\nu\alpha} v_\alpha^m \quad (A, 26)$$

Est-ce là une solution de (A, 24)? En vertu des relations établies précédemment, on peut écrire:

$$\begin{aligned} \mu_\nu^F v_\nu^M &= \mu_\alpha^f \sum_{\alpha} R_{\nu\alpha} v_\alpha^m \\ &= -\sum_{\alpha\beta p h} R_{\nu\alpha} \Phi_{fh}^{\mu} v_\beta^p \\ &= -\sum_{\beta\mu\lambda p h} \Phi_{FH}^{\mu} R_{\mu\beta} R_{\beta\lambda}^{-1} v_\lambda^p \\ &= -\sum_{\mu p h} \Phi_{FH}^{\mu} v_\mu^p \end{aligned} \quad (A, 27)$$

Après application d'une opération de symétrie, les molécules repérées par F en f doivent être de même type parce qu'il y a équivalence des sites. On aura par exemple $\mu^F = \mu^f$ et (A, 27) n'est autre que (A,24).

On en déduit que, parmi les solutions (A,25) il y a le déplacement v^M_F donné par (A, 26). La relation (A,3) permet d'écrire:

$$\vec{m} = \left\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \right\}^{-1} M \vec{J} - \vec{j} \quad (\text{A,28 a})$$

$$= R^{-1} \vec{M} + \left\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \right\}^{-1} \vec{J} - \vec{j} \quad (\text{A, 28b})$$

On peut donc écrire:

$$e^{i2\pi \vec{S} \cdot \vec{m}} = e^{i2\pi R \vec{S} \cdot \vec{M}} e^{i2\pi \vec{S} \cdot \left\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \right\}^{-1} \vec{J} - \vec{j}} \quad (\text{A,29})$$

comme la matrice R est un opérateur orthogonal on a:

$$R \vec{S} \cdot \vec{M} = \vec{S} \cdot R^{-1} \vec{M} \text{ car } \tilde{R} = R^{-1}$$

on en déduit, en introduisant ces relations dans (A,26) et (A,23) que:

$$v^M_F = \sum_{\mu} \frac{R_{\mu\alpha}}{\sqrt{\mu^f_\alpha}} \xi^f_\alpha(\vec{S}, r) e^{i2\pi \vec{S} \cdot \left\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \right\}^{-1} \vec{J} - \vec{j}} e^{i[2\pi R \vec{S} \cdot \vec{M} - \omega t]} \quad (\text{A,30})$$

Nous possédons donc deux expressions du déplacement v^M_F exprimé comme relevant du site $M+\vec{j}$

(A, 25) et comme transformé du déplacement au site $m+\vec{j}$ (A, 30) représente une forme explicitée de (A,26)]. L'identification des équations (A,25) et (A,30) entraîne que:

$$\vec{S}' = R \vec{S}$$

(A,31)

$$\omega(R \vec{S}, r') = \omega(\vec{S}, r)$$

$$\text{et } \xi^F_\mu(R \vec{S}, r') = \sum_{\alpha} R_{\mu\alpha} \xi^f_\alpha(\vec{S}, r) e^{i2\pi \vec{S} \cdot \left\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \right\}^{-1} \vec{J} - \vec{j}} \quad (\text{A,32})$$

Ces relations expriment les lois de transformation des vecteurs de propagation, des pulsations et des vecteurs propres de la matrice de Fourier par application des opérations de symétrie du cristal.

Dans le cas particulier simple des groupes symmorphiques, le facteur de phase disparaît et les relations deviennent:

$$\vec{S}' = R \vec{S}$$

(A,31)

$$\omega(R \vec{S}, r') = \omega(\vec{S}, r)$$

$$\xi'_{\mu} F_{\mu}(\vec{S}', r') = \sum_{\alpha} R_{\mu \alpha} \xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r)$$



Axe 4

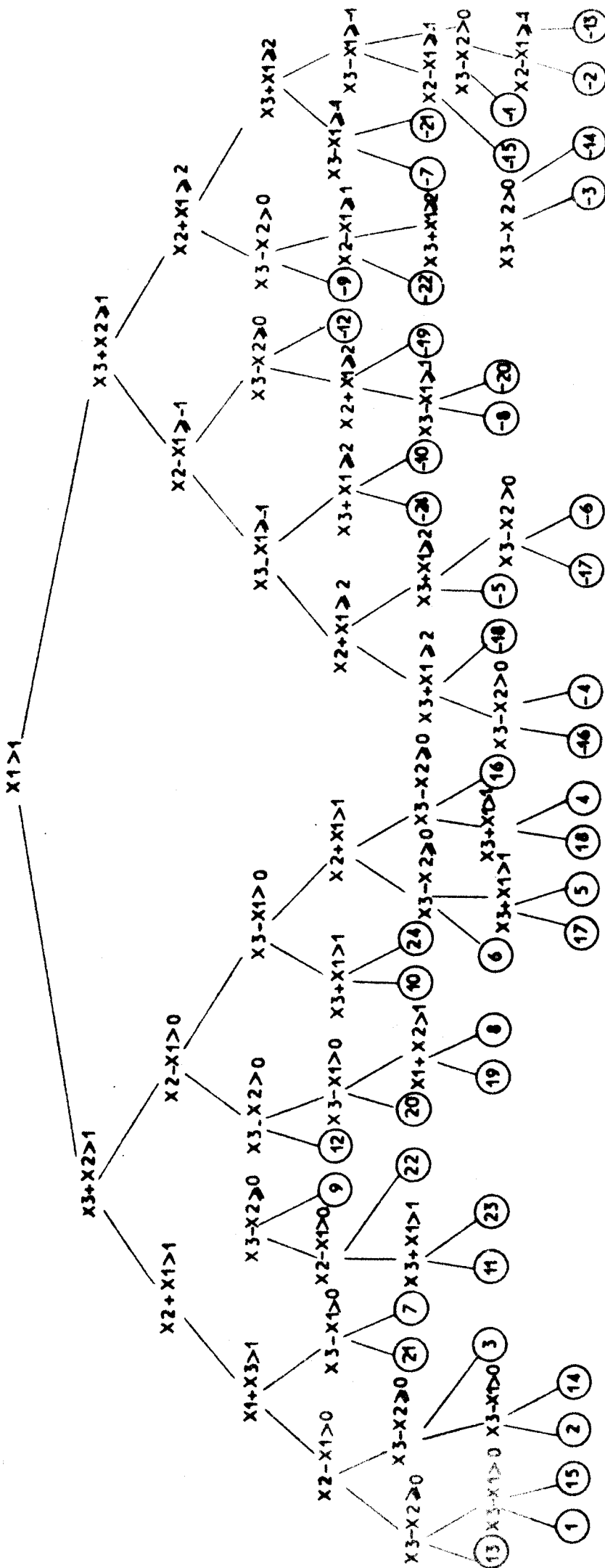


Schéma: B2 «arbre» de positionnement pour la cellule relative à l'axe 4



«Listing» du calcul de D.W. pour : $P = 3$, $N = 20$; $T = 220^\circ\text{K}$

Histogramme. Classement des fréquences par branches.

```

*BEGINO''BOOLEAN'K1?;
*INTEGER'T;
*INTEGER'K,I,J,PN,N,NUM;
*INTEGER'IC;
*INTEGER'P;
*INTEGER'I1,JJ;
*INTEGER'L,ND,U,GN,I1,L2,L3;
*REAL'X,Y,Z;
*REAL'S;
*REAL'NU,POIDS;
*REAL'ENREL;
*REAL'AA,C;
*REAL'MOD;
*REAL'RO;
*REAL'MU;
*REAL'A1,A2,B1,R2,PB1,PBPI,PA2,PB2,ALFA1,ALFA2,BETA1,BETA2,NUO2,PI,M
OD1,MOD2,CD1,CD2,CD3,CD4,CD5,CD6,X1,X2,X3;
*ARRAY'MBR[1:250],REP[0:220];
*ARRAY'AR,A1,VR,VI[1:6,1:6],VPR[1:6];
*ARRAY'SYM[1:24,1:3,1:3];
*ARRAY'TT,TR,RR,DI,DJ,EI,EJ,FI,FJ[1:3,1:3],TTRR,PART[1:6,1:6];
*REAL''PROCEDURE'E(NU);
*VALUE'NU;
*REAL'NU;
*BEGIN''REAL'H,KB,EN,KC;
*REAL'T;
H:=0.66252;
KB:=1.3804@-2;
T:=220;
KC:=H*NU;
EN:=KC*(1/(EXP(KC/(KB*T))-1)+0.5);
E:=EN/(NU*NU*4*PI*PI);
*END'PROCEDUREE;
*PROCEDURE'TRANSFO(R,TR,TI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
*VALUE'R,TR,TI,UR,UI,WR,WI;
*REAL'R,TR,TI,UI,WR,WI,ZR,ZI,UR;
*BEGIN'ZR:=R*UR+TR*WR-TI*WI;
*IF'ABS(ZR)<@-15'THEN'ZR:=0;
ZI:=R*UI+TI*WR+TR*WI;
*IF'ABS(ZI)<@-15'THEN'ZI:=0;
*END';
*PROCEDURE'JACOBI(N,AR,A1,LAMBDA,VR,VI,EPSILON);
*VALUE'H,EPSILON;
*INTEGER'N;
*REAL'EPSILON;
*ARRAY'AR,A1,LAMBDA,VR,VI;
*BEGIN''INTEGER'I,J,P,Q,K;
*REAL'X,Y,WR,WI,E,F,DI,D2,D,MUR,MUI,R,CR,CI,G,H,UR,UI,ZR,ZI,S,T;
*FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO''FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO''BEGIN'VR[I,
J]:='IF'I=J'THEN'I'ELSE'0;
VI[I,J]:=0'END';
*ITERATION:''FOR'P:=1'STEP'1'UNTIL'N-1'DO''FOR'Q:=P+1'STEP'1'UNTIL'N'D
O''IF'ABS(AR[P,Q])+ABS(A1[P,Q])#0'THEN''BEGIN'X:=AR[P,P];

```

```

Y:=AR(Q,Q);
WP:=AR(P,Q);
WI:=AI(P,Q);
E:=Y-Y;
F:=SQRT(E*F+4*(WR*WR+WI*WI));
D1:=E+F;
D2:=E-F;
D:='IF'ABS(D1)>ABS(D2)'THEN'D1'ELSE'D2;
MUR:=2*WR/D;
MUI:=2*WI/D;
R:=1/SQRT(1+MUR*MUR+MUI*MUI);
CR:=R*MUR;
CI:=R*MUI;
G:=2*(CR*AR(P,Q)+CI*AI(P,Q))*R;
H:=X*R*R+Y*(CR*CR+CI*CI);
T:=Y*R*P+X*(CR*CR+CI*CI);
AR(P,P):=G+H;
AR(Q,Q):=T-C;
AR(P,Q):=AI(P,Q):=G;
'IF'P>=2'THEN''FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'P-1'DO''BEGIN'UR:=AR(K,P);
UI:=AI(K,P);
UR:=AR(K,Q);
WI:=AI(K,Q);
TRANSFO(R,CR,-CI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
AR(K,P):=ZR;
AI(K,P):=ZI;
TRANSFO(R,-CR,-CI,WR,WI,UR,UI,ZR,ZI);
AR(K,Q):=ZR;
AI(K,Q):=ZI'END';
'IF'Q>=P+2'THEN''FOR'K:=P+1'STEP'1'UNTIL'Q-1'DO''BEGIN'UR:=AR(P,K);
UI:=AI(P,K);
WR:=AR(K,Q);
WI:=AI(K,Q);
TRANSFO(R,-CR,-CI,WR,WI,UR,-UI,ZR,ZI);
AR(K,Q):=ZR;
AI(K,Q):=ZI;
TRANSFO(R,CR,CI,UR,UI,WR,-WI,ZR,ZI);
AR(P,K):=ZR;
AI(P,K):=ZI'END';
'IF'Q<=N-1'THEN''FOR'K:=Q+1'STEP'1'UNTIL'N'DO''BEGIN'UR:=AR(P,K);
UI:=AI(P,K);
WR:=AR(Q,K);
WI:=AI(Q,K);
TRANSFO(R,CR,CI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
AR(P,K):=ZR;
AI(P,K):=ZI;
TRANSFO(R,-CR,CI,WR,WI,UR,UI,ZR,ZI);
AR(Q,K):=ZR;
AI(Q,K):=ZI'END';
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO''BEGIN'UR:=VR(I,P);
UI:=VI(I,P);
WR:=VR(I,Q);
WI:=VI(I,Q);
TRANSFO(R,CR,-CI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
VR(I,P):=ZR;
VI(I,P):=ZI;
TRANSFO(R,-CR,-CI,WR,WI,UR,UI,ZR,ZI);
VR(I,Q):=ZR;

```



```

VI[I,Q]:=ZI'END';
'END';
S:=0;
T:=ABS(AR[N,N]);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N-1'DO'BEGIN'FOR'J:=1+1'STEP'1'UNTIL'N'DO'S
:=S+ABS(AR[I,J])+ABS(AI[I,J]);
T:=T+ABS(AR[I,I])'END';
'IF'T=0'THEN'GOTO'END;
'IF'S/T>=EPSILON'THEN'GOTO'ITERATION;
END:'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'LAMBDA[J]:=AR[J,J];
'END'PROCEDUREJACOBI;
'PROCEDURE'MATRICEF(X1,X2,X3,AR,AI,VPR,VR,VI);
'VALUE'X1,X2,X3;
'REAL'X1,X2,X3;
'ARRAY'AR,AI,VR,VI,VPR;
'BEGIN2''INTEGER'I,J;
'REAL'CSX1,CSX2,SNX1,CSX3,SNX2,SNX3,CS2X1,CS2X2,CS2X3,SN2X1,SN2X2,SN
2X3;
CSX1:=COS(X1);
CSX2:=COS(X2);
CSX3:=COS(X3);
SNX1:=SIN(X1);
SNX2:=SIN(X2);
SNX3:=SIN(X3);
CS2X1:=2*CSX1*CSX1-1;
CS2X2:=2*CSX2*CSX2-1;
CS2X3:=2*CSX3*CSX3-1;
SN2X1:=2*SNX1*CSX1;
SN2X2:=2*SNX2*CSX2;
SN2X3:=2*SNX3*CSX3;
AR[I,I]:=-8*A1*(1-CSX1*CSX2*CSX3)-2*A2*(1-CS2X1)-2*B2*(1-CS2X2)-2*B2
*(1-CS2X3);
AI[I,I]:=0;
AR[I,2]:=-8*B1*SNX1*SNX2*CSX3;
AI[I,2]:=0;
AR[I,3]:=-8*B1*SNX1*CSX2*SNX3;
AI[I,3]:=0;
AR[I,4]:=-2*PA2*(CS2X2-CS2X3);
AI[I,4]:=0;
AR[I,5]:=-4*(PB1-PBP1)*SNX1*SNX2*CSX3;
AI[I,5]:=-4*(PB1+BP1)*CSX1*CSX2*SNX3-2*PB2*SN2X3;
AR[I,6]:=4*(PB1-PBP1)*SNX1*CSX2*SNX3;
AI[I,6]:=4*(PB1+BP1)*CSX1*SNX2*CSX3+2*PB2*SN2X2;
AR[2,2]:=-8*A1*(1-CSX1*CSX2*CSX3)-2*B2*(1-CS2X1)-2*A2*(1-CS2X2)-2*B2
*(1-CS2X3);
AI[2,2]:=0;
AR[2,3]:=-8*B1*CSX1*SNX2*SNX3;
AI[2,3]:=0;
AR[2,4]:=-AR[I,5];
AI[2,4]:=-AI[I,5];
AR[2,5]:=-2*PA2*(CS2X3-CS2X1);
AI[2,5]:=0;
AR[2,6]:=-4*(PB1-PBP1)*CSX1*SNX2*SNX3;
AI[2,6]:=-4*(PB1+BP1)*SNX1*CSX2*CSX3-2*PB2*SN2X1;
AR[3,3]:=-8*A1*(1-CSX1*CSX2*CSX3)-2*B2*(1-CS2X1)-2*B2*(1-CS2X2)-2*A2
*(1-CS2X3);
AI[3,3]:=0;
AR[3,4]:=-AR[I,6];

```

```

AI[3,4]:=-AI[1,6];
AR[3,5]:=-AR[2,6];
AI[3,5]:=-AI[2,6];
AR[3,6]:=-2*PA2*(CS2X1-CS2X2);
AI[3,6]:=0;
AR[4,4]:=NU02-8*ALFA1*(1-CSX1*CSX2*CSX3)-2*ALFA2*(1-CS2X1)-2*BETA2*(1-CS2X2)-2*BETA2*(1-CS2X3);
AI[4,4]:=0;
AR[4,5]:=-8*BETA1*SNX1*SNX2*CSX3;
AI[4,5]:=0;
AR[4,6]:=-8*BETA1*SNX1*CSX2*SNX3;
AI[4,6]:=0;
AR[5,5]:=NU02-8*ALFA1*(1-CSX1*CSX2*CSX3)-2*BETA2*(1-CS2X1)-2*ALFA2*(1-CS2X2)-2*BETA2*(1-CS2X3);
AR[5,6]:=-8*BETA1*CSX1*SNX2*SNX3;
AI[5,6]:=0;
AR[6,6]:=NU02-8*ALFA1*(1-CSX1*CSX2*CSX3)-2*BETA2*(1-CS2X1)-2*BETA2*(1-CS2X2)-2*ALFA2*(1-CS2X3);
AI[6,6]:=0;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''IF'I#J'THEN
'BEGIN'AR[J,I]:=AR[I,J];
AI[J,I]:=-AI[I,J];
'END';
JACOBI(6,AR,AI,VPR,VR,VI,5.10E-7);
'END2'PROCEDUREMATRICE;
'PROCEDURE'CHANBASE(SYM,B,P,Q,GN,U);
'VALUE'GN,U;
'INTEGER'GN,U;
'ARRAY'SYM,B,P,Q;
'BEGIN''INTEGER'L1,L2,L3;
'ARRAY'A[1:3,1:3];
'FOR'L1:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO''FOR'L2:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO'A[L1,L2]
:=SYM[U,L1,L2];
'FOR'L1:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO''FOR'L2:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO''BEGIN'P
[L1,L2]:=0;
'FOR'L3:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO'P[L1,L2]:=P[L1,L2]+A[L1,L3]*B[L3,L2];
'END';
'FOR'L1:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO''FOR'L2:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO''BEGIN'Q
[L1,L2]:=0;
'FOR'L3:=1'STEP'1'UNTIL'GN'DO'Q[L1,L2]:=Q[L1,L2]+P[L1,L3]*A[L2,L3];
'END';
'END'PROCEDURECHANBASE;
'COMMENT'COFFICIENTS=DF-COUPPAGE-Y-COMPRIS-LES-VALEURS-DE-I-ET-DE-M
U-MODIFIES-POUR-QUE-NU(VPR)-S'EXPRIME-EN-10-PUISSANCE-12-C/S;
RO:=1.379678;
MU:=2.3276;
P1:=3.1415926536;
NU02:=3.5721;
A1:=-0.24475;
B1:=-0.16542;
P1:=0.12881;
PB1:=0.03281;
ALFA1:=0.16122;
BETA1:=-0.08061;
A2:=-0.38285;
B2:=-0.008227;
PA2:=-0.013646;
PB2:=0.014356;

```



```

ALFA2:=0;
BETA2:=0.032016;
P:=3;
U:=20;
TEXT("P=\");
EDIT("F2.0\,P);
SPACE(5);
TEXT("N=\");
EDIT("F2.0\,N);
SPACE(5);
TEXT("T=220\");
SPACE(5);
ND:=48*P*P;
'FOR'U:=1'STEP'1'UNTIL'24'DO''FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO''FOR'J:=1'S
TEP'1'UNTIL'3'DO'SYM[U,1,J]:=0;
'FOR'NUM:=1'STEP'1'UNTIL'250'DO'NBR[NUM]:=0;
'FOR'U:=1'STEP'1'UNTIL'36'DO''BEGIN'I:=DATA;
J:=DATA;
K:=DATA;
SYM[I,J,K]:=1;
'END';
'FOR'U:=1'STEP'1'UNTIL'36'DO''BEGIN'I:=DATA;
J:=DATA;
K:=DATA;
SYM[I,J,K]:=-1;
'END';
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'TTRR[I,J]:=0
;
TEXT("FREQUENCES-EN-10.12C/S:\");
PRINT(2);
'FOR'PN:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO''BEGIN6'POIDS:=(3*PN*(PN-1)+1)/(N*N*N*N
D);
'FOR'K:=1,-1'DO''BEGIN7'K12:=K=-1;
'FOR'JJ:=1'STEP'1'UNTIL'P'DO''FOR'II:=( 'IF'K12'THEN'JJ'ELSE'JJ+1)'ST
EP'1'UNTIL'P'DO''BEGIN'C:='IF'K12'THEN'II'ELSE'II-1;
L:='IF'K12'THEN'JJ'ELSE'JJ-1;
S:=(PN-0.5)/N;
X:=1-(C+K/3)/(2*P);
Y:=(L+2*K/3)/(2*P);
Z:=(C+K/3)/(2*P);
X1:=PI*S*X;
X2:=PI*S*Y;
X3:=PI*S*Z;
MATRICE(X1,X2,X3,AR,AI,VPR,VR,VI);
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''BEGIN'AA:=SQRT(VPR[J]);
EDIT("F19.8\,AA);
NU:=100*AA;
NUM:=ENTIER(NU)+1;
NBR[NUM]:=NBR[NUM]+POIDS;
NBR[250]:=NBR[250]+1;
'END';
PRINT(2);
'COMMENT'CALCUL.DES.FLEMENTS.D'UN.TENSEUR.TTRR.(ON.DIVISE.PAR.MU.ET.
NON.2*MU.CAR.ON.ECRIT.(VR*VR+VI*VI).AU.LIEU.DU.DOUBLE.),SEPARATION.F
N.BLOCS;
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''BEGIN9'ENREL:=E(SQRT(VPR[J]));
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'TTRR[I,L]:=T
TRR[I,L]+(VR[I,J]*VR[L,J]+VI[I,J]*VI[L,J])*ENREL*POIDS/MU;

```



```

'END9';
'END';
'END7';
'END6';
TEXT("HISTOGRAMME.DFS.FREQUENCES.NU.PAS.5.10.PUISSANCE.10.C/S\");
PRINT(2);
'FOR'K:=0'STEP'5'UNTIL'220'DO''BEGIN'REP[K]:=0;
'FOR'NUM:=(K+1)'STEP'1'UNTIL'(K+5)'DO'REP[K]:=REP[K]+NBR[NUM]/5;
'FOR'NUM:=(K+1)'STEP'1'UNTIL'(K+5)'DO'NBR[NUM]:=REP[K];
'END';
'FOR'NUM:=1'STEP'1'UNTIL'250'DO'EDIT("L23.8\,NBR[NUM]);
PRINT(2);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'I-1'DO'TTRR[I,L]:=
=TTRR[L,I];
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO''BEGIN8''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''IF'
L<=3'THEN'TT[I,L]:=TTRR[I,L]'ELSE'TR[I,L-3]:=TTRR[I,L];
'END8';
'FOR'I:=4'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'L:=4'STEP'1'UNTIL'6'DO'RR[I-3,L-3]:=
=TTRR[I,L];
'COMMENT'APPLICATION-DES-SYMETRIES-SAUF-L'INVERSION,RECOMBINAISON-DE
S-BLOCS-EN-TENSEUR-PARTIEL;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'TTRR[I,J]:=0;
;
'FOR'U:=1'STEP'1'UNTIL'24'DO''BEGIN9'CHANBASE(SYM,TT,DI,DJ,3,U);
CHANBASE(SYM,TR,EI,FJ,3,U);
CHANBASE(SYM,PR,FI,FJ,3,U);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''IF'L<=3'THE
N'PART[I,L]:=DJ[I,L]'ELSE''BEGIN''IF'U>=13'THEN'PART[I,L]:=EJ[I,L-3]
/(-R0)'ELSE'PART[I,L]:=FJ[I,L-3]/R0;
'END';
'FOR'I:=4'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''IF'L<=3'THE
N''BEGIN''IF'U>=13'THEN'PART[I,L]:=EJ[I-3,L]/(-R0)'ELSE'PART[I,L]:=E
J[I-3,L]/R0;
'END''ELSE'PART[I,L]:=FJ[I-3,L-3]/(R0*R0);
'COMMENT'SOMMATION-SUR-7B/2,TENSEUR-DE-DEBYE-WALLER;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'TTRR[I,L]:=T
TRR[I,L]+PART[I,L];
'END9';
TEXT("LE-TENSEUR-DE-DEBYE-WALLER-S'OBTIENT-EN-APPLIQUANT-L'INVERSION
(DET=-1)AU-TABLFAU-SUIVANT:\");
PRINT(2);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''BEGIN10''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'EDI
T("L19.8\,TTRR[I,L]);
PRINT(5);
'END10';
'END0'

```

105
FILE


```

*PROCEDURE *CLASSEMENT;
*BEGIN1 **INTEGER*N,P,J,K;
*REAL*AUX;
P:=0;
K:=1;
N:=6;
AREG1:**BEGIN2*P:=P+1;
*FOR*J:=P+1*STEP*1*UNTIL*1*N-P*DO**BEGIN3**IF*VPR[J]>VPR[J+1]*THEN**BE
GIN4*AUX:=VPR[J];
VPR[J]:=VPR[J+1];
VPR[J+1]:=AUX;
K:=2;
*END4*;
*END3*;
*IF*K=1*THEN**GOTO*AREG2;
*FOR*J:=N-P*STEP*-1*UNTIL*P+2*DO**BEGIN5**IF*VPR[J]<VPR[J-1]*THEN**B
EGIN6*AUX:=VPR[J];
VPR[J]:=VPR[J-1];
VPR[J-1]:=AUX;
K:=1;
*END6*;
*END5*;
*GOTO**IF*K=2*THEN*AREG2*ELSE*AREG1;
AREG2:**END2*;
*END1*CLASSEMENT;

P:=2;
N:=100;
TEXT("P=\);
EDIT("F2.0\,P);
SPACE(5);
TEXT("N=\);
EDIT("F3.0\,N);
PRINT(2);
ND:=48*P*P;
*FOR*J:=1*STEP*1*UNTIL*6*DO**FOR*NUM:=1*STEP*1*UNTIL*250*DO*NBR[J,NU
M]:=0;
*FOR*PN:=1*STEP*1*UNTIL*N*DO**BEGINPN*POIDS:=(3*PN*(PN-1)+1)/(N*N*N*
ND);
*FOR*K:=1,-1*DO**BEGINK*KI2:=K=-1;
*FOR*JJ:=1*STEP*1*UNTIL*P*DO**FOR*II:=(**IF*KI2*THEN*JJ*ELSE*JJ+1)*ST
EP*1*UNTIL*P*DO**BEGINII*JJ*C:=(**IF*KI2*THEN*II*ELSE*II-1;
L:=(**IF*KI2*THEN*JJ*ELSE*JJ-1;
S:=(PN-.5)/N;
X:=1-(C+K/3)/(2*P);
Y:=(L+2*K/3)/(2*P);
Z:=(C+K/3)/(2*P);
X1:=PI*S*X;
X2:=PI*S*Y;
X3:=PI*S*Z;
MATRICE(X1,X2,X3,AR,AI,VPR);
*FOR*J:=1*STEP*1*UNTIL*6*DO**BEGINJ*AA:=SQRT(VPR[J]);
NU:=100*AA;
NUM:=ENTIER(NU)+1;
NBR[J,NUM]:=NBR[J,NUM]+POIDS;
NBR[J,250]:=NBR[J,250]+1;
*ENDJ*;
*ENDII*JJ*;
*ENDK*;
*ENDPN*;
TEXT("HISTOGRAMMES.DES.FREQUENCES.NU.PAR.BRANCHES-PAS.1*10.PUISSANCE
.10C/S\);
PRINT(2);
*FOR*J:=1*STEP*1*UNTIL*6*DO**BEGIN*TEXT("J=\);
EDIT("F2.0\,J);
PRINT(3);
*FOR*NUM:=1*STEP*1*UNTIL*250*DO*EDIT("L23.8\,NBR[J,NUM));
PRINT(1);
*END*;
*ENDO*

```



«Listing» du calcul de P_2 suivant 4

```

'BEGINF2' 'COMMENT' PROGRAMME . DE . CALCUL . DU . POUVOIR . DIFFUSANT . D'ORDRE .
2 .
'COMMENT' POINTS . HOMOLOGUES . DE . 0 . 3 ;
'INTEGER' P, I, J, K, TK, L, N, M1, M2, M3, II, JJ, M, O;
'REAL' C, P1, X1, X2, X3, PQ1, PQ2, PQ3, NQ1, P1, RP2, IP2, RS, IS, RGA, IGA;
'INTEGER' 'ARRAY' DET[1:24];
'INTEGER' 'ARRAY' SYM[1:24, 1:3, 1:3], TR[16:31], B[1:48], A[1:95], NS[1:48];
'TAD[0:69], IN[1:2, 1:13];
'ARRAY' T[1:6, 1:12], VPR[1:6], AR, AI, VI, RF1, IF1, RF1P, IF1P[1:6, 1:6], RGF1,
IGF1[1:2, 1:13];
'ARRAY' VR[0:6, 1:6];
'BOOL' 'ARRAY' TB[1:95];
'PROCEDURE' TTAB(T);
'CODE';
'PROCEDURE' TABT(T);
'CODE';
'PROCEDURE' INAD(A);
'CODE';
'PROCEDURE' TRANSFO(R, TR, TI, UR, UI, WR, WI, ZR, ZI);
'PROCEDURE' JACOBI(N, AR, AI, LAMBDA, VR, VI, EPSILON);
'PROCEDURE' MATRICEP(X1, X2, X3, AR, AI, VPR, VR, VI);
'PROCEDURE' TEST(X1, X2, X3, TB);
'VALUE' X1, X2, X3;
'REAL' X1, X2, X3;
'BOOL' 'ARRAY' TB;
'BEGIN' 'INTEGER' I;
'FOR' I := 1 'STEP' 1 'UNTIL' 95 'DO' TB[I] := 'FALSE';
'IF' X1 > 1 'THEN' TB[1] := 'TRUE';
'IF' X2 + X3 > 1 'THEN' TB[2] := 'TRUE';
'IF' X1 + X2 > 1 'THEN' TB[4] := TB[23] := TB[39] := 'TRUE';
'IF' X2 - X1 > 0 'THEN' TB[5] := TB[16] := TB[18] := 'TRUE';
'IF' X2 - X1 >= -1 'THEN' TB[6] := TB[29] := TB[54] := TB[79] := 'TRUE';
'IF' X1 + X2 >= 2 'THEN' TB[7] := TB[24] := TB[26] := 'TRUE';
'IF' X1 + X3 > 1 'THEN' TB[8] := TB[36] := TB[65] := TB[66] := TB[122] := 'TRUE';
'IF' X3 - X2 >= 0 'THEN' TB[9] := TB[32] := TB[43] := TB[13] := TB[33] := 'TRUE';
'IF' X3 - X2 > 2 'THEN' TB[10] := TB[42] := TB[14] := TB[55] := TB[76] := TB[68] := TB[
71] := 'TRUE';
'IF' X3 - X1 > 0 'THEN' TB[11] := TB[17] := TB[57] := TB[58] := TB[21] := 'TRUE';
'IF' X1 + X3 >= 2 'THEN' TB[15] := TB[25] := TB[44] := TB[45] := TB[51] := 'TRUE';
'IF' X3 - X1 >= -1 'THEN' TB[30] := TB[31] := TB[12] := TB[48] := 'TRUE';
'IF' X2 + X3 >= 1 'THEN' TB[3] := 'TRUE';
'END' TEST;
'PROCEDURE' S2PHI I(X, Y, Z, RF1, IF1);
'VALUE' X, Y, Z;
'REAL' X, Y, Z;
'ARRAY' IF1, RF1;
'BEGIN' 'INTEGER' I, J, K, SOM, PIC, ZIP, N, L;
'REAL' TOT, S;
'INTEGER' 'ARRAY' M[1:6, 1:6];
'ARRAY' V, VI[1:3];
'SWITCH' AIG := N1, N2, N3, N4, N5, N6;

```



```

TEST(X,Y,Z,TB);
I:=PIC:=1;
FOR J:=1,PIC WHILE PIC>0 DO BEGIN SOM:=PIC;
IF TB[J] THEN PIC:=A[J] ELSE PIC:=A[J]-1;
IF I=4 THEN ZIP:=TR[PIC];
I:=I+1;
END;
GOTO AIG[ZIP];
N2:Y:=Y-1;
Z:=Z-1;
GOTO N1;
N3:X:=X-1;
Z:=Z-1;
GOTO N1;
N4:X:=X-1;
Y:=Y-1;
GOTO N1;
N5:X:=X-2;
GOTO N1;
N6:X:=X-2;
Y:=Y-1;
Z:=Z-1;
V[1]:=X;
V[2]:=Y;
V[3]:=Z;
I:=0;
FOR I:=1+1 WHILE B[I]#SOM DO;
I:=NS[I];
N:=IF I>0 THEN I ELSE -1;
FOR J:=1,2,3 DO V[J]:=N*V[J];
I:=N*I;
K:=N*DET[I];
FOR L:=1 STEP 1 UNTIL 3 DO BEGIN VI[L]:=0;
FOR J:=1 STEP 1 UNTIL 3 DO VI[L]:=VI[L]+SYM[I,J,L]*V[J];
END;
L:=1000000*VI[1]+10000*VI[2]+100*VI[3];
N:=-1;
FOR N:=N+1 WHILE L-TAD[N]>1 DO;
READ(N*100);
TTAB(T);
FOR N:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO M[N,J]:=0;
FOR N:=1,2,3 DO FOR J:=1,2,3 DO M[N,J]:=SYM[1,N,J];
FOR N:=4,5,6 DO FOR J:=4,5,6 DO M[N,J]:=K*SYM[1,N-3,J-3];
REC:FOR J:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO FOR I:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO BEGIN
FI[I,J]:=0;
FOR N:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO BEGIN S:=0;
FOR L:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO S:=S+T[L,N]*M[I,L];
FI[I,J]:=FI[I,J]+M[J,N]*S;
END;
END;
IF ZIP=0 THEN GOTO SUITE;
FOR I:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO FOR J:=1 STEP 1 UNTIL 6 DO BEGIN RFI[
I,J]:=FI[I,J];
T[I,J]:=T[I,J+6];
END;
ZIP:=0;
GOTO REC;
SUITE:END'S2PH11;

```



```

'COMMENT'ENTREES.DES.DONNEES;
'FOR'I:=16'STEP'1'UNTIL'31'DO'TR[I]:=DATA;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'32'DO'B[I]:=DATA;
B[33]:=80;
'FOR'I:=34'STEP'1'UNTIL'48'DO'B[I]:=B[I-1]+1;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'95'DO'A[I]:=0;
J:=1;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'79'DO''BEGIN''IF'I=B[J]'THEN''BEGIN'J:=J+1;
'GO TO'SAUT;
'END''ELSE'A[I]:=2*(I-J+1)+1;
SAUT:'END';
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'48'DO'NS[I]:=DATA;
'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'24'DO''BEGIN'DET[K]:=DATA;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO''FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO'SYM[K,I,J]:=
0;
'END';
'FOR'Q:=1'STEP'1'UNTIL'36'DO''BEGIN'I:=DATA;
J:=DATA;
K:=DATA;
SYM[I,J,K]:=1;
'END';
'FOR'Q:=1'STEP'1'UNTIL'36'DO''BEGIN'I:=DATA;
J:=DATA;
K:=DATA;
SYM[I,J,K]:=-1;
'END';
PI:=3.1415926536;
'COMMENT'DEBUT.DE.PROGRAMME;
'FOR'II:=1,2'DO''FOR'JJ:=1'STEP'1'UNTIL'13'DO''BEGIN'IN[II,JJ]:=DATA;
;
RGF1[II,JJ]:=IGF1[II,JJ]:=0;
'END';
'COMMENT'FABRICATION.DES.TABLEAUX.PHI.DE.ZBI-STOCKAGE;
'FOR'K:=0'STEP'1'UNTIL'69'DO''BEGIN'K'XI:=DATA;
X2:=DATA;
X3:=DATA;
TAB[K]:=1000000*X1+10000*X2+100*X3;
MATRICEP(PI*X1,PI*X2,PI*X3,AR,AI,VPR,VR,VI);
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'L:=1'ST
EP'1'UNTIL'6'DO''BEGIN'T[I,L+6]:=T[I,L+6]+(VI[I,J]*VR[L,J]-VI[L,J]*V
R[I,J])*VR[0,J];
T[I,L+6]:=-T[I,L+6];
T[I,L]:=T[I,L]+(VR[I,J]*VR[L,J]+VI[I,J]*VI[L,J])*VR[0,J];
T[L,I]:=T[I,L];
'END';
INAD(100*K);
TABT(T);
'ENDK';
'COMMENT'BALAYAGE.CELLULE-APPLICATION.DES.SYMETRIES;
N:=20;
C:=1;
PI:=0.3;
'FOR'M3:=1'STEP'4'UNTIL'N-1'DO''FOR'M2:=1'STEP'4'UNTIL'N-1'DO''FOR'M
1:=1'STEP'4'UNTIL'2*N-1'DO''BEGINM'PQ1:=M1/(N*C);
PQ2:=M2/(N*C);
PQ3:=M3/(N*C);
NQ1:=PQ1+PI;
NQ1:= 'IF'NQ1>2/C'THEN'NQ1-2/C'ELSE'NQ1;

```

```

S2PH11(NQ1,PQ2,PQ3,RF1,IF1);
S2PH11(+PQ1,+PQ2,+PQ3,RFIP,IFIP);
'FOR'JJ:=1,2'DO''FOR'II:=1'STEP'1'UNTIL'13'DO''BEGIN'K:=IN(JJ,II);
'IF'K=0'THEN'GOTO'BED;
I:=K%1000;
J:=(K-1000*I)%100;
M:=(K-1000*I-100*J)%10;
QI=K-(K%10)*10;
RGFI[JJ,II]:=RGFI[JJ,II]+RFI[I,M]*RFIP[J,Q]+IFI[I,M]*IFIP[J,Q];
IGFI[JJ,II]:=IGFI[JJ,II]-RFI[I,M]*IFIP[J,Q]+RFIP[J,Q]*IFI[I,M];
'END';
BED:'ENDM';
P:=DATA;
'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'P'DO''BEGIN'K'RP2:=IP2:=0;
X1:=DATA;
X2:=DATA;
X1:=X1/7.019;
X11=X1*X1*X1*X1*X2*X2/(2*76*2.3276*2.3276);
'FOR'II:=1'STEP'1'UNTIL'13'DO''FOR'JJ:=1,2'DO''BEGIN'RGA:=IGA:=0;
'IF'JJ=1'THEN'RGA:=DATA'ELSE'IGA:=DATA;
EDIT("L19.12\,RGFI[JJ,II]);
EDIT("L19.12\,IGFI[JJ,II]);
EDIT("L19.12\,RGA);
EDIT("L19.12\,IGA);
RS:=RGFI[JJ,II]*RGA-IGFI[JJ,II]*IGA;
IS:=RGFI[JJ,II]*IGA+IGFI[JJ,II]*RGA;
RP2:=RP2+RS;
IP2:=IP2+IS;
PRINT(I);
'END';
X3:=250;
RP2:=RP2*X1/X3;
IP2:=IP2*X1/X3;
EDIT("L66.12\,RP2);
EDIT("L28.12\,IP2);
PRINT(I);
'ENOK';
'ENOP2'

```



«Listing» du calcul de P_2 suivant 3

```

'BEGINO''COMMENT'CALCUL.DE.P2/3;
'COMMENT'POINTS.HOMOLOGUES.DE.O.3R3;
'INTEGER'L;
'INTEGER'NB,P,II,JJ,Q;
'INTEGER'I,J,N,K,PI,C,SOM,ZIP,U;
'INTEGER'M;
'INTEGER'M1,M2,M3;
'REAL'PQ1,PQ2,PQ3,NQ1,PI,PI,C,H,X1,X2,X3,X,Y,Z;
'REAL'NQ2,NQ3,RP2,IP2,RS,IS;
'REAL'R2,R3;
'INTEGER''ARRAY'TR[16:31],NS,B[1:48],A[1:95],SYM[1:24,1:3,1:3],DET[1:24];
'INTEGER''ARRAY'TAD[0:64];
'INTEGER''ARRAY'IN[1:2,1:5];
'ARRAY'RGF1,IGF1,IGA,RGA[1:2,1:5];
'ARRAY'RF1,IF1,RFIP,IFIP,R,BASE,AA1,AA2[1:6,1:6];
'ARRAY'V,V1[1:3],T[1:6,1:12],TAB[1:10,1:6,1:12],MM[1:3,1:3];
'BOOL''ARRAY'TB[1:95];
'PROCEDURE'DRETAB(D,T);
'VALUE'D;
'INTEGER'D;
'INTEGER''ARRAY'T;
'CODE';
'PROCEDURE'TTAB(T);
'CODE';
'PROCEDURE'TABT(T);
'CODE';
'PROCEDURE'INAD(A);
'CODE';
'PROCEDURE'DRTAB(D,T);
'VALUE'D;
'INTEGER'D;
'ARRAY'T;
'CODE';
'PROCEDURE'REWIND(D);
'VALUE'D;
'INTEGER'D;
'CODE';
'PROCEDURE'DECODAGE(K,I,J,M,Q);
'VALUE'K;
'INTEGER'K,I,J,M,Q;
'BEGIN'I:=K%1000;
J:=(K-1000*I)%100;
M:=(K-1000*I-100*J)%10;
Q:=K-(K%10)*10;
'END'DECODAGE;
'PROCEDURE'TEST3(X1,X2,X3,TP);
'VALUE'X1,X2,X3;
'REAL'X1,X2,X3;
'BOOL''ARRAY'TB;
'BEGIN''INTEGER'I;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'95'DO'TB[I]:='FALSE';
'IF'X1>1'THEN'TB[1]:='TRUE';
'IF'X1+X2>2'THEN'TB[2]:='TRUE';
'IF'X1+X2>3'THEN'TB[3]:='TRUE';
'IF'X1+X3>2'THEN'TB[4]:=TB[10]:='TRUE';
'IF'X3-X2>0'THEN'TB[5]:=TB[6]:=TB[16]:=TB[17]:=TB[30]:=TB[31]:='TRUE

```



```

*
'IF'X1+X3>3'THEN'TB(7):=TB(13):='TRUE';
'IF'X2+X3>1'THEN'TB(8):='TRUE';
'IF'X2>1'THEN'TB(9):=TB(59):=TB(64):=TB(65):='TRUE';
'IF'X2+X3>3'THEN'TB(11):=TB(12):=TB(21):=TB(26):='TRUE';
'IF'X2>2'THEN'TB(14):=TB(60):=TB(78):=TB(79):='TRUE';
'IF'X2+X3>5'THEN'TB(15):='TRUE';
'IF'X3>1'THEN'TB(20):=TB(57):=TB(68):=TB(69):='TRUE';
'IF'X1+X2>1'THEN'TB(34):=TB(58):='TRUE';
'IF'X1+X3>1'THEN'TB(35):=TB(56):='TRUE';
'IF'X1+X3>4'THEN'TB(44):=TB(63):='TRUE';
'IF'X1+X2>4'THEN'TB(45):=TB(61):='TRUE';
'IF'X2+X3>2'THEN'TB(49):=TB(51):='TRUE';
'IF'X2+X3>4'THEN'TB(52):=TB(54):='TRUE';
'IF'X3>2'THEN'TB(62):=TB(74):=TB(75):=TB(27):='TRUE';
'END'TEST3;
'PROCEDURE'S2PHI3(X,Y,Z,RFI,IFI);
'VALUE'X,Y,Z;
'REAL'X,Y,Z;
'ARRAY'RFI,IFI;
'BEGIN''INTEGER'I,J,K,SOM,PIC,ZIP,N,L;
'REAL'TOT,S;
'ARRAY'V,V1(1:3),M(1:6,1:6);
'SWITCH'AIG:=N1,N2,N3,N4,N5,N6;
'PROCEDURE'CHAMBASE3(T,M,R);
'ARRAY'T,M,R;
'BEGIN''COMMENT'APPLI.CATION.DES.OPERATIONS.DE.SYMETRIE.AUX.VECTEURS.
PROPRES.DU.BLOC.1.OU.CHANGEMENT.DE.BASE;
'INTEGER'I,J,L,N;
'REAL'S;
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''BEGIN'R(I,J
):=0;
'FOR'N:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO''BEGIN'S:=0;
'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'S:=S+T(L,N)*M(I,L);
R(I,J):=R(I,J)+M(J,N)*S;
'END';
'END';
'END'CHAMBASE3;
TEST3(X,Y,Z,TB);
I:=PIC:=1;
'FOR'J:=1,PIC'WHILE'PIC>0'DO''BEGIN'SOM:=PIC;
'IF'TB(J)'THEN'PIC:=A(J)'ELSE'PIC:=A(J)-1;
'IF'I=4'THEN'ZIP:=TR(PIC);
I:=I+1;
'END';
'GOTO'AIG(ZIP);
N2:Y:=Y-1;
Z:=Z-1;
'GOTO'N1;
N3:X:=X-1;
Y:=Y-1;
Z:=Z-2;
'GOTO'N1;
N4:X:=X-1;
Y:=Y-2;
Z:=Z-1;
'GOTO'N1;
N5:X:=X-2;

```



```

Y:=Y-2;
Z:=Z-2;
'GOTO'NI;
N6:X:=X-2;
Y:=Y-3;
Z:=Z-3;
N1:V[1]:=X;
V[2]:=Y;
V[3]:=Z;
I:=0;
'FOR'I:=I+1'WHILE'B[I]#SOM'DO';
I:=NS[I];
N:='IF'I>0'THEN'I'ELSE'-I;
'FOR'J:=1,2,3'DO'V[J]:=N*V[J];
I:=N*I;
K:=N*DET[I];
'FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO'BEGIN'VI[L]:=0;
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO'VI[L]:=VI[L]+SYM[I,J,L]*V[J];
'END';
L:=1000000*VI[1]+10000*VI[2]+100*VI[3];
N:=0;
'FOR'N:=N+1'WHILE'L-TAD[N]>1'DO';
INAD(100*(N-1));
TTAB(T);
'FOR'N:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'M[N,J]:=0;
'FOR'N:=1,2,3'DO'FOR'J:=1,2,3'DO'M[N,J]:=SYM[I,N,J];
'FOR'N:=4,5,6'DO'FOR'J:=4,5,6'DO'M[N,J]:=K*SYM[I,N-3,J-3];
REC:CHAMBASE(T,M,R);
CHAMBASE(R,BASE,IFI);
'IF'ZIP=0'THEN'GOTO'SUITE;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'BEGIN'RF[II
,J]:=IFI[I,J];
T[I,J]:=T[I,J+6];
'END';
ZIP:=0;
'GOTO'REC;
SUITE:'END'S2PHI3;
'COMMENT'APPEL.DES.DONNFES.MISES.SUR.BANDE-MISE.SUR.TAMBOUR;
REWIND(2);
INAD(0);
M:=DATA;
NB:=64;
'FOR'C:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'DRTAB(2,TAB);
L:=1;
'FOR'K:=1+(C-1)*10'STEP'1'UNTIL'10*C'DO'BEGIN'FOR'I:=1'STEP'1'UNTI
L'6'DO'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'12'DO'T[I,J]:=TAB[L,I,J];
L:=L+1;
TABT(T);
INAD(100*K);
'IF'K=NB'THEN'GOTO'TWO;
'END';
'END';
TWO:DRETAB(2,TAD);
'COMMENT'FABRICATION.DE.LA.MATRICE.DE.CHANGEMENT.DE.BASE 4-3;
R2:=SQRT(2);
R3:=SQRT(3);
MM[1,1]:=MM[1,2]:=MM[1,3]:=1/R3;
MM[2,1]:=-1/R2;

```




```

MM(2,2):=1/R2;
MM(2,3):=0;
MM(3,1):=MM(3,2):=-1/(R2*R3);
MM(3,3):=R2/R3;
'FOR'N:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'6'DO'BASE(N,J):=0;
;
'FOR'N:=1,2,3'DO'FOR'J:=1,2,3'DO'BASE(N,J):=BASE(N+3,J+3):=MM(N,J);
'COMMENT'ENTREES.DES.DONNEES;
'FOR'I:=16'STEP'1'UNTIL'31'DO'TR(I):=DATA;
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'32'DO'B(I):=DATA;
B(33):=80;
'FOR'I:=34'STEP'1'UNTIL'48'DO'B(I):=B[I-1]+1;
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'95'DO'A(I):=0;
J:=1;
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'79'DO'BEGIN'IF'J=B(J)'THEN'BEGIN'J:=J+1;
'GOTO'SAUT;
'END'ELSE'A(I):=2*(I-J+1)+1;
SAUT:'END';
'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'48'DO'NS(I):=DATA;
'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'24'DO'DET(K):=DATA;
'FOR'U:=1'STEP'1'UNTIL'24'DO'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'3'DO'FOR'J:=1'S
TEP'1'UNTIL'3'DO'SYM(U,I,J):=0;
'FOR'U:=1'STEP'1'UNTIL'36'DO'BEGIN'I:=DATA;
J:=DATA;
K:=DATA;
SYM(I,J,K):=I;
'END';
'FOR'U:=1'STEP'1'UNTIL'36'DO'BEGIN'I:=DATA;
J:=DATA;
K:=DATA;
SYM(I,J,K):=-I;
'END';
'FOR'JJ:=1,2'DO'FOR'II:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'IN(JJ,II):=DATA;
'COMMENT'DFRUT.DE.PROGRAMME;
C1:=1;
N1:=20;
P1:=DATA;
'COMMENT'BALAYAGE.CFLLULE-APPLICATION.DES.SYMETRIES;
'FOR'M1:=2'STEP'4'UNTIL'2*N-1'DO'FOR'M2:=2'STEP'4'UNTIL'N-1'DO'FOR
'M3:=2'STEP'4'UNTIL'N-1'DO'BEGIN'MPQ1:=M1/(N*C);
PQ2:=PQ1+M2/(N*C);
PQ3:=PQ1+M3/(N*C);
NQ1:=PQ1+P1;
NQ2:=PQ2+P1;
NQ3:=PQ3+P1;
'IF'NQ1>2/C'THEN'BEGIN'NQ1:=NQ1-2/C;
NQ2:=NQ2-2/C;
NQ3:=NQ3-2/C;
'END';
S2PHI3(NQ1,NQ2,NQ3,RF1,IFI);
S2PHI3(PQ1,PQ2,PQ3,RFIP,IFIP);
'FOR'JJ:=1,2'DO'FOR'II:=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'BEGIN'K:=IN(JJ,II);
'IF'K#0'THEN'GOTO'BED;
DECODAGE(K,I,J,M,Q);
RGFI(JJ,II):=RGFI(JJ,II)+RFI(I,M)*RFIP(J,Q)+IFI(I,M)*IFIP(J,Q);
IGFI(JJ,II):=IGFI(JJ,II)-RFI(I,M)*IFIP(J,Q)+IFI(I,M);
'END';
BED:'ENDM';

```



```

'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 6 'DO' 'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 6 'DO' AA1[I,J]:=AA
2[I,J]:=0;
P:=DATA;
'FOR' L:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 6 'DO' 'BEGIN' L 'RP2:=IP2:=RGA[2,5]:=IGA[2,5]:=0;
X1:=DATA;
X2:=DATA;
X1:=X1/7.019;
X1:=X1*X1*X1*X1*X2*X2/(2*76*2.3276*2.3276);
AA1[I,1]:=1;
AA1[5,5]:=AA1[6,6]:=DATA;
AA2[5,5]:=AA2[6,6]:=DATA;
'FOR' II:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 5 'DO' 'FOR' JJ:=1,2 'DO' 'BEGIN' K:=IN[JJ,II];
'IF' K=0 'THEN' 'GOTO' ONE;
DECODAGE(K,I,J,M,Q);
RGA[JJ,II]:=AA1[I,J]*AA1[M,Q]+AA2[I,J]*AA2[M,Q];
IGA[JJ,II]:=-AA1[I,J]*AA2[M,Q]+AA2[I,J]*AA1[M,Q];
'END';
ONE:'FOR' JJ:=1,2 'DO' 'FOR' II:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 5 'DO' 'BEGIN' RS:=RGFI[JJ,
II]*RGA[JJ,II]-IGFI[JJ,II]*IGA[JJ,II];
IS:=RGFI[JJ,II]*IGA[JJ,II]+IGFI[JJ,II]*RGA[JJ,II];
EDIT("F15.8\,RGFI[JJ,II]);
EDIT("F32.8\,RGA[JJ,II]);
PRINT(I);
EDIT("F12.8\,IGFI[JJ,II]);
EDIT("F32.8\,IGA[JJ,II]);
PRINT(I);
RP2:=RP2+RS;
IP2:=IP2+IS;
'END';
X3:=250;
RP2:=RP2*X1/X3;
IP2:=IP2*X1/X3;
EDIT("L66.12\,RP2);
EDIT("L28.12\,IP2);
PRINT(I);
'ENDL';
'END0'

```

COMPILATION



BIBLIOGRAPHIE

- | | | | | |
|--------|--|-----------------|-------------|------|
| - 1 - | <i>DEPREZ</i>
Thèse - Université de Lille | 1969 | | |
| - 2 - | <i>BORN</i> et <i>HUANG</i>
Dynamical theory of crystal lattices - Oxford | 1954 | | |
| - 3 - | <i>KITAIGORODSKII</i>
J.Chimie Physique | 1963 | 1 | 9 |
| - 4 - | <i>BECKA</i> et <i>CRUICKSHANK</i>
Proc. Roy. Soc. - A | 1963 | 273 | 435 |
| - 5 - | <i>HAUSSUHL</i>
Acta Cryst. | 1958 | 11 | 58 |
| - 6 - | <i>COUTURE-MATHIEU, MATHIEU, CREMER, POULET</i>
J. Chimie Physique | 1951 | 48 | |
| - 7 - | <i>CHEUTIN</i> et <i>MATHIEU</i>
J. Chimie Physique | 1956 | 53 | 106 |
| - 8 - | <i>BECKA</i>
J. Chem. Physics | 1962 | 37-2 | 431 |
| - 9 - | <i>POWEL</i>
Neutron Inelastic, Scattering- 4 th . I.A.E.A.
(Copenhagen) | 1968 | 2 | 185 |
| - 10 - | <i>PAWLEY</i>
The Faraday Society: General discussion on
Motions in molecular crystals | 16-18 sept 1969 | paper n. 13 | |
| - 11 - | <i>KITAIGORODSKII</i> et <i>MIRSKAYA</i>
Sov.Phys.- Cryst. | 1962 | 6-4 | 408 |
| - 12 - | <i>BECKA</i> et <i>CRUICKSHANK</i>
Proc. Roy. Soc. - A | 1963 | 273 | 455 |
| - 13 - | <i>COCHRAN, PAWLEY</i>
Proc. of Royal Soc. - A | 1964 | 280 | 1 |
| - 14 - | <i>CHANG</i> et <i>WESTRUM</i>
J. Chem. Physics | 1960 | 64 | 1547 |
| - 15 - | <i>SMITH</i>
J. Chem. Physics | 1962 | 36 | 3089 |
| - 16 - | <i>STRANSKI</i> et <i>KIPPLING</i>
Adv. in catalysis | 1956 | 9 | 406 |

- 17 -	<i>VAN HOVE</i>			
	Physi Review	1953	89 6	1189
- 18 -	<i>ROSENSTOCK</i>			
	Phys. Review	1955	97-2	290
- 19 -	<i>WALKER</i>			
	Phys. Review	1956	103-3	547
- 20 -	<i>MARADUDIN, MONTROLL, WEISS</i>			
	Solid State Physics	1963	3	65
- 21 -	<i>DURAND</i>			
	Solutions numériques des équations algébriques (tome II) - Masson	1961		
- 22 -	<i>BRILL, GRIMM, HERMANN, PETERS</i>			
	Ann. Phys. - Leipzig	1939	34	393
- 23 -	<i>ANDRESEN</i>			
	Acta Cryst.	1957	10	107
- 24 -	<i>MARIOT</i>			
	Groupes finis de Symétrie- Monographies DUNOD	1959		37
- 25 -	<i>PAWLEY</i>			
	Acta Cryst.	1969	A25	702
- 26 -	<i>RAFIZADEH, YIP</i>			
	J. of Chem. Physics	1970	53-1	315
- 27 -	<i>STREITWOLF</i>			
	Phys. Status Solidi	1964	5	383
- 28 -	<i>MARADUDIN, VOSKO</i>			
	Rev: of Mod. Physics.	1968	40-1	1

