

50376  
1971  
36

50.376  
1971  
36

UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

---

**THÈSE DE 3<sup>e</sup> CYCLE**  
MENTION PHYSIQUE DU SOLIDE

---

# Dynamique d'un cristal d'urée

---



Membres du Jury : M. BILLARD    Président  
                          M. FOURET    Rapporteur  
                          M. ESCAIG    Examineur  
                          M. DEPREZ    Invité

Présentée à Lille, le 12 Mars 1971

par

**Jacques LEFEBVRE**



030 044440 8

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
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
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
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. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
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. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M <sup>me</sup> EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales

M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M <sup>me</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M <sup>me</sup> MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
M <sup>me</sup> RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M <sup>me</sup> ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

*A mes parents*

*A ma femme*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide (Section Rayons X) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur FOURET. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir confié ce travail et pour l'intérêt constant qu'il a porté lors de sa réalisation.*

*Je remercie Monsieur le Professeur BILLARD qui a bien voulu présider mon jury et Monsieur le Professeur ESCAIG qui a accepté d'en être membre.*

*Monsieur DEPREZ m'a fort utilement conseillé lors de la réalisation de ce travail et a accepté d'être membre de mon jury, je l'en remercie vivement.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur DELHAYE de m'avoir fait bénéficier des installations du Laboratoire de Spectroscopie Raman et Monsieur WALLART pour son aide efficace.*

*Mes vifs remerciements vont également à Madame REMY et à Monsieur COLSON qui se sont chargés de la programmation et de l'exécution des calculs numériques souvent longs et fastidieux.*

*Enfin, je ne saurais oublier toute l'équipe du Laboratoire dont l'aide m'a toujours été très précieuse.*

T A B L E   D E S   M A T I E R E S

INTRODUCTION	1
A DYNAMIQUE D'UN CRISTAL MOLECULAIRE	3
I Coefficients de couplage	3
II Réductions des coefficients de couplage	4
III Matrice de Fourier	5
IV Application au cristal d'urée.	7
B EXPRESSION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE A PARTIR D'UN MODELE	12
I Liaison hydrogène	12
II Moment dipolaire	15
III Application au cristal d'urée - Calcul des coefficients de couplage	19
IV Relations entre coefficients de couplage et constantes élastiques	21
V Matrice de Fourier - Courbes de dispersion de fréquences.	25
C DIFFUSION RAMAN	33
I Tableau de corrélation	34
II Tenseur des polarisabilités - Intensités	35
III Dispositif expérimental	37
IV Résultats.	37
D FACTEUR DE DEBYE-WALLER	43
I Diffusion des rayons X par les cristaux moléculaires	43
II Tenseur de Debye-Waller	45
III Application au cristal d'urée	49
IV Résultats.	52

E DIFFUSION DES RAYONS X SUIVANT L'AXE $\bar{4}$	58
I Expressions des pouvoirs diffusants du premier et du second ordre	58
II Etude expérimentale	64
III Résultats.	68
CONCLUSION	81
Annexe I : COEFFICIENTS DE COUPLAGE	83
Annexe II : VALEURS LITTÉRALES DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE	86
Annexe III : ANALYSE PAR LA THÉORIE DES GROUPES DES VIBRATIONS DE RESEAU	88
I Analyse générale par la théorie des groupes	88
II Application à l'urée.	91
BIBLIOGRAPHIE.	113



I N T R O D U C T I O N

La dynamique des cristaux moléculaires, où les molécules sont considérées comme des ensembles rigides, introduite dans le cadre de l'approximation harmonique, par PORFIVERA [1], puis complétée par HAHN et BIEM [2] à partir de la théorie de Born a été appliquée aux cristaux de haute symétrie : BIEM [3] a étudié l'adamantane (cubique), BIEM [3], COCHRAN et PAWLEY [4] et DEPREZ [5] l'hexaméthylène tétramine (cubique) ; PAWLEY [6] a étudié des cristaux monocliniques possédant un centre de symétrie (Naphtalène, Anthracène), DEPREZ et FOURET [7] ont commencé une étude de la dynamique de l'urée, cristal tétragonal qui possède deux molécules par maille élémentaire, c'est celle-ci qui fera l'objet du présent travail. Ce cristal vérifie les hypothèses formulées par LUDWIG [8] pour pouvoir appliquer la théorie de la dynamique des cristaux moléculaires :

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

Dans ce travail de dynamique de l'urée, on utilisera comme champ de forces intermoléculaires :

- un potentiel de liaison hydrogène. Pour l'exprimer, nous avons choisi la formulation semi-empirique de LIPPINCOTT [9, 10]. Avec ce potentiel, une molécule n'interagit qu'avec quelques unes de ses plus proches voisines.
- un potentiel de forces dipolaires, à longue portée.

Le modèle ainsi défini permet d'atteindre :

- les constantes élastiques ;
- les fréquences au centre de la zone de Brillouin et les courbes de dispersion de fréquences ;
- les déplacements quadratiques moyens des molécules dûs à l'agitation thermique (Facteur de Debye Waller) ;

ce qui permet une confrontation avec les déterminations expérimentales.

Les valeurs expérimentales des fréquences principales déterminées par diffusion Raman étant soit relativement anciennes (COUDURE - MATHIEU [11]), soit obtenues à l'aide d'échantillons polycristallins, ce qui conduit à une attribution douteuse des modes de vibration (GIGUERE [12]), on a préféré refaire l'étude expérimentale des vibrations externes de l'urée monocristalline par diffusion Raman [13].

Ce travail se termine par une étude expérimentale de diffusion par les rayons X, cette étude se limite à la diffusion suivant l'axe de plus haute symétrie du cristal (Axe  $\bar{4}$ ), le pouvoir diffusant du premier ordre ( $P_1$ ) étant, dans ce cas, lié directement aux fréquences longitudinales suivant cet axe.

A - DYNAMIQUE D'UN CRISTAL MOLECULAIRE

I - Coefficients de couplage

Le réseau cristallin est décrit par trois vecteurs de base  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . Le centre de gravité d'une molécule (m, j) est repéré par le vecteur  $\vec{m} + \vec{j}$ ,  $\vec{m}$  désignant la maille,  $\vec{j}$  le centre de gravité de la molécule dans la maille,  $\vec{c}$  repère l'atome par rapport au centre de gravité de la molécule.

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

On se limite au cas où les axes principaux d'inertie  $Ox_\alpha$  de toutes molécules sont parallèles entre eux. Dans ces conditions, en prenant comme système de référence  $Ox_1 x_2 x_3$  les axes principaux d'inertie de l'une des molécules de la maille élémentaire, l'énergie potentielle  $\Phi$  du cristal prend la forme d'un développement limité au second ordre dans l'approximation harmonique :

$$(A - 1 a) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{mj\alpha} \sum_{pk\beta} \left[ \begin{array}{cccc} m & p & m & p \\ \phi_{uu} & j & k & u & j & u & k \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array} + \phi_{u\theta} \begin{array}{cccc} m & p & m & p \\ j & k & u & j & \theta & k \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array} \right. \\ \left. + \phi_{\theta u} \begin{array}{cccc} m & p & m & p \\ j & k & \theta & j & u & k \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array} + \phi_{\theta\theta} \begin{array}{cccc} m & p & m & p \\ j & k & \theta & j & \theta & k \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array} \right]$$

où les termes du premier ordre sont nuls à cause des conditions d'équilibre.

Soit  $g$  le nombre de molécules contenues dans une maille élémentaire, une composante du déplacement d'une molécule s'écrira de façon générale

rale  $v_f^m$  :

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

$$\text{si } g < f \leq 2g \quad v_f^m = \theta_j^m \quad \text{avec } f = j + g$$

la relation (A - 1 a) peut alors s'écrire sous forme matricielle :

$$(A - 1 b) \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{m, f, p, h} \sum_{\sim} v^m f^m \Phi_{f h}^m v^p$$

Les coefficients de couplage sont définis par des tenseurs 6 x 6 tels que :

$$(A - 2) \quad \Phi_{f h}^{m p} = \left( \begin{array}{cc|cc} & m p & & m p \\ \hline \Phi_{uu} & j k & \Phi_{u\theta} & j k \\ \hline & m p & & m p \\ \Phi_{\theta u} & j k & \Phi_{\theta\theta} & j k \end{array} \right)$$

Ils vérifient les propriétés suivantes :

$$(A - 3 a) \quad - \Phi_{f h}^{m p} = \Phi_{h f}^{m p} \quad \text{par définition}$$

$$(A - 3 b) \quad - \Phi_{uu}^{m p} = \Phi_{uu}^{m p} \quad \text{comme il a été montré en [14]}$$

## II - Réduction des coefficients de couplage

### 1°) Effet des opérations de symétrie

Une opération  $(R, \vec{t})$  du groupe spatial auquel appartient le cristal amène la molécule  $(m, j)$  en coïncidence avec la molécule  $(m', j')$ , de même  $(p, k)$  est amenée en coïncidence avec  $(p', k')$  ; en écrivant l'invariance de l'énergie potentielle par une opération de symétrie du cristal, on obtient :

$$(A - 4 a) \quad \Phi_{uu}^{m' p'} = R \Phi_{uu}^{m p} R$$

$$(A - 4 b) \quad \Phi_{u\theta}^{m' p'} = \pm R \Phi_{u\theta}^{m p} R$$

$$(A - 4 c) \quad \Phi_{\theta u}^{m' p'} = \pm R \Phi_{\theta u}^{m p} R$$

$$(A - 4 d) \quad \Phi_{\theta\theta}^{m' p'} = R \Phi_{\theta\theta}^{m p} R$$

Pour  $\Phi_{\Theta u}$  et  $\Phi_{u\Theta}$ , on a le signe + si l'opération R est une opération de symétrie propre, et le signe - s'il s'agit d'une opération impropre.

2°) Effet d'un déplacement d'ensemble du cristal

L'invariance de l'énergie potentielle pour une translation d'ensemble du cristal permet d'écrire :

$$(A - 5 a) \quad \sum_{p, k} \Phi_{uu} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = 0$$

$$(A - 5 b) \quad \sum_{p, k} \Phi_{\Theta u} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = 0$$

De même, pour une notation infiniment petite :

$$(A - 6 a) \quad \sum_{p, k} \Phi_{u\Theta} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = \sum_{p, k} \sum_{\gamma, \delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \Phi_{uu} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \gamma \end{matrix} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta}$$

$$(A - 6 b) \quad \sum_{p, k} \Phi_{\Theta\Theta} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = \sum_{p, k} \sum_{\gamma, \delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \Phi_{\Theta u} \begin{matrix} m & p \\ j & k \\ \alpha & \gamma \end{matrix} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta}$$

$\epsilon_{\beta\gamma\delta}$  est le tenseur complètement antisymétrique de Levi-Civita

$\epsilon_{\beta\gamma\delta} = 0$  si 2 des indices sont égaux

$\epsilon_{\beta\gamma\delta} = 1$  si  $\beta\gamma\delta$  forment une permutation paire de 1 2 3

$\epsilon_{\beta\gamma\delta} = -1$  si  $\beta\gamma\delta$  forment une permutation impaire.

III - Matrice de Fourier

Soit  $\mu^j$  la masse de la molécule j,  $I_{\alpha}^j$  son moment d'inertie par rapport à l'axe  $Ox_{\alpha}$  et adaptions la convention :  $\mu_{\alpha}^j = \mu^j$  et  $\mu_{\alpha}^j + g = I_{\alpha}^j$ .

En écrivant dans l'approximation harmonique, l'équation fondamentale de la dynamique, on obtient un système d'équations différentielles :

$$(A - 7) \quad \mu_{\alpha}^{f \cdot m} v_{\alpha}^{f \cdot} + \sum_{p, h, \beta} \Phi_{\alpha \beta}^{f h} v_{\beta}^{h \cdot} = 0$$

en introduisant les solutions particulières :

$$(A - 8) \quad v_{\alpha}^{f \cdot m} = \frac{v_{\alpha}^{f \cdot}}{\sqrt{\mu_{\alpha}^{f \cdot}}} e^{i \left[ \omega t - 2\pi \vec{S} \cdot (\vec{m} + \vec{j}) \right]} \quad \text{avec } j = \begin{cases} f & \text{si } f \leq g \\ f - g & \text{si } g < f \leq 2g \end{cases}$$

et en posant :

$$(A - 9) \quad \gamma_{\alpha \beta}^{f h} = \sum_p \frac{\Phi_{\alpha \beta}^{f h}}{\sqrt{\mu_{\alpha}^{f \cdot} \mu_{\beta}^{h \cdot}}} e^{2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k})} \quad \text{avec } k = \begin{cases} h & \text{si } h \leq g \\ h - g & \text{si } g < h \leq 2g \end{cases}$$

il en vient :

$$(A - 10 a) \quad \omega^2 v_{\alpha}^{f \cdot} - \sum_{h\beta} \gamma_{\alpha \beta}^{f h} v_{\beta}^{h \cdot} = 0$$

qui peut s'écrire sous forme matricielle :

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

$\gamma = (\gamma_{\alpha \beta}^{f h})$  est la matrice de Fourier de dimension  $6g \times 6g$  ;  
 $v = (v_{\alpha}^{f \cdot})$  est un vecteur colonne de dimension  $6g$ , E la matrice unité.

Le vecteur  $\vec{S}$  introduit dans l'équation (A - 8) représente le vecteur de propagation.

On définit également les coefficients  $\Gamma_{\alpha \beta}^{f h}$  tels que :

$$\Gamma_{\alpha \beta}^{f h} = \sqrt{\mu_{\alpha}^{f \cdot} \mu_{\beta}^{h \cdot}} \gamma_{\alpha \beta}^{f h}$$

et la relation (A - 10 b) devient :

$$(\Gamma - \omega^2 \mu) v = 0$$

où  $\mu$  représente une matrice de dimension  $6g \times 6g$  dont les éléments sont

$$\mu_{\alpha}^{f \cdot} \delta_{fh} \delta_{\alpha\beta}$$

IV - Application au cristal d'urée

L'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) cristallise dans le système quadratique  $P \bar{4}2_1m (V_d^3)$  ; chaque maille élémentaire possède deux molécules planes de symétrie  $C_{2v}$ . Ces molécules sont contenues dans les plans cristallographiques  $(110)$  et  $(\bar{1}\bar{1}0)$  (Figure 1) et l'axe quaternaire inverse permet de passer d'une molécule à l'autre.

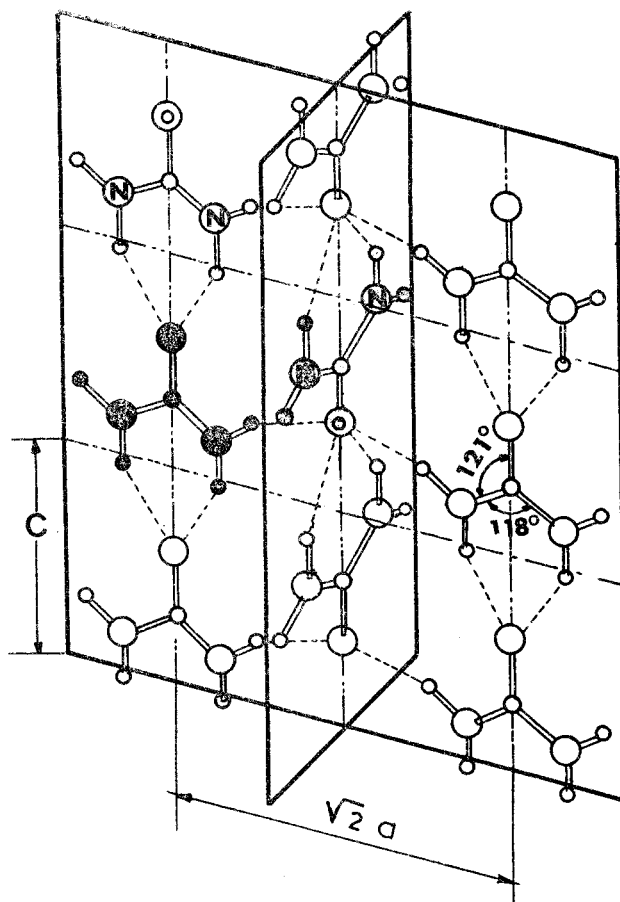


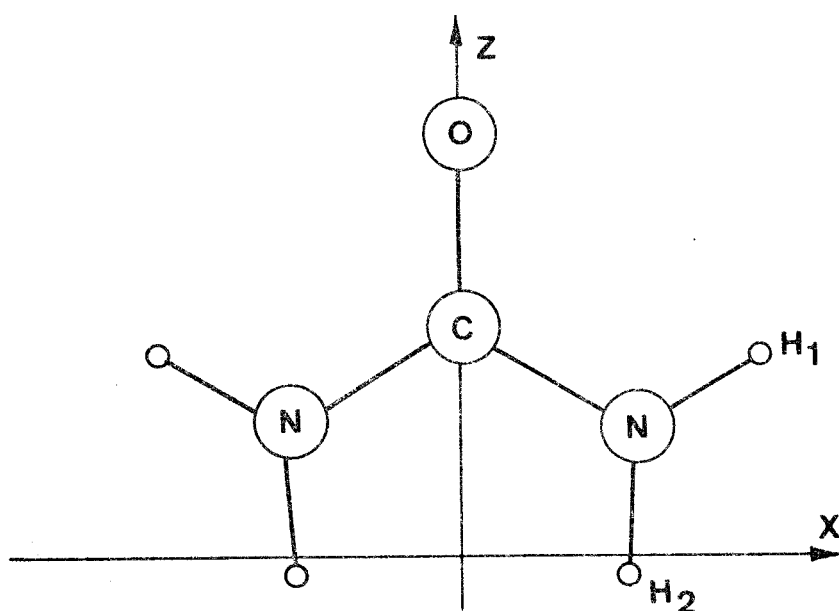
FIGURE: 1

A température ordinaire, les paramètres de la maille sont [15]

$$a = 5,661 \text{ \AA} , \quad c = 4,712 \text{ \AA}$$

Les molécules des deux types ont leurs axes principaux d'inertie parallèles entr'eux et les axes de références  $Ox_1 x_2 x_3$  auront respectivement pour directions les rangées cristallographiques  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$  et  $[001]$ . On considérera la molécule  $j$  dans un plan  $(1\bar{1}0)$  et les coordonnées de son centre de gravité sont  $(0, 0, Z)$ , la molécule  $k$  sera dans un plan  $(110)$  et son centre de gravité sera  $(0, \frac{a}{\sqrt{2}}, -Z)$ .

On adopte pour les coordonnées des atomes dans la molécule, les valeurs déterminées par WORSHAM, LEVY et PETERSON [16] par diffraction des neutrons d'un cristal d'urée soit :



$$\begin{aligned} \text{O} : & \quad z = 2,812 \text{ \AA} \\ \text{C} : & \quad z = 1,569 \text{ \AA} \\ \text{N} : & \quad x = 1,152 \text{ \AA}, \quad z = 0,863 \text{ \AA} \\ \text{H}_1 : & \quad x = 2,019 \text{ \AA}, \quad z = 1,338 \text{ \AA} \\ \text{H}_2 : & \quad x = 1,093 \text{ \AA}, \quad z = -0,130 \text{ \AA} \end{aligned}$$

on obtient  $Z = 1,5067 \text{ \AA}$   
 ou  $z = \frac{Z}{C} = 0,3198$

FIGURE: 2

La masse  $\mu$  d'une molécule d'urée étant de  $0,9972 \cdot 10^{-25}$  kg, les moments d'inertie principaux sont :

$$\begin{aligned} I_1 &= 1,5293 \cdot 10^{-25} \text{ kg \AA}^2 \\ I_2 &= 0,7366 \cdot 10^{-25} \text{ kg \AA}^2 \\ I_3 &= 0,7927 \cdot 10^{-25} \text{ kg \AA}^2 \end{aligned}$$



et les rayons de gyration  $k_i$  tels que  $I_i = \mu (k_i)^2$

$$k_1 = 1,2384 \text{ \AA}$$

$$k_2 = 0,8595 \text{ \AA}$$

$$k_3 = 0,8916 \text{ \AA}$$

Réduction des coefficients de couplage

On considérera l'interaction d'une molécule avec ses premières, secondes et troisièmes voisines : ce choix assez artificiel sera justifié par la suite.

La molécule origine, du type  $j$ , a quatre premières voisines du type  $k$  distantes de  $4,348 \text{ \AA}$ , deux secondes voisines du type  $j$  à  $4,712 \text{ \AA}$  et quatre troisièmes voisines du type  $k$  à  $5,010 \text{ \AA}$  - (Figure 3). On donne dans le tableau I, les composantes des termes  $(\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k})$ .

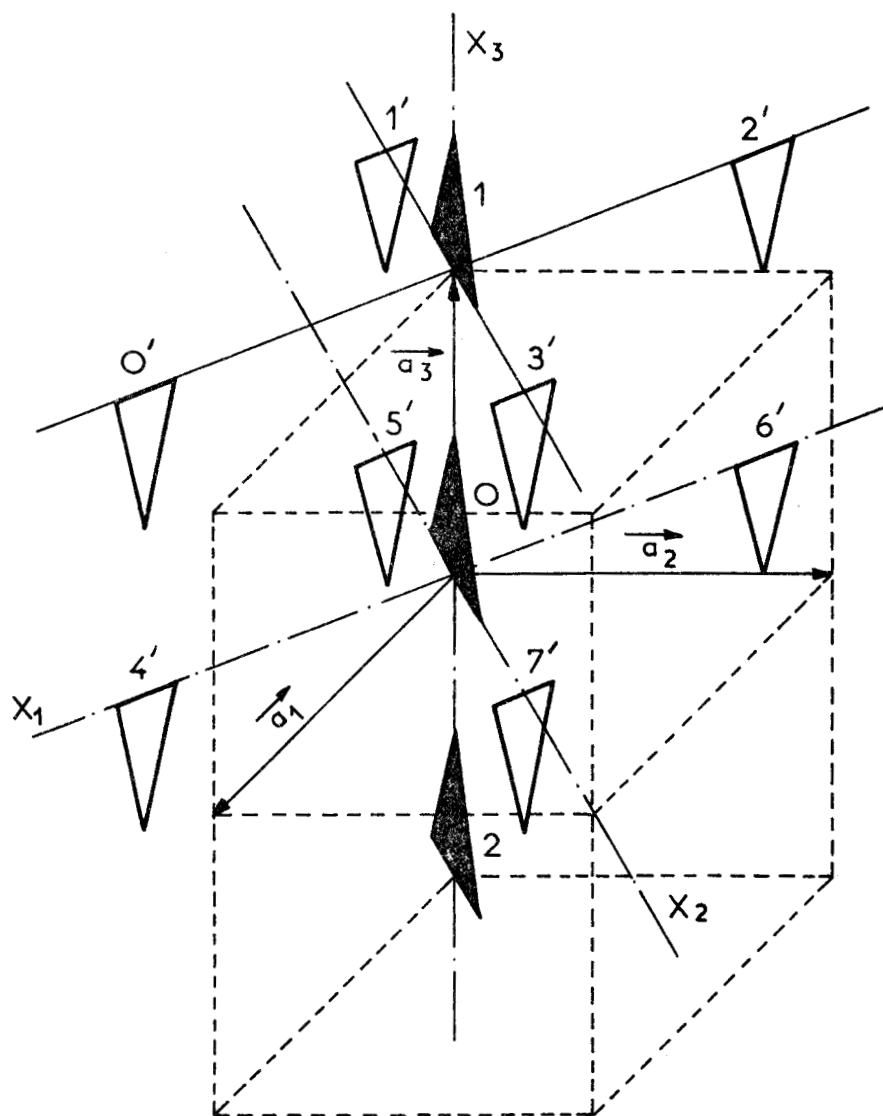


FIGURE: 3

Tableau I

Molécule	Premières voisines				Secondes voisines		Troisièmes voisines			
	0'	1'	2'	3'	1	2	4'	5'	6'	7'
	$x_1$	$-a/\sqrt{2}$	0	$a/\sqrt{2}$	0	0	0	$-a/\sqrt{2}$	0	$a/\sqrt{2}$
$x_2$	0	$a/\sqrt{2}$	0	$-a/\sqrt{2}$	0	0	0	$a/\sqrt{2}$	0	$-a/\sqrt{2}$
$x_3$	$-C + 2Z$	$-C + 2Z$	$-C + 2Z$	$-C + 2Z$	$-C$	$+C$	$+2Z$	$+2Z$	$+2Z$	$+2Z$

Après application des opérations de symétrie du groupe  $P\bar{4}2_1m$ , les coefficients de couplage s'écrivent :

Molécule origine

$$\phi_{jj}^{00} = \begin{pmatrix} A_0 & 0 & 0 & 0 & d_0 & 0 \\ 0 & B_0 & 0 & g_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & g_0 & 0 & \alpha_0 & 0 & 0 \\ d_0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_0 \end{pmatrix}$$

Molécule première voisine

$$\phi_{jk}^{00'} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & D_1 & 0 & d_1 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & g_1 & 0 & f_1 \\ D_1 & 0 & C_1 & 0 & h_1 & 0 \\ \hline 0 & g_1' & 0 & \alpha_1 & 0 & \delta_1 \\ d_1' & 0 & h_1' & 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & f_1' & 0 & \epsilon_1 & 0 & \gamma_1 \end{pmatrix}$$

Molécule seconde voisine

$$\phi_{jj}^{01} = \begin{pmatrix} A_2 & 0 & 0 & 0 & d_2 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & g_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & g_2' & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ d_2' & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Molécule troisième voisine

$$\phi_{jk}^{04'} = \begin{pmatrix} A_3 & 0 & D_3 & 0 & d_3 & 0 \\ 0 & B_3 & 0 & g_3 & 0 & f_3 \\ D_3 & 0 & C_3 & 0 & h_3 & 0 \\ \hline 0 & g_3' & 0 & d_3 & 0 & \delta_3 \\ d_3' & 0 & h_3' & 0 & \beta_3 & 0 \\ 0 & f_3' & 0 & \epsilon_3 & 0 & \gamma_3 \end{pmatrix}$$

Les coefficients de couplage des autres molécules sont obtenues à partir des précédentes à l'aide des opérations de symétrie. L'opération  $2_{1 \rightarrow a_1}$  et l'axe  $\bar{4}$  permettent de passer des coefficients de couplage ayant la molécule 0 pour origine aux coefficients de couplage ayant la molécule 0' pour origine (On donne en annexe I, tous les coefficients de couplage).

Les relations d'invariances permettent d'exprimer 9 relations :

$$\begin{aligned} \text{(A - 5 a) donne} \quad A_0 + 2 (A_1 + B_1) + 2 A_2 + 2 (A_3 + B_3) &= 0 \\ B_0 + 2 (A_1 + B_1) + 2 B_2 + 2 (A_3 + B_3) &= 0 \\ C_0 + 4 C_1 + 2 C_2 + 4 C_3 &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(A - 5 b) donne} \quad g_0 + 2 (g_1' + d_1) + g_2 + g_2' + 2 (g_3' + d_3) &= 0 \\ d_0 + 2 (d_1' + g_1) + d_2 + d_2' + 2 (d_3' + g_3) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(A - 6 a) donne} \quad \frac{a}{\sqrt{2}} (D_1 + D_3) - (C - 2Z) (A_1 + B_1) + 2Z (A_3 + B_3) \\ = (g_1' + d_1) - (d_1' + g_1) + (g_3' + d_3) - (d_3' + g_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(A - 6 b) donne} \quad \alpha_0 + 2 (\alpha_1 + \beta_1) + 2 \alpha_2 + 2 (\alpha_3 + \beta_3) \\ = 2 (C - 2Z) (g_1' + d_1) + (g_2' - g_2) C - 4Z (g_3' + d_3) - \sqrt{2} a (h_1 + h_3) \\ \beta_0 + 2 (\alpha_1 + \beta_1) + 2 \beta_2 + 2 (\alpha_3 + \beta_3) \\ = - 2 (C - 2Z) (d_1' + g_1) - (d_2' - d_2) C + 4Z (d_3' + g_3) + \sqrt{2} a (h_1' + h_3') \\ \gamma_0 + 4 \gamma_1 + 2 \gamma_2 + 4 \gamma_3 = a\sqrt{2} \left[ (f_1 - f_1') + (f_3 - f_3') \right] \end{aligned}$$

Compte-tenu de ces 9 relations, il intervient 43 constantes moléculaires indépendantes.

La matrice de Fourier est donnée au chapitre suivant.

## B - EXPRESSION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE

## A PARTIR D'UN MODELE

Dans ce modèle, on tient compte des liaisons hydrogène et du moment dipolaire. On admettra qu'il n'y a pas d'interaction entre ces deux effets, c'est-à-dire que l'on peut écrire l'énergie comme la somme de deux termes  $\phi = \phi_{L.H.} + \phi_{M.D.}$ .

I - Liaison hydrogène

Dans un cristal d'urée, les liaisons hydrogène sont situées comme l'indique la figure 4. La molécule origine a une liaison du type N-H...O avec chacune de ses premières voisines et deux avec ses secondes voisines, soit huit liaisons hydrogène entre une molécule origine et ses voisines. Les angles  $\widehat{NHO}$  sont de l'ordre de  $10^\circ$  pour les liaisons entre premières voisines et de  $23^\circ$  pour les secondes voisines, mais restent mal définis à cause de l'incertitude importante sur la position des atomes d'hydrogène, même avec les déterminations par diffraction neutronique ; pour cette raison, on admettra, en première approximation que ces liaisons sont linéaires.

Parmi, les formes de potentiel proposées pour représenter la liaison hydrogène, celle qui nous est apparue la plus adaptée à un calcul de dynamique est le potentiel semi-empirique de LIPPINCOTT [9, 10] modifié par REID [17]. Ce potentiel se présente comme la somme de quatre termes :

$$(B - 1) \quad V_{L.H.} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

où  $V_1$  et  $V_2$  représentent les interactions N-H et H...O avec

$$(B - 2 a) \quad V_1 = D_1 \left[ 1 - \exp \left\{ -n_1 (r - r_{0_1})^2 / 2r \right\} \right]$$

$$(B - 2 b) \quad V_2 = -D_2 C \exp \left\{ -n_2 (R - r - r_{0_2})^2 / 2 C (R - r) \right\}$$

$D_1, D_2$  sont les énergies de dissociation des liaisons N-H et O-H,

$r_{0_1}, r_{0_2}$  les longueurs des liaisons N-H et O-H dans les molécules à l'état libre,

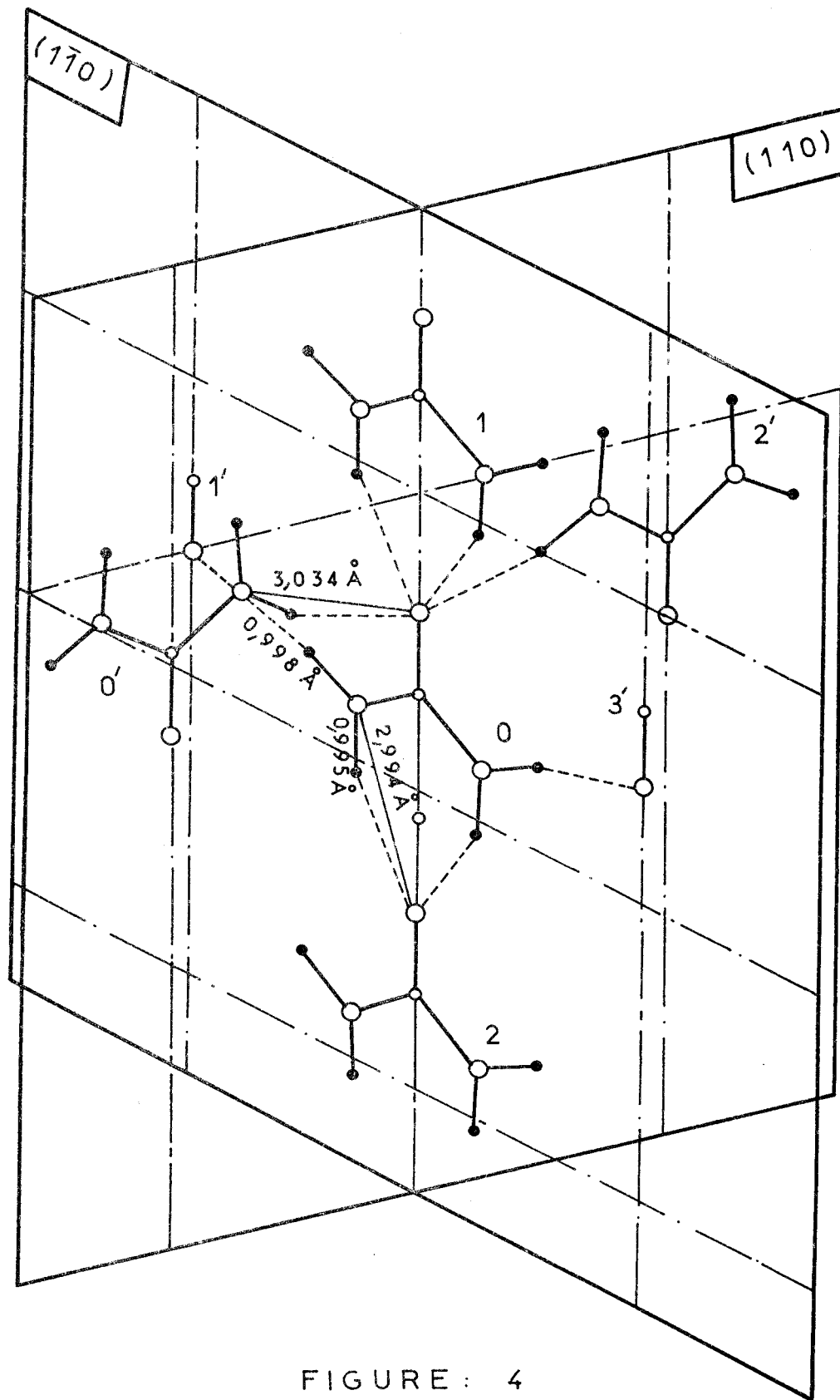


FIGURE : 4

On a représenté des molécules 1' et 3' que leurs atomes contenus dans un plan  $(1\bar{1}0)$ , ces molécules étant dans des plans  $(110)$ .

$n_1, n_2$  sont des paramètres dépendant de l'état d'ionisation des atomes formant la liaison,

$r$  est la distance N - H dans la liaison hydrogène,  $R$  la distance N - O dans le cristal.

$C$  est une constante, REID l'a introduite pour tenir compte de l'interaction moins importante de la liaison H - O par rapport à la liaison H - O prise dans les mêmes conditions.

$V_3$  représente une répulsion de Van der Waals et  $V_4$  l'interaction électrostatique :

$$(B - 2 c) \quad V_3 = A e^{-bR}$$

$$(B - 2 d) \quad V_4 = - \frac{B}{R^m}$$

où  $A, B, b$  et  $m$  sont des constantes.

Si  $N$  est le nombre de molécules contenues dans le cristal, l'énergie cristalline due à la liaison hydrogène sera :

$$(B - 3) \quad \phi_{L.H.} = 2N \left[ V_{L.H.} \text{ (première voisine)} + V_{L.H.} \text{ (seconde voisine)} \right]$$

La condition d'équilibre  $\left(\frac{\partial \phi}{\partial r}\right) = 0$  où  $r$  représente la distance N - H est équivalente à  $\left(\frac{\partial \phi_{L.H.}}{\partial r}\right) = 0$  si l'on admet que le moment dipolaire ne varie pas ou varie de façon négligeable lorsque  $r$  varie. Cette condition entraîne :

$$(B - 4) \quad r - r_{O_1} = \frac{D_2 n_2 \exp \{-n_2 (R - r - r_{O_2})^2 / 2 C (R - r)\}}{D_1 n_1 \exp \{-n_1 (r - r_{O_1})^2 / 2r\}} \times \frac{r^2 (R - r - r_{O_2}) (R - r + r_{O_2})}{(R - r)^2 (r + r_{O_1})}$$

ce qui permet de placer l'atome d'hydrogène dans la liaison et d'avoir une relation entre  $r$  et  $R$ . A l'aide de cette hypothèse, le potentiel de liaison hydrogène ne dépend plus que d'un seul paramètre spatial  $R$  : distance entre les atomes d'azote et d'oxygène de deux molécules différentes : on se trouve donc dans le cas des forces centrales et pour calculer les coefficients de couplage, on utilise la méthode développée par BORN et HUANG [32].

Soit  $\psi_{a b}^{p q}$  le potentiel entre les atomes a et b appartenant respectivement aux molécules p et q, ce potentiel ne dépend que de la distance interatomique  $r_{a b}^{p q}$  :

$$(B - 5) \quad \text{On a } \psi^{p q} = \sum_{a, b} \psi_{a b}^{p q}$$

$$\text{En posant } S_{\alpha \beta}^{p q} = \psi'_{a b}^{p q} \delta_{\alpha \beta} + 2\psi''_{a b}^{p q} r_{a b}^{p q}$$

où  $\psi'$ ,  $\psi''$  représentent les dérivées première et seconde de  $\psi$  par rapport à  $(r_{a b}^{p q})^2$  on obtient pour les coefficients de couplage :

$$(B - 6 a) \quad \Phi_{uu}^{\alpha \beta} = -2 \sum_{a, b} S_{\alpha \beta}^{p q}$$

$$(B - 6 b) \quad \Phi_{u\theta}^{\alpha \beta} = -2 \sum_{a, b, \gamma} S_{\alpha \gamma}^{p q} A_{\gamma \beta}^q$$

$$(B - 6 c) \quad \Phi_{\theta u}^{\alpha \beta} = 2 \sum_{a, b, \gamma} A_{\alpha \gamma}^p S_{\gamma \beta}^{p q}$$

$$(B - 6 d) \quad \Phi_{\theta\theta}^{\alpha \beta} = 2 \sum_{a, b} \sum_{\gamma, \delta} A_{\alpha \gamma}^p S_{\gamma \delta}^{p q} A_{\delta \beta}^q$$

avec  $A_{\alpha \beta}^p = \epsilon_{\alpha \beta \gamma} c_{\gamma}^p$  ;  $c_{\gamma}^p$  coordonnées de l'atome a par rapport au centre de gravité.

## II - Moment dipolaire

La symétrie de la molécule permet de placer le vecteur dipolaire à l'équilibre, parallèlement à l'axe  $\bar{4}$ , de plus les molécules j et k auront leurs dipôles en sens contraire. A cause de l'agitation thermique, le dipôle de la molécule (m, j) sera translaté de  $\vec{u}^m(j)$  et effectuera une rotation  $\vec{\theta}^m(j)$  autour de son centre de gravité. En  $\vec{x}^m(j)$  tel que :  $\vec{x}^m(j) = \vec{m} + \vec{j} + u^m(j)$ , on aura un dipôle dont les composantes seront, en considérant que les rotations  $\vec{\theta}^m(j)$  restent petites :

$$(B - 7) \quad p_{\alpha}^m(j) = \gamma_{\alpha 3} p_o(j) + \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta 3} \theta_{\beta}^m(j) p_o(j)$$

où  $p_o(j)$  est le moment dipolaire à l'équilibre.

L'énergie d'interaction entre deux dipôles  $(j)$  et  $(k)$  est :

$$(B - 8) \quad \phi_{M.D.}^{m p} j k = \frac{1}{4\pi \epsilon_o} \sum_{\alpha, \beta} p_{\alpha}^m(j) p_{\beta}^p(k) \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}(j) \partial x_{\beta}(k)} \left| \frac{1}{\vec{x}(j) - \vec{x}(k)} \right|$$

et l'énergie cristalline due au moment dipolaire est :

$$(B - 9) \quad \phi_{M.D.} = \frac{N}{2} \sum_{m, j} \sum'_{p, k} \phi_{M.D.}^{m p} j k$$

où l'on a omis les termes  $m = p, j = k$ .

On calcule alors les coefficients de couplage par leur définition, on obtient :

$$(B - 10 a) \quad \phi_{uu}^{m p} j k = \frac{p_o(j) p_o(k)}{4\pi \epsilon_o} \frac{\partial^4}{\partial x_{\gamma}(j) \partial x_{\delta}(j) \partial^2 x_3(j)} \left| \frac{1}{\vec{x}(j) - \vec{x}(k)} \right|$$

$$(B - 10 b) \quad \phi_{u\theta}^{m p} j k = - \frac{p_o(j) p_o(k)}{4\pi \epsilon_o} \sum_{\beta} \epsilon_{\beta\delta 3} \frac{\partial^3}{\partial x_{\beta}(j) \partial x_{\gamma}(j) \partial x_3(j)} \left| \frac{1}{\vec{x}(j) - \vec{x}(k)} \right|$$

$$(B - 10 c) \quad \phi_{\theta u}^{m p} j k = \frac{p_o(j) p_o(k)}{4\pi \epsilon_o} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\gamma 3} \frac{\partial^3}{\partial x_{\alpha}(j) \partial x_{\delta}(j) \partial x_3(j)} \left| \frac{1}{\vec{x}(j) - \vec{x}(k)} \right|$$

$$(B - 10 d) \quad \phi_{\theta\theta}^{m p} j k = - \frac{p_o(j) p_o(k)}{4\pi \epsilon_o} \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\alpha\gamma 3} \epsilon_{\beta\delta 3} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}(j) \partial x_{\beta}(j)} \left| \frac{1}{\vec{x}(j) - \vec{x}(k)} \right|$$

en particulier, les coefficients de couplage sous leur forme  $6 \times 6$  vérifient

$$\phi_{f h}^{m p} = \phi_{h f}^{m p} = 0$$

$$\alpha \quad 6 \quad 6 \quad \beta$$

Les coefficients de couplage singuliers sont obtenus grâce aux relations d'invariance ; d'autre part, on peut montrer que les termes de rotation - rotation singuliers  $\phi_{\theta\theta}^{m m} j j$  sont nuls.



Le potentiel dipolaire est à longue portée et il faudrait normalement prendre en considération dans la dynamique, un nombre important de molécules. Il est apparu lors des calculs effectifs des différents termes que la contribution des liaisons hydrogène était prépondérante par rapport à la contribution dipolaire. Chaque terme de la matrice de Fourier peut alors s'écrire :

$$(B - 11) \quad \gamma_{\alpha \beta}^{f h}(\vec{S}) = \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h}} \left[ \sum_{p_1} \phi_{\alpha \beta}^{m p_1} e^{2\pi i \vec{S}(\vec{m} - \vec{p}_1 + \vec{j} - \vec{k})} + \sum_{p_2} \phi_{\alpha \beta}^{m p_2} e^{2\pi i \vec{S}(\vec{m} - \vec{p}_2 + \vec{j} - \vec{k})} \right]$$

où  $\mu_{\alpha}^f$  et  $\mu_{\beta}^h$  sont les masses généralisées et  $\vec{j}$  et  $\vec{k}$  sont définies plus haut en fonction de f et h. La sommation sur  $p_1$  porte sur les quelques molécules où l'on calcule les coefficients de couplage à l'aide des formules (B - 10) (jusqu'aux troisièmes voisins dans notre cas), la sommation sur  $p_2$  porte sur les autres molécules. En particulier, au centre de la zone de Brillouin ( $\vec{S} = 0$ ), on aura :

$$(B - 11 a) \quad \gamma_{\alpha \beta}^{f h}(0) = \frac{1}{\sqrt{\mu_{\alpha}^f \mu_{\beta}^h}} \left[ \sum_{p_1} \phi_{\alpha \beta}^{m p_1} + \sum_{p_2} \phi_{\alpha \beta}^{m p_2} \right]$$

- Pour les éléments de translation - translation  $\gamma_{uu}$ , on obtient pour la partie dipolaire :

	premier terme	second terme
$\begin{matrix} jj & jj & jk & jk \\ \gamma_{uu}^{11}, \gamma_{uu}^{22}, -\gamma_{uu}^{11}, -\gamma_{uu}^{22} \end{matrix}$	$+ \frac{0,009 \ 18 \ p_o^2}{\mu \ 4\pi \ \epsilon_o}$	$- \frac{0,000 \ 74 \ p_o^2}{\mu \ 4\pi \ \epsilon_o}$
$\begin{matrix} jj & jk \\ \gamma_{uu}^{33} - \gamma_{uu}^{33} \end{matrix}$	$- \frac{0,018 \ 16 \ p_o^2}{\mu \ 4\pi \ \epsilon_o}$	$+ \frac{0,001 \ 49 \ p_o^2}{\mu \ 4\pi \ \epsilon_o}$

- Les seconds termes des éléments de translation - rotation  $\gamma_{u\theta}$  sont nuls au centre de la zone.

On pourra, avec une bonne approximation, négliger les seconds termes pour ces éléments de la matrice de Fourier.

- Pour les éléments de rotation - rotation  $\gamma_{\theta\theta}$ , le second terme n'est plus négligeable devant le premier ; pour cela, nous allons employer une méthode qui permet de l'évaluer de façon simple : soit  $\gamma_{2\theta\theta}^{\alpha\beta}$  ces seconds termes, les éléments non nuls dans la matrice de Fourier au centre de la zone sont :

$$\begin{aligned} \gamma_{2\theta\theta}^{jj} &= \gamma_{2\theta\theta}^{kk} \\ (B - 12) \quad \gamma_{2\theta\theta}^{jj} &= \gamma_{2\theta\theta}^{kk} \\ \gamma_{2\theta\theta}^{jk} &= \gamma_{2\theta\theta}^{jk} = (\gamma_{2\theta\theta}^{kj})^* = (\gamma_{2\theta\theta}^{kj})^* \end{aligned}$$

Lorsque  $\vec{S}$  est suivant  $\bar{4}$  et en limite de zone ( $|\vec{S}| = \frac{1}{2c}$ ), ces éléments deviennent par application de la relation (B - 11)

$$(B - 13) \quad \gamma_{2\theta\theta}^{\alpha\beta} = \frac{e^{2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{j} - \vec{k})}}{\sqrt{\mu_{\alpha}^j \mu_{\beta}^k}} \sum_{p_2} (-1)^r \phi_{\theta\theta}^{\alpha\beta}$$

puisque :

$$\vec{m} - \vec{p}_2 = p \vec{a}_1 + q \vec{a}_2 + r \vec{a}_3 \quad \text{avec } p, q, r \text{ entiers}$$

on obtient par exemple pour  $\gamma_{2\theta\theta}^{jj}$  et  $\gamma_{2\theta\theta}^{jj}$

	pour $\vec{S} = 0$	pour $ \vec{S}  = \frac{1}{2c}$
$\gamma_{2\theta\theta}^{jj}$	$0,037 \ 92 \ \frac{p_o^2}{4\pi \epsilon_o}$	$0,032 \ 31 \ \frac{p_o^2}{4\pi \epsilon_o}$
$\gamma_{2\theta\theta}^{jj}$	$0,037 \ 92 \ \frac{p_o^2}{4\pi \epsilon_o}$	$0,032 \ 31 \ \frac{p_o^2}{4\pi \epsilon_o}$

(B - 14)

Si l'on ne perd pas de vue que cette contribution n'est qu'un terme correctif par rapport à la liaison hydrogène, on pourra considérer, en première approximation, que ces termes restent constants dans la zone de Brillouin. On pourrait faire le même raisonnement pour  $\gamma_{2\theta\theta}^{jk}$ .

### III - Application au cristal d'urée - Calcul des coefficients de couplage

Quelques valeurs des paramètres intervenant dans le potentiel ont été ajustées par une méthode de moindres carrés sur les valeurs expérimentales des fréquences principales et des constantes élastiques diagonales. On trouve :

$$\begin{aligned} D_1 &= 142 \text{ kcal/mole}, & D_2 &= 151,2 \text{ kcal/mole} \\ A &= 9,6 \cdot 10^6 \text{ kcal/mole}, & B &= 6,365 \cdot 10^3 \text{ kcal } \text{Å}^6/\text{mole} \\ b &= 4,8 \text{ Å}^{-1}, & p_0 &= 5 \text{ Debyes} \end{aligned}$$

alors que les valeurs déterminées par ailleurs sont respectivement :

$$\begin{aligned} D_1 &= 104 \text{ kcal/mole}, & D_2 &= 111 \text{ kcal/mole} \\ A &= 7,6 \cdot 10^6 \text{ kcal/mole}, & B &= 2,652 \cdot 10^3 \text{ kcal } \text{Å}^6/\text{mole}, & b &= 4,8 \text{ Å}^{-1} \quad [37] \end{aligned}$$

et  $p_0 = 4,56$  Debyes [33].

Pour les autres paramètres, nous utilisons les valeurs définies par REID [17] :

$$\begin{aligned} r_{O_1} &= 0,98 \text{ Å}, & r_{O_2} &= 0,915 \text{ Å} \\ n_1 &= 9,3 \text{ Å}^{-1}, & n_2 &= 9,06 \text{ Å}^{-1}, & C &= 0,710 \end{aligned}$$

Les distances interatomiques dans le cristal sont :

$R_{N \text{ --- } O} = 3,034 \text{ Å}$  et  $r_{N-H} = 0,988 \text{ Å}$  pour les liaisons hydrogène entre premières voisines et  $R_{N \text{ --- } O} = 2,995 \text{ Å}$  et  $r_{N-H} = 0,995 \text{ Å}$  pour les secondes voisines.

Avec ces valeurs, on obtient pour l'énergie cristalline :

$$\begin{aligned} \phi_{L.H.} &= - 22,444 \text{ kcal/mole} \\ \phi_{M.D.} &= - 5,306 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

soit une énergie de  $- 27,750$  kcal/mole. Il n'est pas possible de comparer cette valeur avec la valeur théorique calculée à partir de la chaleur de sublimation, celle-ci n'ayant pas été déterminée, à notre connaissance.

On donne en Annexe II les valeurs littérales des coefficients de couplage et leurs valeurs numériques dans le tableau II.

Tableau II

Coefficients de couplage de translation - translation (en kg s<sup>-2</sup>)

A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>
-11,984	-1,274	-2,219	-2,226	-2,517	-6,454	-21,364	-0,949	0,189	0,761	-0,257

Coefficients de couplage de translation - rotation (en kg Å s<sup>-2</sup>)

d <sub>1</sub>	g <sub>1</sub>	f <sub>1</sub>	h <sub>1</sub>	d' <sub>1</sub>	g' <sub>1</sub>	f' <sub>1</sub>	h' <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	g <sub>2</sub>	d' <sub>2</sub>	g' <sub>2</sub>
-14,640	-0,037	1,329	-5,000	-12,725	2,308	0	-5,517	-0,686	-12,726	-0,140	4,997

d <sub>3</sub>	g <sub>3</sub>	f <sub>3</sub>	h <sub>3</sub>	d' <sub>3</sub>	g' <sub>3</sub>	f' <sub>3</sub>	h' <sub>3</sub>
1,531	0,700	0	-0,756	-1,531	-0,700	0	0,756

Coefficients de couplage de rotation - rotation (en kg Å<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>)

α <sub>1</sub>	β <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub>	δ <sub>1</sub>	ε <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	β <sub>2</sub>	γ <sub>2</sub>	α <sub>3</sub>	β <sub>3</sub>	γ <sub>3</sub>	δ <sub>3</sub>	ε <sub>3</sub>
-3,959	-11,084	0	-1,735	0	20,898	3,395	0	-1,944	1,771	0	0	0

Et pour les termes de rotation - rotation dûs au moment dipolaire

$$\Gamma_{\theta\theta}^{jj} = \sum_{P_2} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m P_2 \\ j j \\ 1 1 \end{matrix} = \sum_{P_2} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m P_2 \\ j j \\ 2 2 \end{matrix} = -9,297 \text{ kg } \text{Å}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\Gamma_{\theta\theta}^{jk} = \sum_{P_2} \phi_{\theta\theta} \begin{matrix} m P_2 \\ j k \\ 1 1 \end{matrix} = 6,015 \text{ kg } \text{Å}^2 \text{ s}^{-2}$$

IV - Relations entre coefficients de couplage et constantes élastiques

On utilise, ici les relations définies par DEPREZ [5] entre les constantes élastiques de Laval  $N_{\alpha\gamma, \beta\delta}$  et les coefficients de couplage dans le cas des cristaux moléculaires.

(B - 15) Posons  $N_{\alpha\gamma, \beta\delta} = M'_{\alpha\gamma, \beta\delta} + M''_{\alpha\gamma, \beta\delta}$

(B - 16) avec  $M''_{\alpha\gamma, \beta\delta} = -\frac{1}{2v} \sum_b \sum_{j, k=1}^g \phi_{\alpha\beta}^{j k} (b_\gamma + j_\gamma - k_\gamma) (b_\delta + j_\delta - k_\delta)$

où  $v$  est le volume de la maille élémentaire.

Pour définir  $M'_{\alpha\gamma, \beta\delta}$ , introduisons les coefficients partiels  $L_{\alpha\beta, \gamma}^f$  tels que :

(B - 17)  $L_{\alpha\beta, \gamma}^f = \frac{1}{v} \sum_b \sum_{k=1}^g \phi_{\alpha\beta}^{f k} (b_\gamma + j_\gamma - k_\gamma)$  avec  $j \begin{cases} = f & \text{si } f \leq g \\ = f - g & \text{si } f > g \end{cases}$

(B - 18)  $M'_{\alpha\gamma, \beta\delta} = -v \sum_{\epsilon, \tau} \sum_{f, h=1}^{2g} L_{\epsilon\alpha, \gamma}^h A_{\epsilon\tau}^{h f} L_{\tau\beta, \delta}^f$   
 $f, h \neq a$

$A_{\epsilon\tau}^{h f}$  est la matrice inverse de la matrice  $\Gamma_0^{2g-3}$  obtenue en supprimant à la matrice  $\Gamma_0$  au centre de la zone de Brillouin, les trois lignes et les trois colonnes relatives à l'indice  $a$ .

Pour un cristal dont le groupe ponctuel est  $\bar{4}2m$  et en faisant une contraction des indices  $\alpha\gamma$  telle que :

$\alpha\gamma$	11	22	33	23	31	12	32	13	21
$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9

le tenseur des constantes élastiques de Laval  $N_{ij}$  prend la forme :

$N_{1,1}$	$N_{1,2}$	$N_{1,3}$					
$N_{1,2}$	$N_{1,1}$	$N_{1,3}$		0			0
$N_{1,3}$	$N_{1,3}$	$N_{3,3}$					
-----							
			$N_{4,4}$	0	0	$N_{4,7}$	0
	0		0	$N_{5,5}$	0	0	$N_{4,7}$
			0	0	$N_{6,6}$	0	$N_{6,9}$
-----							
			$N_{4,7}$	0	0	$N_{5,5}$	0
	0		0	$N_{4,7}$	0	0	$N_{4,4}$
			0	0	$N_{6,9}$	0	$N_{6,6}$

Soit 9 coefficients indépendants non nuls.

Par application des relations (B - 15, 16, 18), on obtient :

$$N_{1,1} = -\frac{1}{c} \left[ A_1 + A_3 - \frac{1}{2} \frac{(D_1 + D_3)^2}{C_1 + C_3} \right]$$

$$N_{3,3} = -\frac{2c}{a^2} \left[ C_2 + \frac{2 C_1 C_3}{C_1 + C_3} \right]$$

$$N_{1,2} = \frac{1}{2c} \frac{(D_1 + D_3)^2}{C_1 + C_3}$$

$$N_{1,3} = -\frac{\sqrt{2}}{a} (D_1 + D_3) \frac{[C_1 (1 - 2z) - 2z C_3]}{C_1 + C_3}$$

$$N_{6,6} = -\frac{1}{c} \left[ B_1 + B_3 + \frac{1}{a} \frac{a\sqrt{2} [(f_1 + f_3)^2 + (f'_1 + f'_3)^2] - 4 (\gamma_1 + \gamma_3) (f_1 + f_3 - f'_1 - f'_3)}{a (f_1 + f_3 - f'_1 - f'_3) - 4\sqrt{2} (\gamma_1 + \gamma_3)} \right]$$

$$N_{6,9} = -\frac{1}{ac} \frac{4 (\gamma_1 + \gamma_3) (f_1 + f_3 - f'_1 - f'_3) + 2\sqrt{2} a (f_1 + f_3) (f'_1 + f'_3)}{a (f_1 + f_3 - f'_1 - f'_3) - 4\sqrt{2} (\gamma_1 + \gamma_3)}$$

$N_{4,4}$ ,  $N_{5,5}$  et  $N_{4,7}$  ne s'expriment pas simplement en fonction des coefficients de couplage.

Expérimentalement, ce sont les constantes élastiques de Voigt  $C_{ij}$  qui sont mesurées et pour le groupe  $\bar{4}2m$ , le tenseur est :

$$\begin{array}{|ccc|ccc|}
 \hline
 C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\
 C_{12} & C_{11} & C_{13} & & & 0 \\
 C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\
 \hline
 & & & C_{44} & 0 & 0 \\
 & 0 & & 0 & C_{44} & 0 \\
 & & & 0 & 0 & C_{66} \\
 \hline
 \end{array}$$

Soit 6 coefficients indépendants non nuls.

La matrice B, qui rend compte des oscillations de translation des molécules pour les vibrations de basse fréquence, peut être déterminée de deux façons :

$$(B - 19) \quad E_{\alpha\beta} = \frac{1}{\rho} \sum_{\gamma, \delta} N_{\alpha\gamma, \beta\delta} q_{\gamma} q_{\delta} = \frac{1}{\rho} \sum_{\gamma, \delta} c_{\alpha\gamma, \beta\delta} q_{\gamma} q_{\delta},$$

avec  $q_{\gamma}, q_{\delta}$  cosinus directeurs du vecteur d'onde, ce qui permet l'identification des constantes élastiques de Laval et de Voigt :

$$C_{11} = N_{11}$$

$$C_{33} = N_{33}$$

$$C_{44} = N_{44} = N_{55}$$

$$C_{66} = N_{66}$$

$$C_{12} + C_{66} = N_{12} + N_{69}$$

$$C_{13} + C_{44} = N_{13} + N_{47}$$

L'invariance de l'énergie du cristal pour un déplacement d'ensemble donne une relation entre les constantes élastiques de Laval [5] :

$$(B - 20) \quad N_{\alpha\gamma, \beta\delta} + N_{\gamma\alpha, \delta\beta} = N_{\gamma\alpha, \beta\delta} + N_{\alpha\gamma, \delta\beta} \quad \text{avec } \alpha \neq \gamma, \quad \beta \neq \delta$$

ce qui entraîne 
$$N_{47} = \frac{N_{44} + N_{55}}{2} \quad (N_{47} = N_{44} = N_{55})$$

$$N_{69} = N_{66}$$

La correspondance entre les constantes élastiques de Laval et de Voigt s'établit ainsi :

$$N_{11} = C_{11}$$

$$N_{33} = C_{33}$$

$$N_{44} = N_{55} = N_{47} = C_{44}$$

$$N_{66} = N_{69} = C_{66}$$

$$N_{12} = C_{12}$$

$$N_{13} = C_{13}$$

Le fait que l'on ait  $N_{69} = N_{66}$  implique la relation entre coefficients de couplage :

$$(B - 21) \quad B_1 + B_3 = -\frac{\sqrt{2}}{a} (f_1 + f_3 - f'_1 - f'_3)$$

Soit avec les valeurs des coefficients de couplage :

- 1,085 = - 0,332 ; le désaccord est important, une explication possible serait que le modèle est mal adapté pour les coordonnées de rotation suivant  $Ox_3$  ( $f'_1, f_3$  et  $f'_3$  sont nuls).

On donne dans le tableau III les valeurs des constantes élastiques obtenues à partir des valeurs numériques des coefficients de couplage, et l'on compare ces valeurs avec les déterminations expérimentales effectuées à notre demande par G. FISCHER et J. ZAREMBOWITCH [18] obtenues par la méthode des ondes ultra-sonores.



Tableau III

	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$
valeurs calculées en $10^{11}$ dynes/cm <sup>2</sup>	2,296	5,601	0,652	0	- 0,45	+ 0,55
valeurs expérimentales en $10^{11}$ dynes/cm <sup>2</sup>	$2,17 \pm 0,05$	$5,32 \pm 0,05$	$0,626 \pm 0,006$	$0,045 \pm 0,002$	$-0,98 \pm 0,19$	$2,4 \pm 0,4$

La valeur théorique de  $C_{44}$  est obtenue à partir de la pente à l'origine sur les courbes de dispersion des fréquences acoustiques ; il est à noter que sa valeur varie suivant que cette pente à l'origine est donnée par la constante élastique de Laval  $N_{44}$  ou  $N_{55}$ .

Le désaccord le plus important a lieu pour les constantes élastiques non diagonales ( $C_{12}$  et  $C_{13}$ ). Nous avons tenu compte du fait que lors des mesures, c'est  $|C_{12} + C_{66}|$  qui est déterminé et que l'on peut envisager le cas où  $C_{12} < 0$ , ce qui serait plus en accord avec les résultats théoriques. Il est à noter que le cristal n'étant pas centro-symétrique, il existe de la piézoélasticité que l'on a négligée.

#### V - Matrice de Fourier ; Courbes de dispersion de fréquences

Etant donné la symétrie des molécules, on a pour chacun des moments d'inertie :

$$I_1^j = I_2^k = I_1 ; \quad I_2^j = I_1^k = I_2 ;$$

$$I_3^j = I_3^k = I_3$$

D'autre part, pour la masse,  $\mu^j = \mu^k = \mu$ .

Pour un vecteur d'onde quelconque, la matrice de Fourier de dimension  $12 \times 12$  prend une forme irréductible. On limitera notre étude à quelques vecteurs d'onde particuliers.

1°) - Fréquences principales ( $\vec{S} = 0$ )

En plus, des trois fréquences nulles correspondant aux modes acoustiques, on obtient :

$$(B - 22 a) \quad \omega_{T'x_3_0}^2 = -\frac{8}{\mu} (C_1 + C_3) \quad \text{avec} \quad u_3^j = -u_3^k \quad (O_1)$$

$$(B - 22 b) \quad \omega_{Rx_3_0}^2 = \frac{1}{I_3} (\gamma_0 + 4\gamma_1 + 2\gamma_2 + 4\gamma_3) = \frac{a\sqrt{2}}{I_3} (f_1 + f_3 - f'_1 - f'_3) \\ \text{avec} \quad \theta_3^j = \theta_3^k \quad (O_4)$$

$$(B - 22 c) \quad \omega_{R'x_3_0}^2 = \frac{1}{I_3} (\gamma_0 - 4\gamma_1 + 2\gamma_2 - 4\gamma_3) = \omega_{Rx_3_0}^2 - \frac{8}{I_3} (\gamma_1 + \gamma_3) \\ \text{avec} \quad \theta_3^j = -\theta_3^k \quad (O_3)$$

et compte tenu du modèle, pour les deux dernières expressions :

$$(B - 22 d) \quad \omega_{R'x_3_0}^2 = \omega_{Rx_3_0}^2 = \frac{\gamma_0}{I_3} = \frac{a\sqrt{2}}{I_3} f_1$$

La première fréquence est un mode optique de translation et les deux autres sont des librations. Les six autres fréquences principales ( $O_5$ ) correspondent à trois fréquences doubles déterminées par une équation irréductible du troisième degré :

$$(B - 23) \quad \left| \begin{array}{cc} \left[ -\frac{4}{\mu} (A_1 + B_1 + A_3 + B_3) - \omega^2 \right] \left[ -\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\mu} I_2} (d'_1 + g_1 + d'_3 + g_3) \right] & \dots \dots \\ & \dots \dots \left[ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\mu} I_1} (g'_1 + d_1 + g'_3 + d_3) \right] \\ \left[ -\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\mu} I_2} (d'_1 + g_1 + d'_3 + g_3) \right] & \left[ \frac{1}{I_2} (\beta_0 + 2\beta_2 + \Gamma_{\theta\theta}^{jj}) - \omega^2 \right] \dots \dots \\ & \dots \dots \left[ \frac{2}{\sqrt{I_1} I_2} (\alpha_1 + \beta_1 + \alpha_3 + \beta_3 + \Gamma_{\theta\theta}^{jk}) \right] \\ \left[ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\mu} I_1} (g'_1 + d_1 + g'_3 + d_3) \right] & \left[ \frac{2}{\sqrt{I_1} I_2} (\alpha_1 + \beta_1 + \alpha_3 + \beta_3 + \Gamma_{\theta\theta}^{jk}) \right] \dots \dots \\ & \dots \dots \left[ \frac{1}{I_1} (\alpha_0 + 2\alpha_2 + \Gamma_{\theta\theta}^{jj}) - \omega^2 \right] \end{array} \right| = 0$$

le déterminant précédent est écrit dans une base dont les vecteurs sont :

$$\text{soit } \begin{vmatrix} \frac{u_1^j - u_1^k}{\sqrt{2}} \\ \theta_2^j \\ \theta_2^k \end{vmatrix}, \quad \text{soit } \begin{vmatrix} \frac{u_2^k - u_2^j}{\sqrt{2}} \\ \theta_1^k \\ \theta_1^j \end{vmatrix}$$

Nous avons déterminé expérimentalement [13] les fréquences principales et le tableau IV permet de confronter ces valeurs avec les déterminations calculées à partir du modèle.

Tableau IV

Mode de vibration	$T'_{x_3_0}$	$R_{x_3_0}$	$T_{x_1x_2_0}$	$R_{x_1x_2_0}$	$R'_{x_1x_2_0}$
Fréquences calculées en $\text{cm}^{-1}$	57,3	61,4	86	141	206
Fréquences expérimentales en $\text{cm}^{-1}$	$58 \pm 1$	$58 \pm 1$	$101 \pm 1$	$133 \pm 1$	$178 \pm 5$

Pour les trois modes dégénérés, on obtient respectivement pour la contribution des vecteurs propres de translation 74 ; 4 et 22 %, ceci justifie l'appellation de vibration de translation pour la fréquence calculée à  $86 \text{ cm}^{-1}$ .

Le modèle rend bien compte des fréquences dont les vecteurs d'onde est suivant  $\bar{4}$  ; pour les modes dégénérés, l'écart moyen est de 12 %.

2°)  $\vec{S}$  parallèle à l'axe  $\bar{4}$  (0, 0, 5) (Figure 5)

En posant  $u_3 = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{a}_3$ , les quatre fréquences longitudinales sont :

$$(B - 24 a) \quad \omega_{T_{x_3}}^2 = -\frac{4}{\mu} \left[ C_1 + C_2 \sin^2 \frac{u_3}{2} + C_3 + \sqrt{C_1^2 + 2C_1 C_3 \cos u_3 + C_3^2} \right] (\gamma_1)$$

$$\text{avec } \frac{u_3^j}{u_3^k} = e^{i(2z u_3 - \phi)} \quad \text{où } \text{tg } \phi = \frac{C_1 \sin u_3}{C_1 \cos u_3 + C_3}$$

$$(B - 24 b) \quad \omega_{T'_{x_3}}^2 = -\frac{4}{\mu} \left[ C_1 + C_2 \sin^2 \frac{u_3}{2} + C_3 - \sqrt{C_1^2 + 2C_1 C_3 \cos u_3 + C_3^2} \right] (\gamma_1)$$

$$\text{avec } \frac{u_3^j}{u_3^k} = -e^{i(2z u_3 - \phi)}$$

$$(B - 24 c) \quad \omega_{R_{x_3}}^2 = \omega_{R_{x_{30}}}^2 - \frac{4}{I_3} \left[ \gamma_1 + \gamma_2 \sin^2 \frac{u_3}{2} + \gamma_3 - \sqrt{\gamma_1^2 + 2\gamma_1 \gamma_3 \cos u_3 + \gamma_3^2} \right] (\gamma_2)$$

$$\text{avec } \frac{\Theta_3^j}{\Theta_3^k} = -e^{i(2z u_3 - \psi)} \quad \text{où } \text{tg } \psi = \frac{\gamma_1 \sin u_3}{\gamma_1 \cos u_3 + \gamma_3}$$

$$(B - 24 d) \quad \omega_{R'_{x_3}}^2 = \omega_{R_{x_{30}}}^2 - \frac{4}{I_3} \left[ \gamma_1 + \gamma_2 \sin^2 \frac{u_3}{2} + \gamma_3 + \sqrt{\gamma_1^2 + 2\gamma_1 \gamma_3 \cos u_3 + \gamma_3^2} \right] (\gamma_2)$$

$$\text{avec } \frac{\Theta_3^j}{\Theta_3^k} = e^{i(2z u_3 - \psi)}$$

et compte tenu du modèle, on a  $\omega_{R_{x_3}}^2 = \omega_{R'_{x_3}}^2 = \omega_{R_{x_{30}}}^2 = \text{constante}$  (dégénérescence accidentelle).

Puisqu'avec le modèle, on a  $C_1$  et  $C_2 < 0$  et  $|C_1| > |C_3|$ , la première fréquence correspond à un mode acoustique, la seconde à une optique de translation, les deux autres sont des librations. Quant aux huit fréquences transversales, elles correspondent à quatre fréquences doubles (1 acoustique, 1 optique de translation et 2 librations) et sont déterminées par une équation irréductible du quatrième degré (Voir annexe III). Pour ces oscillations, les vecteurs propres vérifient :

$$\frac{u_2^{k*}}{u_1^j} = \frac{u_2^{j*}}{u_j^k} = \frac{\Theta_1^{k*}}{\Theta_2^j} = \frac{\Theta_1^{j*}}{\Theta_2^k}$$

3°) -  $\vec{S}$  dans un plan de symétrie et perpendiculaire à l'axe  $\bar{4}$   $(0, \xi, 0)$   
 (Figure 6).

La matrice de Fourier se met sous la forme de deux "blocs" 6 x 6  
 (Voir annexe III) et les termes de couplage sont tels qu'il n'y a que des  
 vibrations pseudo-longitudinales et pseudo-transversales.

Pour tout vecteur  $\vec{S}$  tel que  $\vec{S} = (0, S, 0)$ , on a :

$$\sum_{i=1}^{12} \omega_i^2(\vec{S}) = \sum_{i=4}^{12} \omega_i^2(0) \quad (\text{on a exclus de cette relation les 3 modes acoustiques})$$

En particulier, en limite de zone ( $|\vec{S}| = \frac{1}{\sqrt{2} a}$ ) où tous les modes  
 sont dégénérés :

$$(B - 25 a) \quad \omega_1^2 + \omega_4^2 + \omega_5^2 + \omega_6^2 = -\frac{4}{\mu} (A_1 + A_3 + B_1 + B_3) + \frac{\alpha_0 + 2\alpha_2 + \Gamma_{\theta\theta}^{jj}}{I_1} + \frac{\beta_0 + 2\beta_2 + \Gamma_{\theta\theta}^{jj}}{I_2}$$

$$(B - 25 b) \quad \omega_2^2 = -\frac{4}{\mu} (C_1 + C_3)$$

$$(B - 25 c) \quad \omega_3^2 = \frac{\gamma_0}{I_3}$$

(pour les  $\omega_i$ , se reporter à la figure 6)

4°) -  $S$  parallèle à un axe d'ordre 2  $(-\xi, \xi, 0)$  (Figure 7)

On pourrait faire les mêmes remarques que précédemment (Voir annexe III pour la matrice de Fourier).

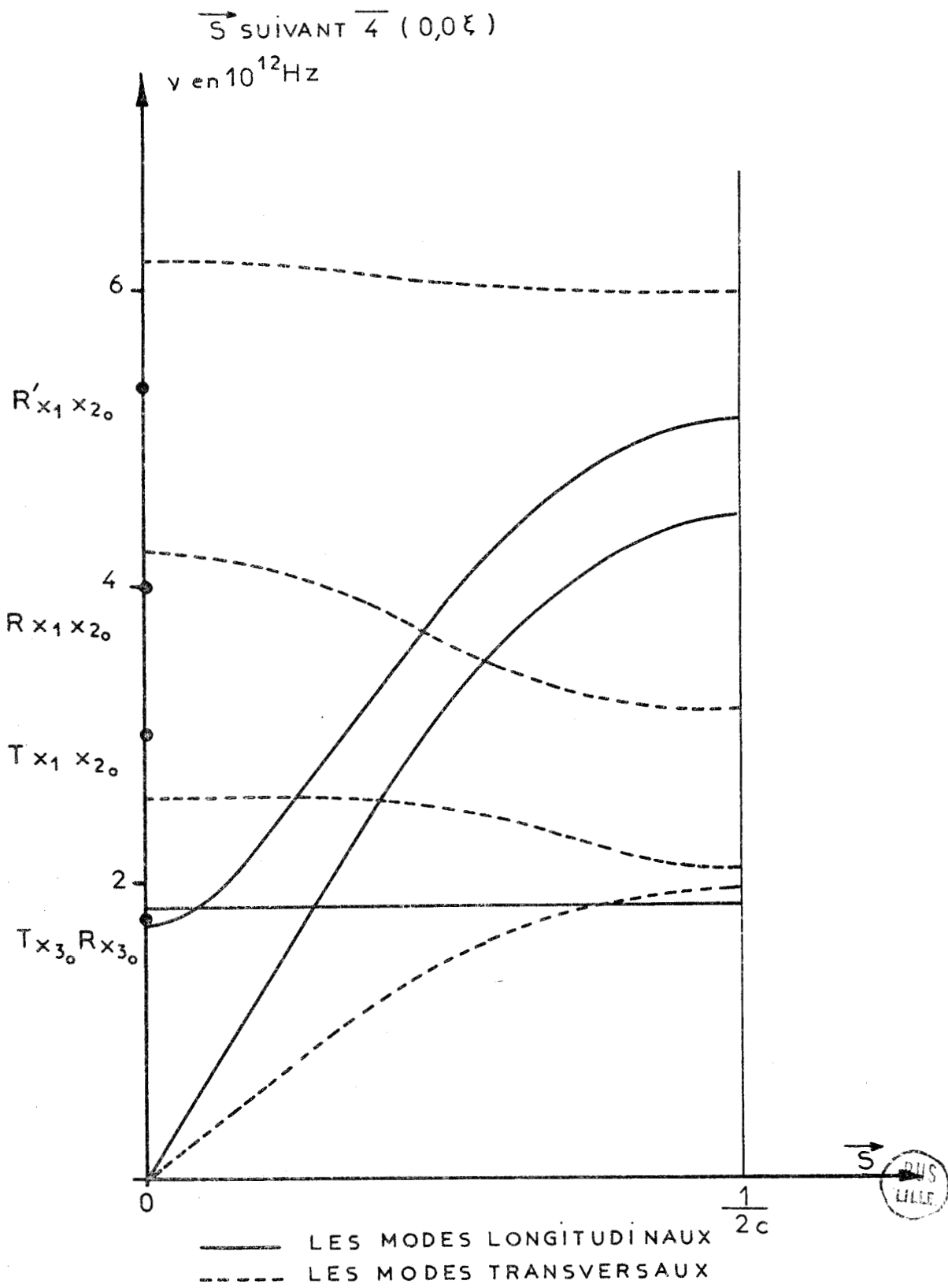
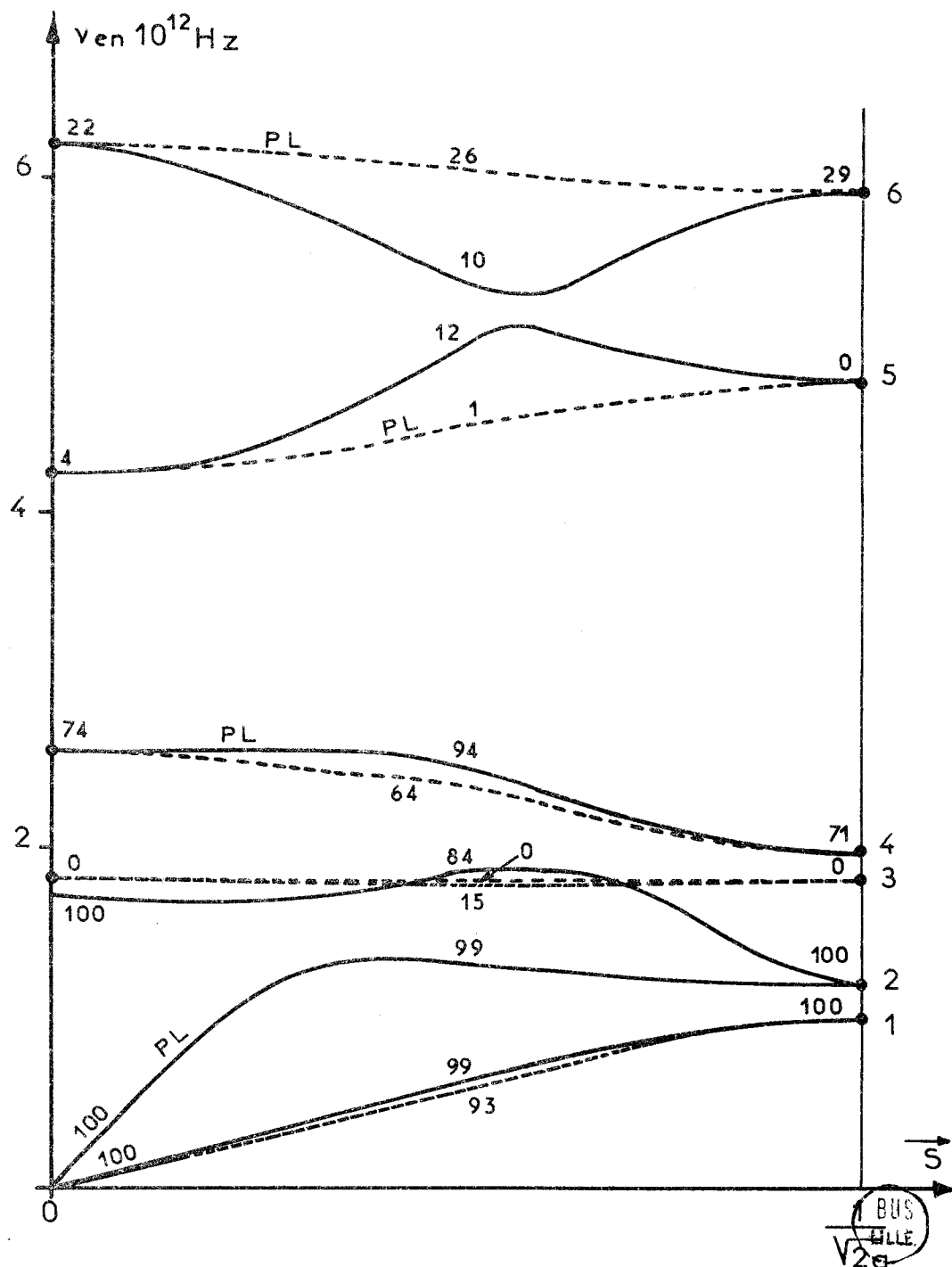


FIGURE : 5

$\vec{S}$  DANS UN PLAN DE SYMETRIE ET  $\perp$  A  $\vec{4}$

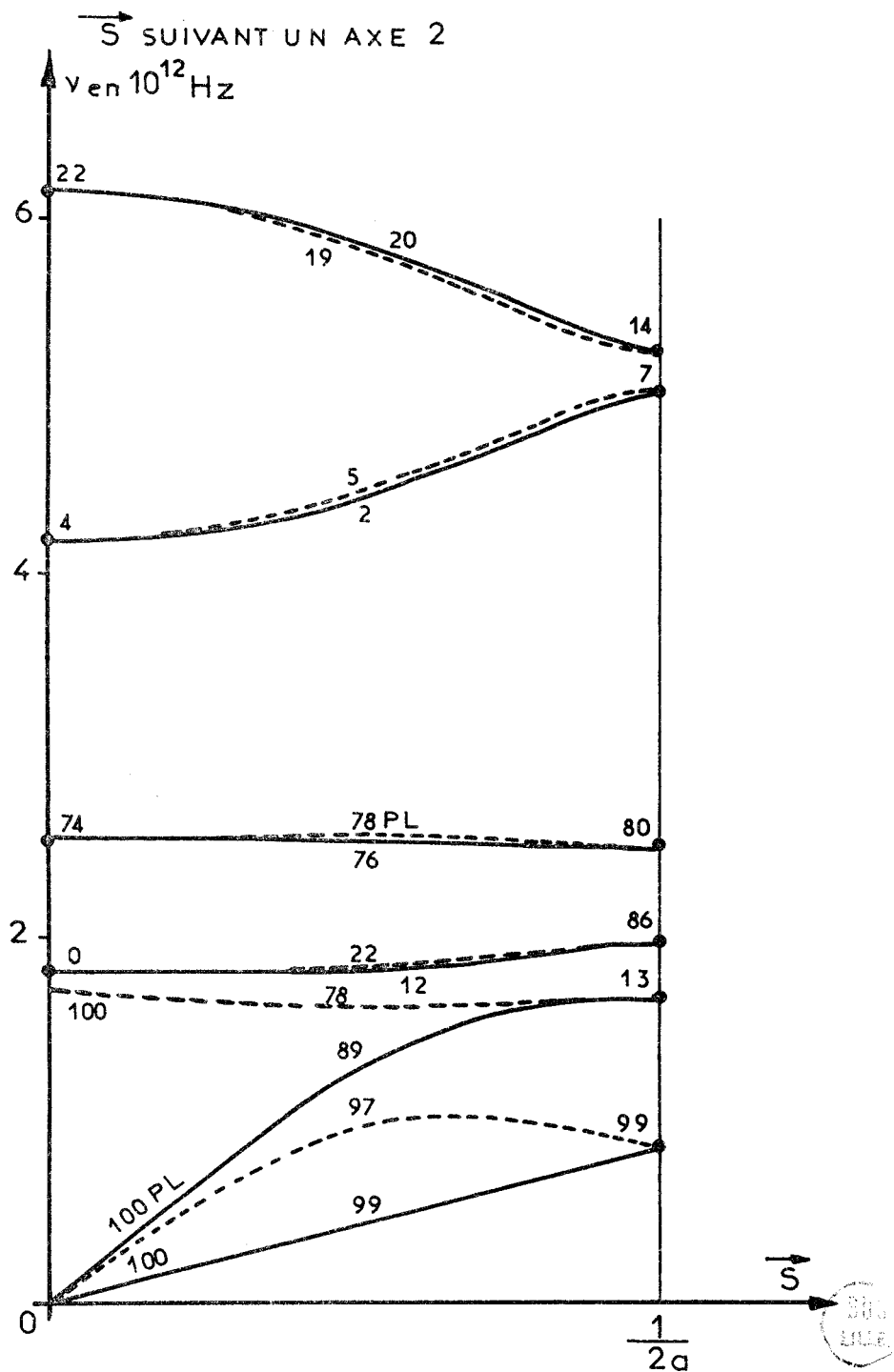


— les modes intervenant dans le premier « bloc »

- - - les modes intervenant dans ceux du second « bloc »

Pour chaque mode, on a indiqué la proportion des vecteurs propres de translation

FIGURE: 6



———— les modes intervenant dans le premier « bloc »

- - - - - les modes intervenant dans ceux du second « bloc »

Pour chaque mode, on a indiqué la proportion des vecteurs propres de translation.

FIGURE: 7



C - DIFFUSION RAMAN

Soit une molécule placée dans un champ électrique uniforme  $\vec{E}$ , par définition, la polarisabilité  $\vec{\alpha}$  relie le moment électrique induit  $\vec{\mu}_i$  au champ électrique  $\vec{E}$  par  $\vec{\mu}_i = \vec{\alpha} \vec{E}$  où  $\alpha$  est, en général, un tenseur. Le fait que les molécules ne sont pas immobiles se traduira pour le tenseur des polarisabilités par un développement limité. En particulier, pour les vibrations fondamentales caractérisées par leurs coordonnées normales  $Q_i, Q_j, \dots$  on aura :

$$(C - 1) \quad \vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i, j} \left( \frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots$$

le premier terme  $\vec{\alpha}_0$  exprime la diffusion Rayleigh,

le second  $\left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0$ , la diffusion Raman du premier ordre,

le troisième  $\left( \frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0$ , la diffusion Raman du second ordre, etc...

Nous nous intéressons par la suite qu'à la diffusion Raman du premier ordre pour les cristaux moléculaires.

Soit  $\nu_i$  et  $\nu_d$  les fréquences des radiations incidente et diffusée de vecteurs d'onde respectifs  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ , dans le cristal, on associe à une onde définie par  $\vec{S}$  et  $r$  ( $\vec{S}$  vecteur d'onde de vibration,  $r$  le mode considéré) un phonon de fréquence  $\nu(\vec{S}, r)$  par la relation (A - 10)

a) Le bilan énergétique peut être établi, en tenant compte de ce que les phonons peuvent être créés (+) ou détruits (-), on aura :

$$(C - 2) \quad \nu_i = \nu_d \pm \nu(\vec{S}, r)$$

le signe + correspond à la diffusion Stokes, le signe - à la diffusion antistokes.

b) Il y a conservation de la quantité de mouvement, ce qui entraîne :

$$(C - 3) \quad \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{S}$$

Les longueurs d'onde utilisées se situent dans le spectre visible, soit :  $|\vec{k}_i|$  et  $|\vec{k}_d| \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui donne pour  $\vec{S}$  un module très petit par rapport aux dimensions de la zone de Brillouin ( $\approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ), pour cette raison, on considérera  $|\vec{S}| \neq 0$  et par suite les variations de fréquences entre les radiations diffusée et incidente correspondant aux fréquences principales.

I - Tableau de corrélation

On sait que si le cristal contient  $g$  molécules par maille élémentaire, on a :

- 3 modes acoustiques
- 3 g - 3 modes optiques de translation
- 3 g librations.

Le problème est d'attribuer aux fréquences apparaissant par diffusion Raman, un mode de vibration ; pour cela, on dresse au moyen de la théorie des groupes, le tableau de corrélation.

Pour un vecteur d'onde nul, le groupe du vecteur d'onde  $G(\vec{S})$  est isomorphe au groupe ponctuel du cristal  $G_0$ . En Annexe III, on a défini pour chaque représentation irréductible, les modes de vibration ; en reprenant les notations classiques des représentations irréductibles du groupe  $D_{2d}$  ; dont la correspondance est :

$G(\vec{S})$	$O_1$	$O_2$	$O_3$	$O_4$	$O_5$
$D_{2d}$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$E$

le tableau de corrélation s'établit ainsi (Tableau VII)

Tableau VII

Types	Degré de Liberté	Dénombrement des raies
A <sub>1</sub>	T <sub>x<sub>3</sub></sub> (optique)	1
B <sub>2</sub>	T <sub>x<sub>3</sub></sub> (acoust.)	0
A <sub>2</sub>	R <sub>x<sub>3</sub></sub>	1
B <sub>1</sub>	R <sub>x<sub>3</sub></sub>	1
E	$  \begin{array}{l}  2 R_{x_1 x_2} \\  2 T_{\alpha_1 \alpha_3} \left( \begin{array}{l} 1 \text{ acoust.} \\ 1 \text{ opt.} \end{array} \right)  \end{array}  $	3

II - Tenseur des polarisabilités - Intensités

De la formule (C - 1), on en déduit que pour qu'un mode caractérisé par sa coordonnée normale Q<sub>i</sub> soit actif en diffusion Raman (pour le 1<sup>ier</sup> ordre), il faut que le tenseur  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0$  ne soit pas identiquement nul. A ces coordonnées normales Q<sub>i</sub>, on peut associer une représentation irréductible Γ<sup>G</sup> et l'on peut énoncer la règle de sélection ainsi :

Pour qu'un mode de vibration appartenant à la représentation irréductible Γ<sub>i</sub><sup>G</sup> soit actif en diffusion Raman, il faut que le tenseur dérivée des polarisabilités ne soit pas identiquement nul pour cette représentation Γ<sub>i</sub><sup>G</sup>. Ces tenseurs ont été tabulés par LOUDON [19] et pour le groupe qui nous intéresse (D<sub>2</sub><sup>d</sup>), seul les modes A<sub>2</sub> sont inactifs, c'est-à-dire dans notre cas, le mode R<sub>x<sub>3</sub></sub><sup>d</sup> symétrique. Pour les autres représentations irréductibles, on aura, avec le système d'axes défini plus haut :

$$\epsilon^{(A_1)} = \begin{pmatrix} \epsilon_A & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_A & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_B \end{pmatrix} \quad \epsilon^{(B_1)} = \begin{pmatrix} 0 & -\epsilon_C & 0 \\ -\epsilon_C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \epsilon^{(B_2)} = \begin{pmatrix} -\epsilon_D & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_D & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_1^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\epsilon_E \\ 0 & 0 & \epsilon_E \\ -\epsilon_E & \epsilon_E & 0 \end{pmatrix} \quad \epsilon_2^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \epsilon_E \\ 0 & 0 & \epsilon_E \\ \epsilon_E & \epsilon_E & 0 \end{pmatrix}$$

Les expériences ont été réalisées avec les faisceaux incident et diffusé parallèles aux axes de référence, et pour chacune d'entr'elles, on a défini des directions de polarisation des champs électriques incident et diffusé ( $x_i$  et  $x_d$ ) également parallèles aux axes de référence. Dans ces conditions, on montre que l'intensité diffusée ne dépend que de l'état de polarisation ( $x_i, x_d$ ) et est égale à [20] :

$$(C - 8) \quad S_{id} = \sum_{p \in G} \sum_k |c_{k, id}^{(\Gamma^G)}|^2$$

$$(C - 8 a) \text{ Soit } \begin{pmatrix} \epsilon_A^2 + \epsilon_D^2 & \epsilon_C^2 & \epsilon_E^2 \\ \epsilon_C^2 & \epsilon_A^2 + \epsilon_D^2 & \epsilon_E^2 \\ \epsilon_E^2 & \epsilon_E^2 & \epsilon_B^2 \end{pmatrix}$$

et comme il n'y a aucun mode en  $B_2$  ( $\epsilon_D = 0$ ), on aura pour les intensités :

$$(C - 8 b) \quad S_{id} = \begin{pmatrix} \epsilon_A^2 & \epsilon_C^2 & \epsilon_E^2 \\ \epsilon_C^2 & \epsilon_A^2 & \epsilon_E^2 \\ \epsilon_E^2 & \epsilon_E^2 & \epsilon_B^2 \end{pmatrix}$$

Ainsi chaque état de polarisation fait intervenir les modes d'une seule représentation irréductible.

### III - Dispositif expérimental

Les mesures ont été faites au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Le spectromètre utilisé comporte un monochromateur double "CODERG" de 600 mm de focale, équipé de réseaux de 1800 traits par mm. On a utilisé un laser à gaz Krypton "Coherent Radiation Laboratories 52" de 300 m W de puissance dans la raie 6471 Å. Ce montage présente l'intérêt d'avoir à la fois une puissance élevée et un pouvoir de résolution important. Le monocristal de dimensions 1 x 1 x 5 mm, placé sur tête goniométrique, est repéré par rapport à ses directions cristallographiques par clichés de diffraction X.

Sur le faisceau incident, une lame demi-onde permet de tourner le plan de polarisation et sur le faisceau diffusé avant la fente d'entrée du monochromateur, on utilise un jeu de deux films Polaroid commutables et dont les plans de polarisation, perpendiculaires entr'eux, sont parallèles aux axes de cristal, suivi d'une lame quart-d'onde pour éclairer le système dispersif en lumière circulaire. L'état de polarisation des faisceaux incident et réfléchi permettra d'attribuer à chaque raie un mode de vibration.

### IV - Résultats

On a donné en figure 8, les spectres de raies obtenus pour les six états de polarisation possibles, l'interprétation est résumée dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Etat de polarisation	Types	Nombre de raies sur le spectre	Fréquences en $\text{cm}^{-1}$	Mode
$x_1x_1$	$A_1$	1	58	$T_{x_3}$
$x_2x_2$	$A_1$	1	58	$T_{x_3}$
$x_3x_3$	$A_1$	0	-	-
$x_1x_2$	$B_1$	1	58	$R_{x_3}$
$x_2x_3$	E	3	101 - 133 - 178	$T_{x_1x_2}, R_{x_1x_2}$
$x_3x_1$	E	3	101 - 133 - 178	$T_{x_1x_2}, R_{x_1x_2}$

SPECTRES POUR DIFFERENTES POSITIONS DU MONOCRISTAL

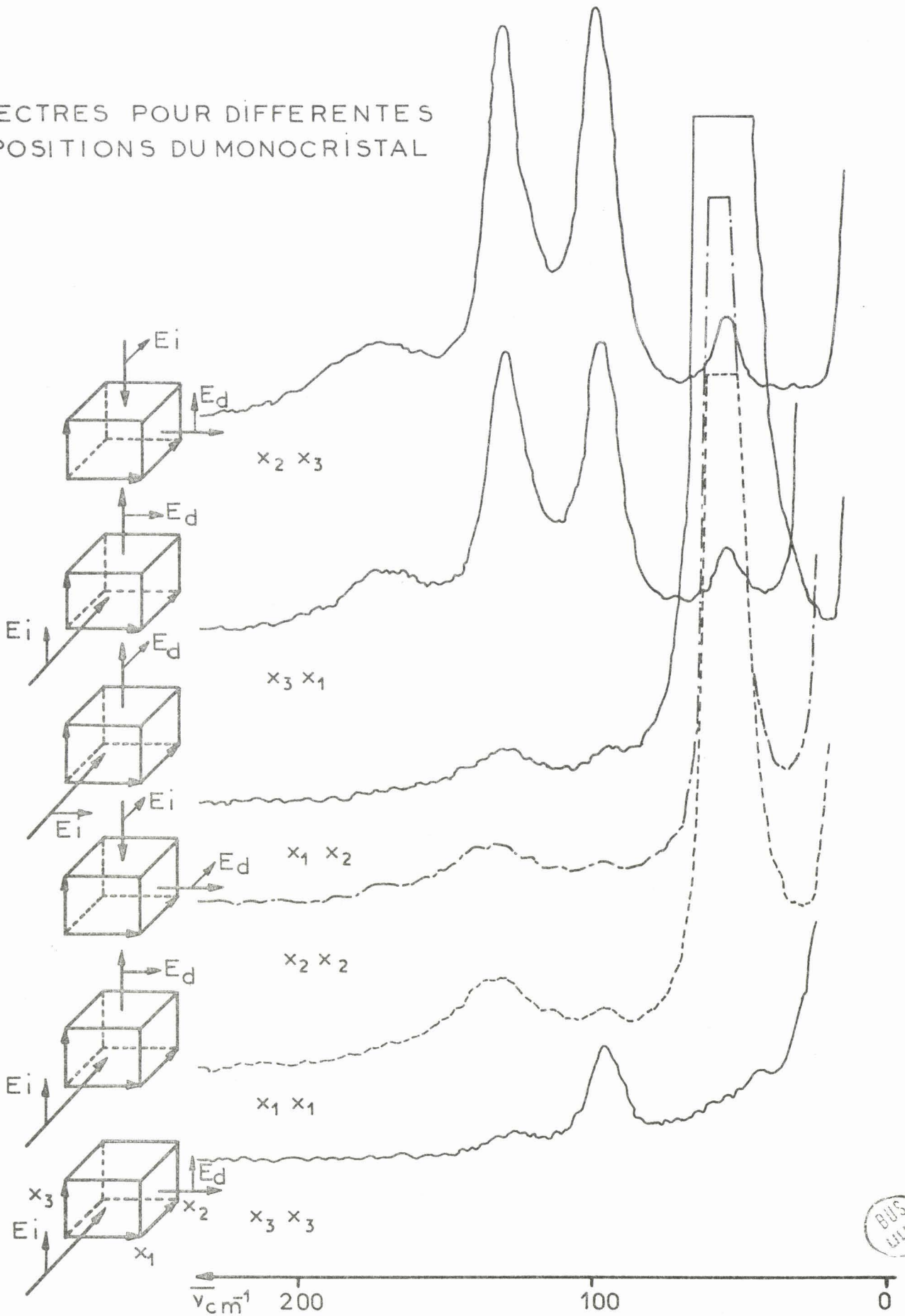


FIGURE: 8



Afin de pouvoir distinguer la fréquence de translation des trois fréquences E, on a fait des mesures à basses températures et l'on s'est basé sur le fait que les librations ont un glissement en fréquence beaucoup plus important en fonction de la température que les vibrations de translation (Figures 9 et 10 et Tableau IX).

Tableau IX

T en °K	295	228	186	161	127	102	85	Types	$\frac{d\nu}{dT}$ en $\text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
Fréquences	58	58	59	58	60	60	59	$\left\{ \begin{array}{l} A_1 \\ B_1 \end{array} \right.$	0,010
en	101	102	103	102	103	104	103	E	0,014
$\text{cm}^{-1}$	133	136	139	140	142	144	145	E	0,050
	178	181	184	184	189	189	190	E	0,058

On en conclut que la raie à  $101 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de translation  $T_{x_1x_2}$ , et les raies à  $133$  et  $178 \text{ cm}^{-1}$  sont les librations  $R_{x_1x_2}$ .

Il est à noter que pour l'état de polarisation  $(x_3 - x_3)$ , la raie  $A_1$  n'apparaît pas, on interprète ceci en disant que  $\epsilon_B \approx 0$ , d'autre part, la dégénérescence accidentelle à  $58 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1 - B_1$ ) ne se lève pas à basse température.

Il apparaît sur nos spectres des raies d'intensité plus faible qui sont, sans doute, des raies du second ordre : à  $45 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ), à  $100 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) à  $125 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$  et E) à température ambiante. A basse température ( $85^\circ\text{K}$ ), on observe en plus (Figure 11) une raie à  $27 \text{ cm}^{-1}$  et comme GIGUERE [12], un doublement de la raie à  $178 \text{ cm}^{-1}$  ( $190$  et  $205 \text{ cm}^{-1}$ ), les raies à  $27$  et  $205 \text{ cm}^{-1}$  étant probablement des raies du second ordre. L'interprétation de ces raies du second ordre semble beaucoup plus délicate, d'autant plus, qu'il peut y avoir des combinaisons soustractives des vibrations internes.

# ETUDE DU GLISSEMENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

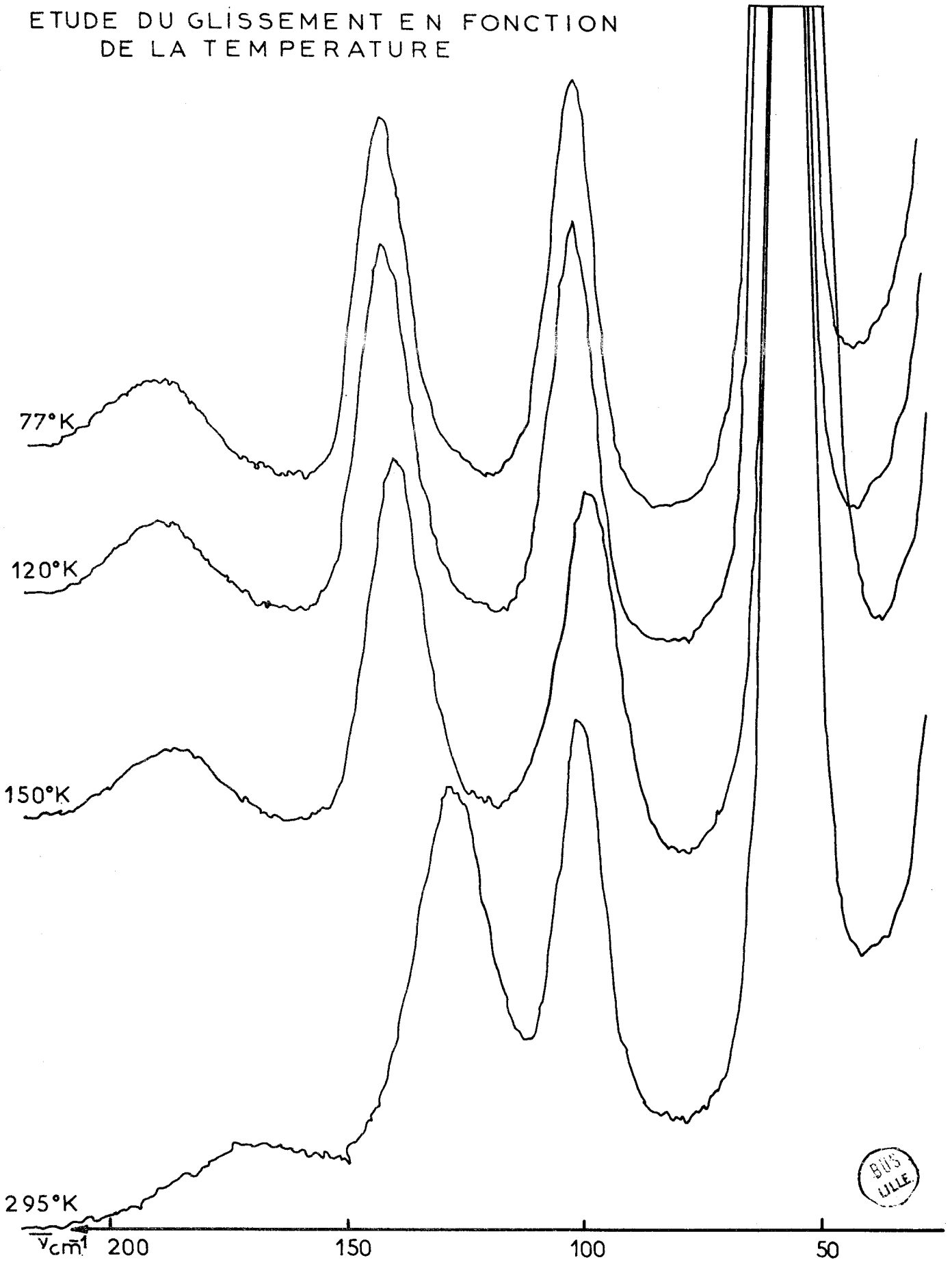
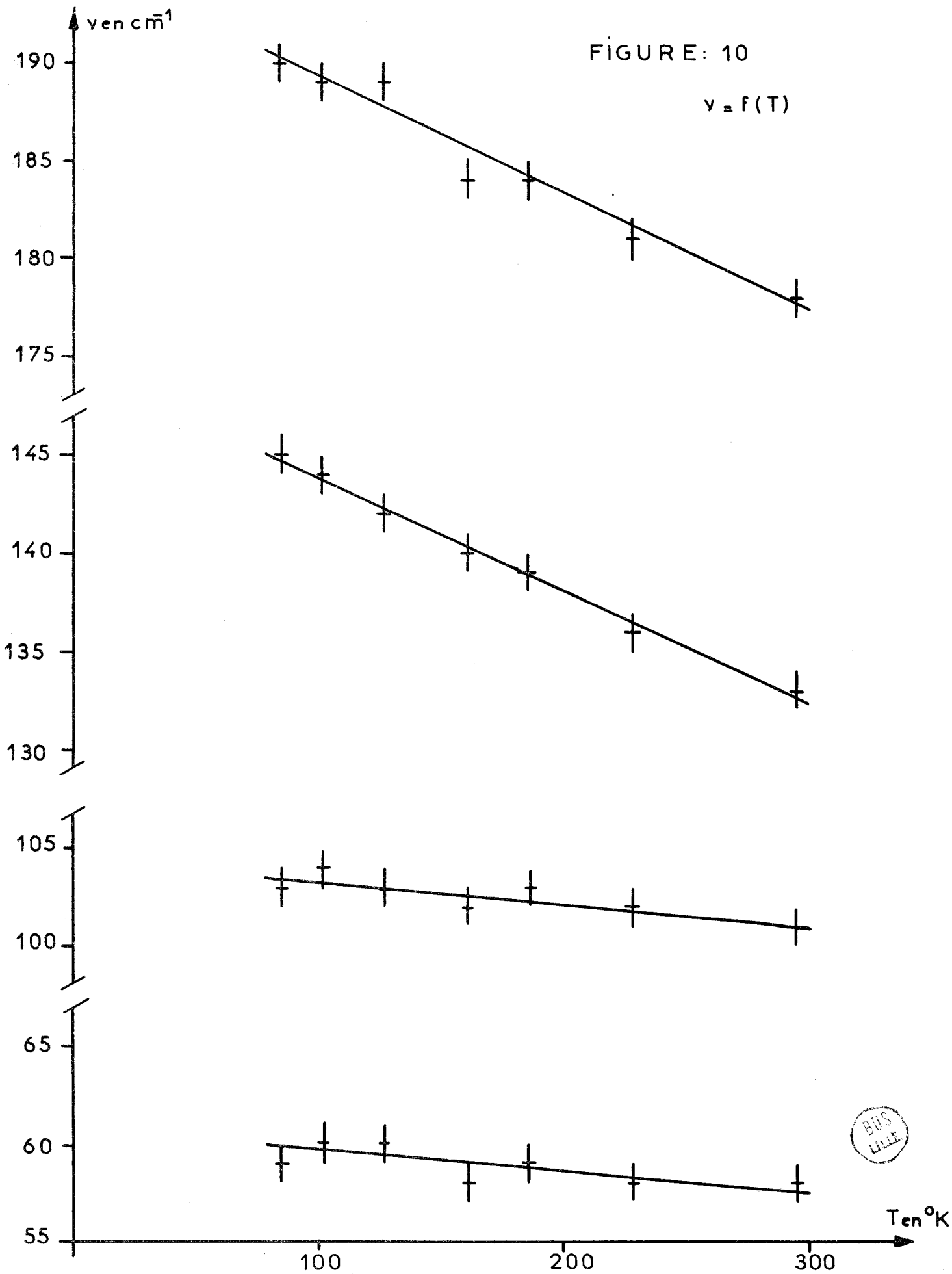


FIGURE: 9





BUS  
LIFE

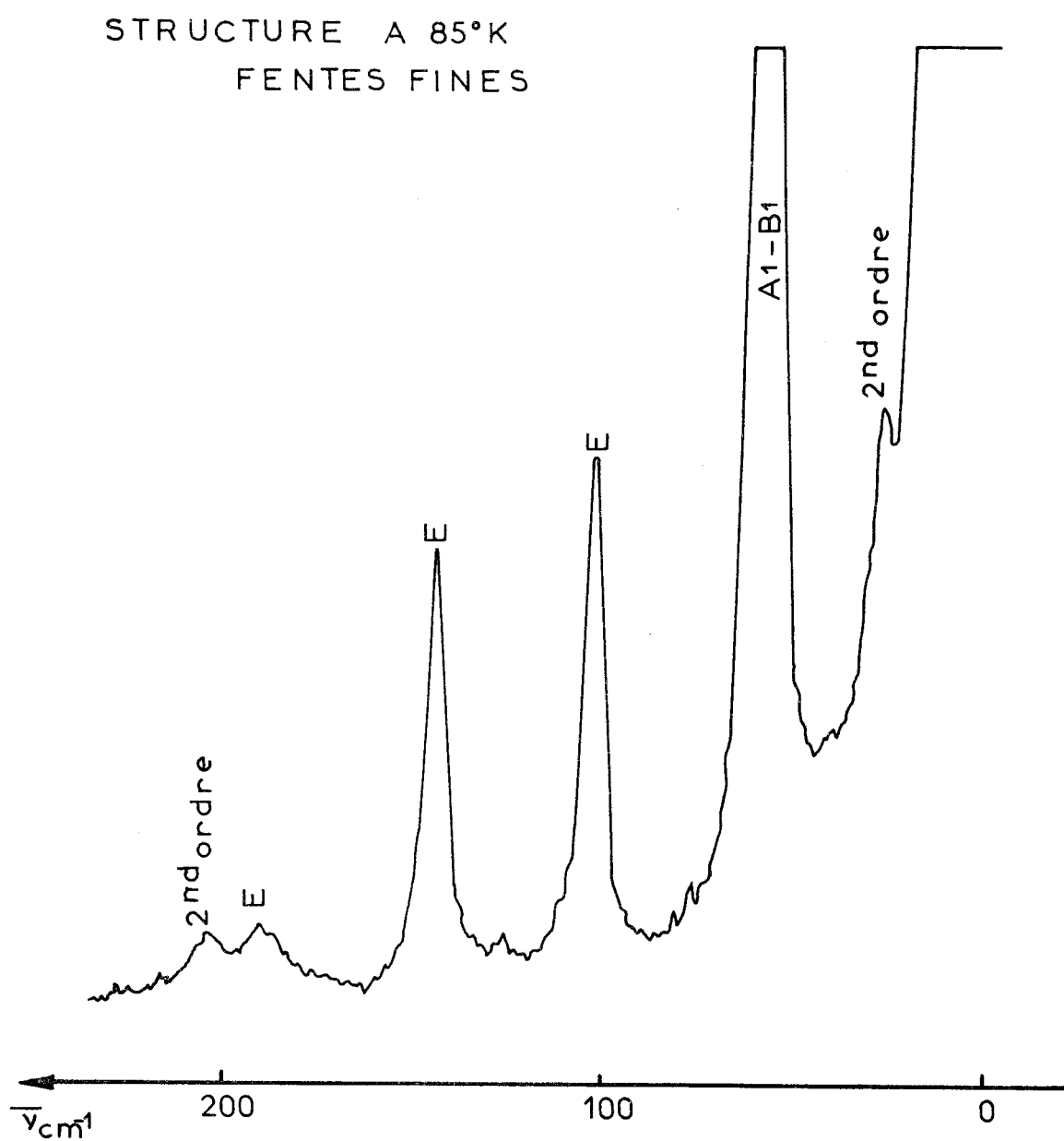


FIGURE: 11

D - FACTEUR DE DEBYE-WALLER

I - Diffusion des rayons X par les cristaux moléculaires

L'atome c de la molécule j dans la maille m, repéré dans sa position instantanée par le vecteur :

$\vec{m} + \vec{j} + \vec{c} + \vec{u}_{c,j}^m$  ( $\vec{u}_{c,j}^m$  étant le terme dû à l'agitation thermique) diffuse une onde d'amplitude :

$$(D - 1) \quad \epsilon f_c^j e^{i 2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{c} + \vec{u}_{c,j}^m)}$$

L'intensité instantanée du rayonnement diffusé pour l'ensemble du cristal dans une direction déterminée par  $\vec{X}$  est :

$$(D - 2) \quad I = \epsilon^2 \left| \sum_m \sum_j \sum_c f_c^j e^{i 2\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{c} + \vec{u}_{c,j}^m)} \right|^2$$

En fait, la grandeur que l'on atteint par l'expérience, est une valeur moyenne de l'intensité, soit :

$$(D - 3) \quad \langle I \rangle = \epsilon^2 \sum_{m,p} \sum_{j,k} \sum_{c,d} f_c^j f_d^k \exp \{ 2\pi i \vec{X} \cdot (\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k} + \vec{c} - \vec{d}) \} \\ \times \langle \exp \{ 2\pi i \vec{X} \cdot (\vec{u}_{c,j}^m - \vec{u}_{d,k}^p) \} \rangle$$

En introduisant les coordonnées normales Q, on montre [5] que l'on peut écrire :

$$(D - 4) \quad \vec{X} \cdot \vec{u}_{c,j}^m = \sum_{\alpha} \sum_{S,r} X_{\alpha} \left\{ \frac{\xi_{\alpha}^j(\vec{S}, r)}{\sqrt{N'_{\mu}^j}} + \sum_{\beta, \gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\xi_{\beta}^{j+g}(\vec{S}, r)}{\sqrt{N'_{\mu}^{j+g}}} c_{\gamma} \right\} \\ \times Q(\vec{S}, r) e^{-i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{m}}$$

où les  $\xi_{\alpha}^j(\vec{S}, r)$  et  $\xi_{\beta}^{j+g}(\vec{S}, r)$  sont définis par le système d'équa-

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

$$\text{avec } \gamma'_{\alpha}{}^{j,k} = \gamma_{\alpha\beta}^{j,k} e^{2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{k} - \vec{j})}$$

$N'$  est le nombre de mailles du cristal. En posant :

$$(D - 5) \quad |\vec{X}| \frac{\xi_c^j(\vec{S}, r)}{\sqrt{N' M}} = \sum_{\alpha} X_{\alpha} \frac{\xi_{\alpha}^j(\vec{S}, r)}{\sqrt{N' \mu^j}} + \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\xi_{\beta}^{j+g}(\vec{S}, r)}{\sqrt{N' \mu_{\beta}^{j+g}}} c_{\gamma}$$

$M$  : masse de la maille élémentaire.

La relation (D - 3) devient :

$$(D - 6) \quad \langle I \rangle = \varepsilon^2 \sum_{m, p} \sum_{j, k} \sum_{c, d} f_c^j(\vec{X}) e^{-B_c^j(\vec{X})} f_d^k(\vec{X}) e^{-B_d^k(\vec{X})} \exp\{i 2\pi \vec{X} (\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k} + \vec{c} - \vec{d})\} \exp\left\{\frac{2\pi^2 X^2}{N' M} \sum_{\vec{S}, r} \left[ \xi_c^j(\vec{S}, r) \xi_d^{*k}(\vec{S}, r) e^{-2\pi i \vec{X} (\vec{m} - \vec{p})} + \xi_c^{*j}(\vec{S}, r) \xi_d^k(\vec{S}, r) e^{2\pi i \vec{X} (\vec{m} - \vec{p})} \right] \times \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}\right\}$$

$E(\vec{S}, r)$  représente l'énergie pilotée par l'onde de fréquence  $\nu(\vec{S}, r)$

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

$B_c^j(\vec{X})$  est le facteur de Debye-Waller et a pour expression :

$$(D - 7) \quad B_c^j(\vec{X}) = \frac{2\pi^2 X^2}{N' M} \sum_{\vec{S}, r} \left| \xi_c^j(\vec{S}, r) \right|^2 \times \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

On peut développer en série le terme exponentiel de la relation (D - 6), l'intensité se met alors sous la forme d'un développement limité :

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

Avec :

$$(D - 8) \quad \langle I_0 \rangle = N'^2 \varepsilon^2 \left| \sum_{j, c} f_c^j e^{-B_c^j(\vec{X})} e^{i 2\pi \vec{X} (\vec{j} + \vec{c})} \right|^2 \Delta(\vec{X} - \vec{M})$$

$$\Delta(\vec{X} - \vec{M}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{X} \neq \vec{M}, \vec{M} \text{ vecteur du réseau réciproque} \\ 1 & \text{si } \vec{X} = \vec{M} \end{cases}$$

ce terme correspond aux réflexions de Bragg. En posant le facteur de structure :

$$F(\vec{M}) = \sum_{\vec{j}, c} f_c^j e^{-B_c^j(\vec{M})} e^{2\pi i \vec{M} \cdot (\vec{j} + \vec{c})}$$

$$(D - 8 a) \quad \langle I_0 \rangle = N'^2 \epsilon^2 |F(\vec{M})|^2$$

$$(D - 9) \quad \langle I_1 \rangle = \frac{4\pi^2 X^2}{M} N' \sum_{\vec{j}, k} \sum_{c, d} \sum_r f_c^j e^{-B_c^j} f_d^k e^{-B_d^k} \\ \times \exp \{2\pi i \vec{X} \cdot (\vec{j} - \vec{k} + \vec{c} - \vec{d})\} \xi_c^j(\vec{S}, \vec{r}) \xi_d^{*k}(\vec{S}, \vec{r}) \frac{E(\vec{S}, \vec{r})}{\omega^2(\vec{S}, \vec{r})}$$

où le vecteur  $\vec{S}$  vérifie  $\vec{S} + \vec{M} = \vec{X}$

De façon générale, le pouvoir diffusant du n<sup>ième</sup> ordre est défini comme le rapport entre l'intensité d'ordre n et l'intensité diffusée par tous les électrons du cristal si ceux-ci étaient libres soit  $\epsilon^2 Z N'$ . (Z : nombre d'électrons par maille). Dans ces conditions :

$$(D - 10) \quad P_1 = \frac{X^2}{ZM} \sum_r \left| \sum_{\vec{j}, c} f_c^j e^{-B_c^j} e^{2\pi i \vec{X} \cdot (\vec{j} + \vec{c})} \xi_c^j(\vec{S}, \vec{r}) \right|^2 \frac{E(\vec{S}, \vec{r})}{v^2(\vec{S}, \vec{r})}$$

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

$$(D - 11) \quad P_2 = \frac{X^4}{2N' ZM^2} \sum_{\vec{S}, \vec{r}} \sum_{\vec{S}', \vec{r}'} \left| \sum_{\vec{j}, c} f_c^j e^{-B_c^j} e^{2\pi i \vec{X} \cdot (\vec{j} + \vec{c})} \xi_c^j(\vec{S}, \vec{r}) \xi_c^j(\vec{S}', \vec{r}') \right|^2 \\ \times \frac{E(\vec{S}, \vec{r}) E(\vec{S}', \vec{r}')}{v^2(\vec{S}, \vec{r}) v^2(\vec{S}', \vec{r}')}$$

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

## II - Tenseur de Debye-Waller

La relation (D - 5) peut se mettre sous forme matricielle, en introduisant :

$$\vec{k} = \frac{\vec{X}}{|\vec{X}|}, \quad A_{c\beta}^j = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} c_\gamma^j, \quad \Pi^j = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{k_\alpha^j}$$

$$(D - 5 a) \quad \xi_c^j = \sqrt{\frac{M}{\mu}} \tilde{\ell} \left[ \xi^j + A_c^j \Pi^j \xi^j + g \right]$$

$$|\xi_c^j|^2 = \frac{M}{\mu} \tilde{\ell} \left[ \tilde{\ell} (\xi^j \tilde{\xi}^j) \ell + \tilde{\ell} A_c^j (\Pi^j \xi^j + g \tilde{\xi}^j) \ell + \tilde{\ell} (\xi^j \tilde{\xi}^j + g \Pi^j) A_c^j \ell + \tilde{\ell} A_c^j (\Pi^j \xi^j + g \tilde{\xi}^j + g \Pi^j) A_c^j \ell \right]$$

en posant 
$$L_c^j = \begin{pmatrix} \ell & \\ & A_c^j \\ & & \ell \end{pmatrix}$$

$$B^j = \begin{pmatrix} \xi^j \tilde{\xi}^j & \xi^j \tilde{\xi}^j + g \Pi^j \\ \Pi^j \xi^j + g \tilde{\xi}^j & \Pi^j \xi^j + g \tilde{\xi}^j + g \Pi^j \end{pmatrix} \quad \text{qui est}$$

hermitique, la relation précédente prend la forme condensée :

$$(D - 5 b) \quad |\xi_c^j|^2 = \frac{M}{\mu} \tilde{\ell}^j B^j L_c^j$$

$|\xi_c^j|^2$  étant une quantité réelle, on pourra écrire :

$$|\xi_c^j|^2 = \frac{1}{2} \frac{M}{\mu} \tilde{\ell}^j (B^j + B^{j*}) L_c^j$$

$B^j$  étant hermitique, le tenseur  $B^{j*} = B^j + B^{j*}$  est symétrique et à termes réels ; dans ce tenseur on distingue les termes :

$$(D - 12 a) \quad \text{- de translation} \quad T_{\alpha\beta}^{j*} = \xi_\alpha^j \bar{\xi}_\beta^j + \xi_\beta^j \bar{\xi}_\alpha^j$$

$$(D - 12 b) \quad \text{- de translation - rotation} \quad T_{R \alpha\beta}^{j*} = \xi_\alpha^j \frac{\bar{\xi}_\beta^j + g}{k_\beta^j} + \bar{\xi}_\alpha^j \frac{\xi_\beta^j + g}{k_\beta^j}$$

$$(D - 12 c) \quad \text{- de rotation} \quad R_{\alpha\beta}^{j*} = \frac{\xi_\alpha^j + g}{k_\alpha^j} \frac{\bar{\xi}_\beta^j + g}{k_\beta^j} + \frac{\bar{\xi}_\alpha^j + g}{k_\alpha^j} \frac{\xi_\beta^j + g}{k_\beta^j}$$

Le facteur de Debye-Waller devient :

$$(D - 13) \quad B_c^j(\vec{x}) = \frac{2\pi^2 \chi^2}{N^j \nu^j} \sum_{\vec{S}, r} \frac{1}{2} (\mathcal{L}_c^j)^2 (\mathcal{L}_c^j)^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

$$= \frac{2\pi^2 \chi^2}{N^j \nu^j} \frac{1}{2} (\mathcal{L}_c^j)^2 \left[ \sum_{\vec{S}, r} \mathcal{B}^j(\vec{S}, r) \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} \right] (\mathcal{L}_c^j)^2$$

la sommation sur  $\vec{S}$  porte sur tous les vecteurs de la première zone de Brillouin.

DEPREZ [5] a montré que les quantités entre parenthèses de l'expression précédente sont directement liées aux déplacements quadratiques moyens des molécules, à savoir :

$$(D - 14 a) \quad T_{\alpha\beta}^j = \frac{1}{2N^j \nu^j} \sum_{\vec{S}, r} T_{\alpha\beta}^{j,j} \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} = \overline{(u_\alpha^j)^2 (u_\beta^j)^2}$$

$$(D - 14 b) \quad T_{R \alpha\beta}^j = \frac{1}{2N^j \nu^j} \sum_{\vec{S}, r} T_{R \alpha\beta}^{j,j} \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} = \overline{(u_\alpha^j)^2 (u_\beta^j)^2}$$

$$(D - 14 c) \quad R_{\alpha\beta}^j = \frac{1}{2N^j \nu^j} \sum_{\vec{S}, r} T_{R \alpha\beta}^{j,j} \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} = \overline{(u_\alpha^j)^2 (u_\beta^j)^2}$$

Les deux tenseurs  $T^j$  et  $R^j$  et le pseudotenseur  $T_R^j$  doivent vérifier la symétrie du site moléculaire qui lui correspond, en posant  $\vec{e}^j = \begin{pmatrix} e_\alpha^j \\ e_\beta^j \\ e_\gamma^j \\ e_\delta^j \end{pmatrix}$

le facteur de Debye-Waller s'écrit :

$$(D - 15) \quad B_c^j = 2\pi^2 \chi^2 (\mathcal{L}_c^j)^2 (\mathcal{L}_c^j)^2$$

Remarque : Nous allons montrer que cette expression est équivalente à celle que DEPREZ [5] a proposée. Le terme entre parenthèses de (D - 15) est :

$$\mathcal{L}_c^j (\mathcal{L}_c^j)^2 (\mathcal{L}_c^j)^2 = \left( T^j + T_R^j A_c^j + T_M^j A_c^j + A_c^j R^j A_c^j \right) \chi^2$$

et il suffirait de montrer que les deux termes de multiplication sont égaux.

Soit le second terme :

$$\begin{aligned} \tilde{\ell} A_c^j \tilde{T}_R^j \ell &= \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \ell_\alpha A_c^j \tilde{T}_R^j \ell_\gamma = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \ell_\alpha \tilde{A}_c^j T_R^j \ell_\gamma \\ &= \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \ell_\gamma T_R^j \tilde{A}_c^j \ell_\alpha \end{aligned}$$

d'où  $\tilde{\ell} A_c^j \tilde{T}_R^j \ell = \tilde{\ell} T_R^j \tilde{A}_c^j \ell$

et le facteur de Debye-Waller devient :

$$B_c^j(\vec{X}) = 2\pi^2 X^2 \tilde{\ell} (T_R^j + 2 T_R^j \tilde{A}_c^j + A_c^j R^j \tilde{A}_c^j) \ell$$

L'intérêt d'une expression symétrique telle que (D - 15) est de mieux se prêter à un calcul automatique lorsque les termes de translation - rotation  $T_R$  ne sont pas nuls.

Expression approchée des termes de rotation

Après les expériences sur la diffusion Raman, il nous est apparu intéressant d'avoir une expression approchée permettant de calculer le tenseur de Debye-Waller en fonction des fréquences principales ; cette expression permettrait de tenir compte des glissements de fréquences en fonction de la température.

En remarquant que  $\frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} = \frac{h}{8\pi^2 \nu^2(\vec{S}, r)} \coth \left[ \frac{1}{2} \frac{h\nu(\vec{S}, r)}{kT} \right]$ ,

l'expression (D - 14 c) pour les termes diagonaux devient :

$$R_{\alpha\alpha}^j = \frac{h}{8N' \pi^2 I_\alpha^j} \sum_{\vec{S}, r} \frac{|\xi_\alpha^j + g(\vec{S}, r)|^2}{\nu(\vec{S}, r)} \coth \left[ \frac{1}{2} \frac{h\nu(\vec{S}, r)}{kT} \right]$$

et en considérant que pour un mode de vibration r, la fréquence au centre de la zone de Brillouin constitue une valeur moyenne, l'expression précédente s'écrit :

(D - 16)  $R_{\alpha\alpha}^j = \frac{h}{8\pi^2 I_\alpha^j} \sum_r \frac{|\xi_\alpha^j + g(0, r)|^2}{\nu(0, r)} \coth \left[ \frac{1}{2} \frac{h\nu(0, r)}{kT} \right]$



Dans le cas général, les vecteurs propres  $\xi_{\alpha}^{j+g}(0, r)$  dépendent du modèle ; mais si la symétrie est importante, certains modes pourront être découplés et les vecteurs propres s'expriment simplement (c'est le cas pour les vecteurs propres suivant  $Ox_3$  pour l'urée). En fait, l'expression (D - 16) est une généralisation de l'expression donnée par CRUISCHANK [22]

$$R_{\alpha\alpha}^j = \frac{h}{8\pi I_{\alpha}^j} \left\{ \frac{1}{2\nu_{1\alpha}} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{h\nu_{1\alpha}}{kT}\right) + \frac{1}{2\nu_{2\alpha}} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{h\nu_{2\alpha}}{kT}\right) \right\}$$

pour les cristaux possédant deux molécules par maille élémentaire et ayant l'inversion parmi leurs opérations de symétrie (naphtalène, anthracène) ( $\nu_{1\alpha}, \nu_{2\alpha}$  sont les deux fréquences ayant leurs vecteurs propres suivant  $Ox_{\alpha}$ ).

### III - Application à la molécule d'urée

La symétrie  $C_{2v}$  de la molécule d'urée permet de réduire le tenseur de Debye-Waller :

$$\tau^j = \begin{pmatrix} T_{11} & \cdot & \cdot & \cdot & T_{R12} & \cdot \\ \cdot & T_{22} & \cdot & T_{R21} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & T_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & T_{R21} & \cdot & R_{11} & \cdot & \cdot \\ T_{R12} & \cdot & \cdot & \cdot & R_{22} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & R_{33} \end{pmatrix}$$

Soit 8 termes indépendants différents de 0.

On passe de la molécule j à la molécule k par l'axe  $\bar{4}$  soit :

$$\tau^k = \begin{pmatrix} T_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & T_{R21} & \cdot \\ \cdot & T_{11} & \cdot & T_{R12} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & T_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & T_{R12} & \cdot & R_{22} & \cdot & \cdot \\ T_{R21} & \cdot & \cdot & \cdot & R_{11} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & R_{33} \end{pmatrix}$$

Avec les valeurs des coefficients de couplage du modèle mis au point, on peut calculer les termes du tenseur de Debye-Waller. La première zone de Brillouin dans laquelle s'effectue la sommation sur  $\vec{S}$  est un parallépipède à base carrée et avant de faire le calcul effectif, on peut faire les remarques suivantes qui permettent de réduire le temps de calcul numérique.

Nous allons montrer que grâce aux opérations de symétrie du groupe spatial, il est possible de réduire le domaine de sommation du vecteur d'onde  $\vec{S}$  à un volume élémentaire régénérable par les opérations du groupe de Laue.

Pour une opération notée  $\{R|\vec{v}(R) + \vec{t}(n)\}$  du groupe spatial, on montre que [21] :

$$(D - 17 a) \quad \omega(R\vec{S}, r') = \omega(\vec{S}, r)$$

$$(D - 18 a) \quad \xi_{\mu}^F(R\vec{S}, r') = \sum_{\alpha} R_{\mu\alpha} \xi_{\alpha}^f(\vec{S}, r) e^{-i 2\pi \vec{S} \cdot [R|\vec{v}(R) + \vec{t}(n)]^{-1} \vec{r} - \vec{t}(n)}$$

où l'opération R transforme une molécule du type f en une molécule du type F ; J et j sont définis en fonction de F et f par les conditions habituelles.

Si l'inversion n'est pas une opération du groupe spatial, on a :

$$(D - 17 b) \quad \omega(-\vec{S}, r) = \omega(\vec{S}, r)$$

$$(D - 18 b) \quad \xi_{\alpha}^j(-\vec{S}, r) = \bar{\xi}_{\alpha}^j(\vec{S}, r)$$

Calculons par exemple  $T_{\mu\nu}^{\prime F}$

$$T_{\mu\nu}^{\prime F}(R\vec{S}, r') = 2 \operatorname{Réal} \left[ \xi_{\mu}^F(R\vec{S}, r') \bar{\xi}_{\nu}^F(R\vec{S}, r') \right] \\ = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} R_{\mu\alpha} R_{\nu\beta} T_{\alpha\beta}^{\prime f}(\vec{S}, r)$$

$$(D - 19) \quad \text{Soit} \quad \sum_{r'} T_{\mu\nu}^{\prime F}(R\vec{S}, r') \times \frac{E(R\vec{S}, r')}{\omega^2(R\vec{S}, r')} = \sum_r \sum_{\alpha, \beta} R_{\mu\alpha} R_{\nu\beta} T_{\alpha\beta}^{\prime f}(\vec{S}, r) \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

puisqu'il y a correspondance biunivoque entre r et r'. On aurait la même relation pour l'inversion, avec F = f et  $R_{\mu\alpha} = -\delta_{\mu\alpha}$  et si l'on considère les opérations de symétrie  $R_1$  formées par le groupe spatial plus l'inversion :

$$(D - 20) \quad \sum_{R_1} \sum_r T'_{\mu\nu}{}^f (R_1 \vec{S}, r) \frac{E (R_1 \vec{S}, r)}{\omega^2 (R_1 \vec{S}, r)} = \sum_{R_1} \sum_r \sum_{\alpha, \beta} R_{1\mu\alpha} R_{1\mu\beta} T'_{\alpha\beta}{}^{\bar{F}} (\vec{S}, r) \times \frac{E (\vec{S}, r)}{\omega^2 (\vec{S}, r)}$$

où l'on passe de  $f$  à  $\bar{F}$  par  $R_1^{-1}$ . On voit que le calcul des contributions aux termes du tenseur de Debye-Waller pour des vecteurs tels que  $R_1 \vec{S}$  peut se faire facilement à partir des contributions des vecteurs  $\vec{S}$ .

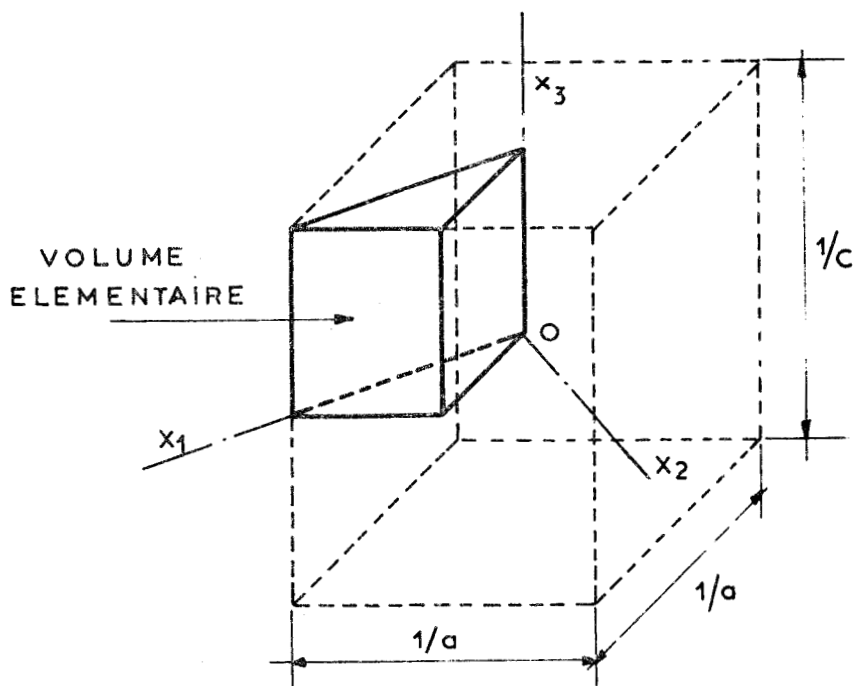


FIGURE . 12

Pour le cas qui nous intéresse, on a pris comme volume élémentaire le 1/16 de la zone de Brillouin (Figure 12) et par application de la formule (D - 19), on obtient pour les termes non nuls du tenseur de Debye-Waller (en mettant l'indice 1 pour ce qui intéresse le 1/16 de la zone).

$$T_{11} = 8 (T_{11}^{1j} + T_{22}^{1k})$$

$$T_{22} = 8 (T_{22}^{1j} + T_{11}^{1k})$$

$$T_{33} = 8 (T_{33}^{1j} + T_{33}^{1k})$$

$$R_{11} = 8 (R_{11}^{1j} + R_{22}^{1k})$$

$$R_{22} = 8 (R_{22}^{1j} + R_{11}^{1k})$$

$$R_{33} = 8 (R_{33}^{1j} + R_{33}^{1k})$$

$$T_{R_{12}} = 8 (T_{R_{12}}^{1j} + T_{R_{21}}^{1k})$$

$$T_{R_{21}} = 8 (T_{R_{21}}^{1j} + T_{R_{12}}^{1k})$$

Pour effectuer le calcul, le 1/16<sup>ième</sup> de zone a été découpé en volumes élémentaires de formes parallélépipédiques (2352 pour toute la zone) et pour tenir compte de l'anisotropie des modes acoustiques, les volumes sont proportionnels à leur distance au centre de la zone.

#### IV - Résultats

Nous avons étudié les variations du facteur de Debye-Waller en fonction de la température, en considérant que seule l'énergie varie avec la température (les variations des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice  $\gamma'$  et la dilatation ont été négligées) (Tableau X et figures 13, 14, 15). Nous avons noté également les déterminations par diffraction X avec les barres d'erreur sur les figures correspondantes.

Les termes de rotation ont également été calculés à l'aide de l'expression (D - 16) en prenant pour les fréquences, les valeurs déterminées par diffusion Raman et pour les vecteurs propres, les valeurs déterminées par le modèle à température ambiante : pour  $R_{11}$  et  $R_{22}$ , il intervient trois modes  $T_{x_1x_2}^j$ ,  $R_{x_1x_2}^j$  et  $R_{x_1x_2}^k$ , pour  $R_{33}$  il intervient le seul mode  $R_{x_3}^k$ .

Tableau X

Termes de translation

T en °K	valeurs calculées							Valeurs expérimentales	
	5	50	100	150	200	250	297	112 [24]	297 [23]
T <sub>11</sub> en Å <sup>2</sup>	0,0042	0,0069	0,0120	0,0174	0,0230	0,0286	0,0339	0,0166 ± 0,003	0,0354 ± 0,0042
T <sub>22</sub> en Å <sup>2</sup>	0,0037	0,0059	0,0101	0,0146	0,0192	0,0238	0,0282	0,0166 ± 0,003	0,0408 ± 0,044
T <sub>33</sub> en Å <sup>2</sup>	0,035	0,0061	0,0106	0,0154	0,0202	0,0251	0,0298	—	0,0199 ± 0,0023

Termes de rotation

T en °K	Valeurs calculées							Valeurs expérimentales		
	5	50	100	150	200	250	297	112	297	
11 en rd <sup>2</sup> (D - 16)	Modèle	0,0016	0,0020	0,0030	0,0042	0,0054	0,0067	0,0079	0,0016 ± 0,0022	0,0022 ± 0,003
		—	—	0,0014	0,0019	0,0024	0,0031	0,0037	[24]	[23]
22 en rd <sup>2</sup> (D - 16)	Modèle	0,0029	0,0033	0,0046	0,0062	0,0079	0,0096	0,0113	0,0016 ± 0,0022	0,0112 ± 0,003
		—	—	0,0035	0,0048	0,0062	0,0078	0,0092	[24]	[23]
33 en rd <sup>2</sup> (D - 16)	Modèle	0,0059	0,0086	0,0147	0,0214	0,0282	0,0351	0,0415	0,021 ± 0,006	0,042 ± 0,003
		—	—	0,0148	0,0216	0,0288	0,0361	0,0434	[24]	[24]

Termes de translation - rotation calculés

T en °K	5	50	100	150	200	250	297
T <sub>R12</sub> en rd Å	- 0,0010	- 0,0016	- 0,0029	- 0,0044	- 0,0058	- 0,0072	- 0,0086
T <sub>R21</sub> en rd Å	- 0,0006	- 0,0009	- 0,0017	- 0,0025	- 0,0033	- 0,0041	- 0,0049

FIG: 13 : AMPLITUDE QUADRATIQUE MOYENNE DE TRANSLATION

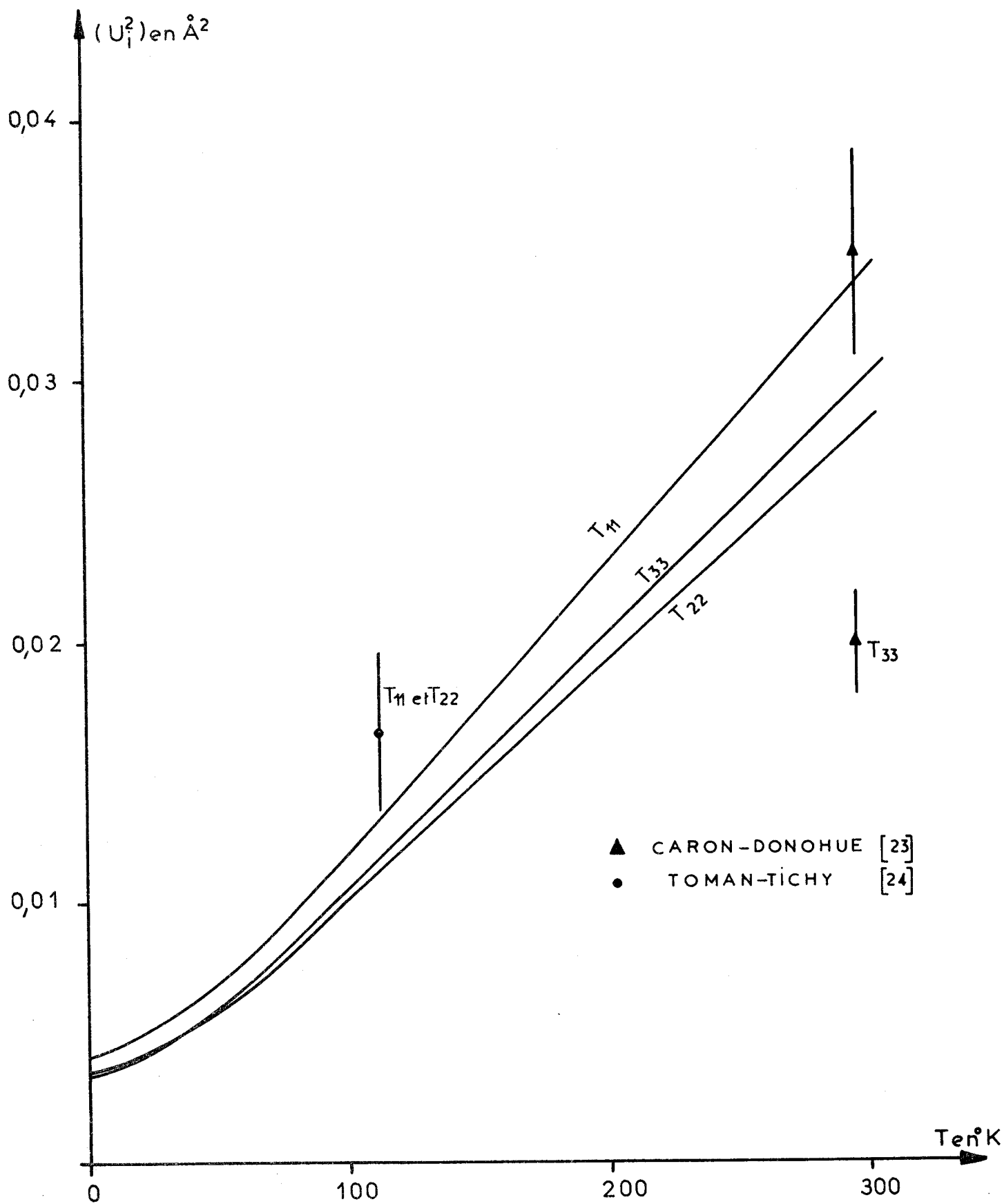
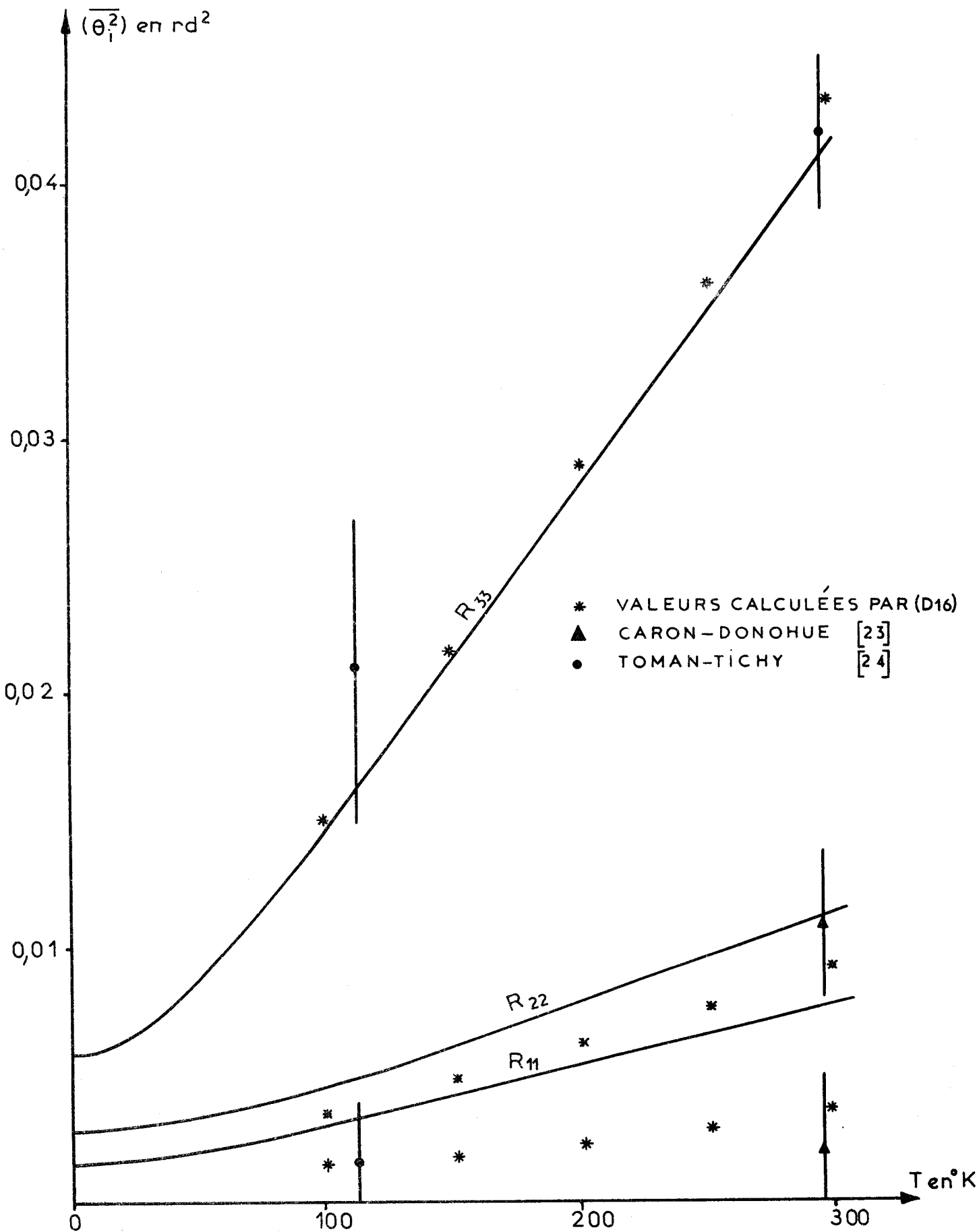
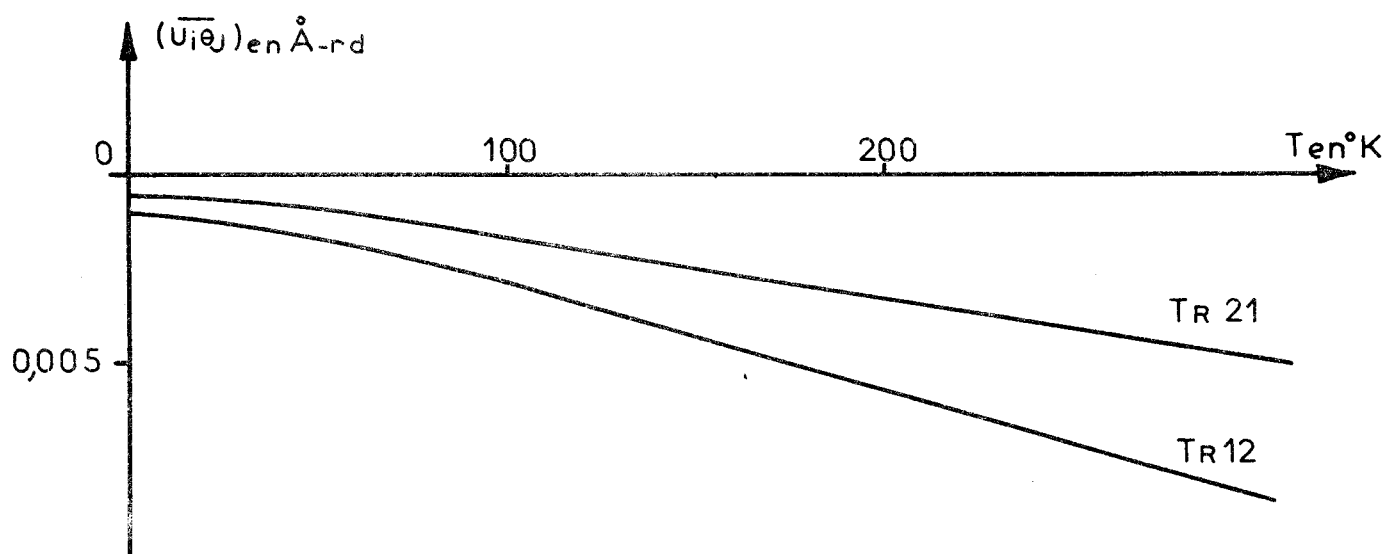


FIG:14 AMPLITUDE QUADRATIQUE MOYENNE DE ROTATION





AMPLITUDE QUADRATIQUE MOYENNE DE  
TRANSLATION-ROTATION

FIGURE 15

Pour les termes de rotation, les valeurs déterminées par (D - 16) coïncident avec les valeurs du modèle pour  $R_{33}$  ce qui prouve :

- que le couplage du mode  $R_{x_3}$  avec les autres modes est faible ;
- que la fréquence au centre de la zône représente une valeur moyenne pour ce mode.

Pour les termes  $R_{11}$  et  $R_{22}$ , les valeurs approchées sont plus faibles que les valeurs données par le modèle : le couplage entre les 3 modes  $T_{x_1x_2}$ ,  $R_{x_1x_2}$  et  $R'_{x_1x_2}$  avec les autres modes est plus important sur l'ensemble de la zône qu'au centre (confère les variations des contributions des vecteurs propres de translation dans les courbes de dispersion de fréquences).

Les termes  $R_{22}$  et  $R_{33}$  sont en accord avec les déterminations par diffraction X ;  $R_{11}$  calculé par la méthode approchée l'est également, mais  $R_{11}$  calculé par le modèle est plus grand que sa valeur expérimentale, ce qui montrerait un couplage trop important lorsqu'on s'éloigne du centre de la zône de Brillouin.

Pour les termes de translation,  $T_{11}$  est en accord avec les valeurs déterminées par diffraction X,  $T_{22}$  est plus faible et  $T_{33}$  est plus important.



Comme  $T_{22}$  fait intervenir près du centre de la zone les constantes élastiques non diagonales, il n'est pas étonnant que sa détermination par le modèle soit mauvaise ; pour  $T_{33}$ , on a calculé les facteurs de structure pour les plans réticulaires  $(0, 0, \ell)$ , pour lesquels on a :

$$|F(0, 0, \ell)| \text{ proportionnel } \left( e^{-2\pi^2} \frac{\ell^2}{c^2} T_{33} \right)^2, \text{ et on compare}$$

avec les déterminations expérimentales. (Tableau XI)

Tableau XI

	Déterminations expérimentales		Valeurs calculées	
	de $ F(0, 0, \ell) $ [23]	[25]	avec $T_{33}$ 0,020 Å <sup>2</sup>	0,030 Å <sup>2</sup>
0 0 1	4,42	4,3	4,27	4,23
0 0 2	10,66	10,2	10,77	10,40
0 0 3	2,69	2,7	3,41	2,92
0 0 4	4,58	4,0	5,17	4,48

On remarque que les valeurs calculées de  $|F(0, 0, \ell)|$  [23] [25] suivent mieux les valeurs expérimentales en prenant pour  $T_{33}$  0,03 Å<sup>2</sup> plutôt que la valeur généralement adoptée 0,02 Å<sup>2</sup>.

Il resterait à montrer que les facteurs de structure pour des plans réticulaires quelconques  $F(k, k, \ell)$  calculés avec  $T_{33} = 0,030 \text{ Å}^2$  sont en concordance avec les valeurs expérimentales.

E - DIFFUSION DES RAYONS X SUIVANT L'AXE  $\bar{4}$

I - Expressions des pouvoirs diffusants du premier et du second ordre

Les pouvoirs diffusants du premier et du second ordre sont donnés dans le cas général par les expressions (D - 10) et (D - 11). Avec un vecteur de diffusion suivant l'axe  $\bar{4}$  (0, 0, X), les coordonnées  $\xi_c^j(\vec{S}, r)$  auront pour expression :

$$(E - 1) \quad \xi_c^j(\vec{S}, r) = \sqrt{2} \left( \xi_3^j + \frac{\xi_1^{j+g}}{k_1^j} c_2 - \frac{\xi_2^{j+g}}{k_2^j} c_1 \right)$$

avec l'une des composantes  $c_1$  ou  $c_2$  nulle suivant qu'il s'agit d'une molécule ou de l'autre.

1°) - Pouvoir diffusant du premier ordre

On a alors :

$$(E - 2) \quad p_1 = \frac{X^2}{ZM} \sum_r \left| \sqrt{2} \sum_{j, c} f_c^j e^{-B_c^j(\vec{X})} e^{2\pi i \vec{X} \cdot (\vec{r} + \vec{c})} \left( \xi_3^j + \frac{\xi_1^{j+g}}{k_1^j} c_2 - \frac{\xi_2^{j+g}}{k_2^j} c_1 \right) \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v^2(\vec{S}, r)}$$

Puisque  $\vec{X}$  est parallèle à l'axe d'ordre 2 des molécules, on a pour 2 atomes  $c^1$  et  $c^2$  équivalents par la symétrie :

$$\begin{aligned} \vec{X} \cdot c^1 &= \vec{X} \cdot c^2 = X c_3^1, \\ c_1^1 &= -c_1^2, \quad c_2^1 = -c_2^2, \\ B_c^j(\vec{X}) &= B_c^j(\vec{X}) = 2\pi^2 X^2 (T_{33}^j + c_1^{12} R_{22}^j + c_2^{12} R_{11}^j) \end{aligned}$$

Les contributions de  $\xi_1^{j+g}$  et  $\xi_2^{j+g}$  au  $P_1$  s'annulent pour ces deux atomes et le  $P_1$  prend une expression plus simple :

$$(E - 4) \quad P_1 = \frac{X^2}{ZM} \sum_r \left| \sqrt{2} \sum_{j,c} f_c^j e^{-B_c^j(\vec{X})} e^{2\pi i \vec{X} \cdot (\vec{j} + \vec{c})} \xi_3^j \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{v^2(\vec{S}, r)}$$

avec  $\vec{S}$  tel que  $\vec{X} = \vec{M} + \vec{S}$  ( $\vec{S}$  est également suivant  $\vec{M}$ )

Dans ces conditions, il n'intervient dans l'expression de  $P_1$  que les deux modes longitudinaux de translation donnés dans la matrice  $\gamma'$  par :

$$(E - 5) \quad \begin{pmatrix} -\frac{4}{\mu} (C_1 + C_2 \sin^2 \frac{u_3}{2} + C_3) - \omega^2 & \frac{4}{\mu} (C_1 e^{-iu_3} + C_3) \\ \frac{4}{\mu} (C_1 e^{iu_3} + C_3) & -\frac{4}{\mu} (C_1 + C_2 \sin^2 \frac{u_3}{2} + C_3) - \omega^2 \end{pmatrix}$$

Les fréquences sont données par les formules (B - 24 a) et (B - 24 b), quant aux vecteurs propres :

- pour le mode acoustique  $(\xi_3^j, \xi_3^k) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{e^{i\phi}}{\sqrt{2}} \right)$

- pour le mode optique  $(\xi_3^j, \xi_3^k) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{e^{i\phi}}{\sqrt{2}} \right)$

$$\text{tg } \phi = \frac{C_1 \sin u_3}{C_1 \cos u_3 + C_3} \quad (u_3 \in [-\pi, +\pi], \phi \in [-\pi, +\pi])$$

avec  $\phi = 0$  pour  $u_3 = 0$ )

En définissant les facteurs de diffusion moléculaire :

$$F^j = \sum_c f_c^j e^{-B_c^j} e^{2\pi i \vec{X} \cdot \vec{c}}$$

L'expression du  $P_1$  devient :

$$(E - 6) \quad P_1 = \frac{X^2}{ZM} \left| F^j e^{2\pi i zh} + F^k e^{-2\pi i zh} e^{i\phi} \right|^2 \frac{E_A}{v_A^2} + \frac{X^2}{ZM} \left| F^j e^{2\pi i zh} - F^k e^{-2\pi i zh} e^{i\phi} \right|^2 \frac{E_o}{v_o^2}$$

avec  $X = \frac{h}{c}$ ,  $E_A$  et  $v_A$  se rapportent au mode acoustique,  $E_o$  et  $v_o$  au mode optique.

En introduisant les quantités :

$$Y = X^2 \left| F^j e^{2\pi i zh} + F^k e^{-2\pi i zh} e^{i\phi} \right|^2$$

$$V = X^2 \left| F^j e^{2\pi i zh} - F^k e^{-2\pi i zh} e^{i\phi} \right|^2$$

$$(E - 7) \quad P_1 = \frac{1}{ZM} \left[ Y \frac{E_A}{v_A^2} + V \frac{E_o}{v_o^2} \right]$$

2°) - Pouvoir diffusant du second ordre

Pour la molécule j, où  $c_1 = 0$  pour tout atome, le produit  $\xi_c^j \xi_c'^j$  intervenant dans l'expression du  $P_2$  devient (en mettant des ' pour ce qui se rapporte à  $(\vec{S}', \vec{r}')$ )

$$(E - 8) \quad \xi_c^j \xi_c'^j = 2 \left( \xi_3^j \xi_3'^j + c_2 \frac{\xi_3^j \xi_1'^j + g + \xi_3'^j \xi_1^j + g}{k_1^j} + \frac{(c_2)^2}{(k_1^j)^2} \xi_1^j + g \xi_1'^j + g \right)$$

Des conditions de symétrie analogues à (E - 3) entraînent l'annulation du second terme du second membre de la relation précédente lors de la sommation sur c. En faisant le même raisonnement pour la molécule k et en posant :

$$\left. \begin{aligned} F^j &= \sum_c f_c^j e^{-B_c^j} e^{2\pi i \vec{X} \cdot \vec{c}} \\ F^k &= \sum_c f_c^k e^{-B_c^k} e^{2\pi i \vec{X} \cdot \vec{c}} \end{aligned} \right\} \text{avec } \overline{F^j} = \overline{F^k} = F$$

$$\left. \begin{aligned} R_{11}^j &= \sum_c f_c^j e^{-B_c^j} \left( \frac{c_2}{k_1^j} \right)^2 e^{2\pi i \vec{X} \cdot \vec{c}} \\ R_{22}^k &= \sum_c f_c^k e^{-B_c^k} \left( \frac{c_1}{k_2^k} \right)^2 e^{2\pi i \vec{X} \cdot \vec{c}} \end{aligned} \right\} \text{avec } \overline{R_{11}^j} = \overline{R_{22}^k} = R$$

Le pouvoir diffusant du second ordre s'exprime par :

$$(E - 9) \quad P_2 = \frac{2 X^4}{N' M^2 Z} \sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \vec{S}', r'}} \left| F e^{2\pi i zh} \xi_3^j \xi_3'^j + \bar{F} e^{-2\pi i zh} \xi_3^k \xi_3'^k \right. \\ \left. + R e^{2\pi i zh} \xi_1^j + g \xi_1'^j + g + \bar{R} e^{-2\pi i zh} \xi_2^k + g \xi_2'^k + g \right|^2 \frac{E}{v^2} \frac{E'}{v'^2}$$

$\vec{S}$  appartient à la zone de Brillouin centrée sur  $\vec{X}$ ,  $\vec{S}'$  est déterminé par  $\vec{M} + \vec{S} + \vec{S}' = \vec{\Lambda}$ ,  $\vec{M}$  étant dans l'espace réciproque, le centre de la zone de Brillouin où se trouve l'extrémité de  $\vec{S}$ . Pour un vecteur  $\vec{X}$  suivant l'axe  $\bar{4}$ , il intervient 2 tels noeuds  $M_1$  et  $M_2$  (Figure 16).

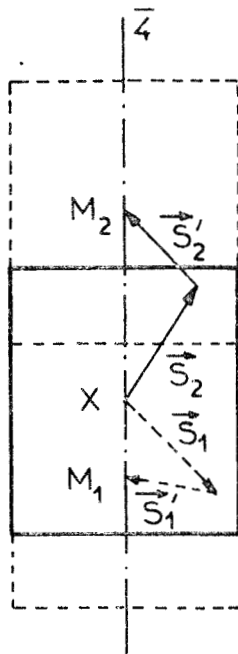


FIGURE : 16

Pour exprimer le  $P_2$ , on peut introduire une notation matricielle [30].

A chaque vecteur propre, on attribue l'indice qui correspond à sa position dans la matrice ligne  $\xi$ , on introduit, le tenseur  $a_{\alpha, \beta}$  dont les seuls termes non nuls sont :

$$a_{3,3} = \bar{a}_{6,6} = F e^{2\pi i zh} \\ a_{7,7} = \bar{a}_{11,11} = R e^{2\pi i zh}$$

(E - 9) devient :

$$P_2 = \frac{2 X^4}{N' M^2 Z} \sum_{\substack{\vec{S}, r \\ \vec{S}', r'}} \left| \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha} \xi'_{\beta} \right|^2 \frac{E}{v^2} \frac{E'}{v'^2}$$

En introduisant les quantités :

$$\phi_{\alpha\gamma} = \sum_r \xi_{\alpha} \bar{\xi}_{\gamma} \frac{E}{v^2} \quad \text{qui ne dépend plus que de } \vec{S}$$

$$\text{et } \phi_{\alpha\beta, \gamma\delta} = \sum_{\vec{S}, \vec{S}'} \phi_{\alpha, \gamma} \phi'_{\beta, \delta} \quad \text{qui ne dépend que de } \vec{\Delta S} = \vec{X} - \vec{M}$$

on obtient :

$$(E - 10) \quad P_2 = \frac{2 X}{N' Z M^2} \sum_{\substack{\alpha, \beta = 1 \\ \gamma, \delta}}^{12} a_{\alpha, \beta} \bar{a}_{\gamma, \delta} \phi_{\alpha\beta, \gamma\delta}$$

et puisque  $a$  est un tenseur diagonal  $a_{\alpha, \beta} = 0$  si  $\alpha \neq \beta$

$$(E - 11) \quad P_2 = \frac{2 X^4}{N' Z M^2} \sum_{\alpha, \gamma = 1}^{12} a_{\alpha\alpha} \bar{a}_{\gamma\gamma} \phi_{\alpha\alpha, \gamma\gamma}$$

Remarque : la relation (E - 10) est tout à fait générale ; pour un vecteur de diffusion quelconque, il suffirait de donner aux éléments du tenseur(a)les valeurs déterminées par une expression analogue à (E - 9).

Pour le calcul effectif du  $P_2$ , plutôt que d'employer une méthode d'approximation comme dans [5], où il est apparu plusieurs problèmes dans notre cas :

- détermination d'une vitesse moyenne des branches acoustiques pour un corps très anisotrope ;
- découplage des modes de translation et des librations ;

c'est la méthode décrite ci-dessus qui a été utilisée (en sachant que celle-ci reste une approximation).

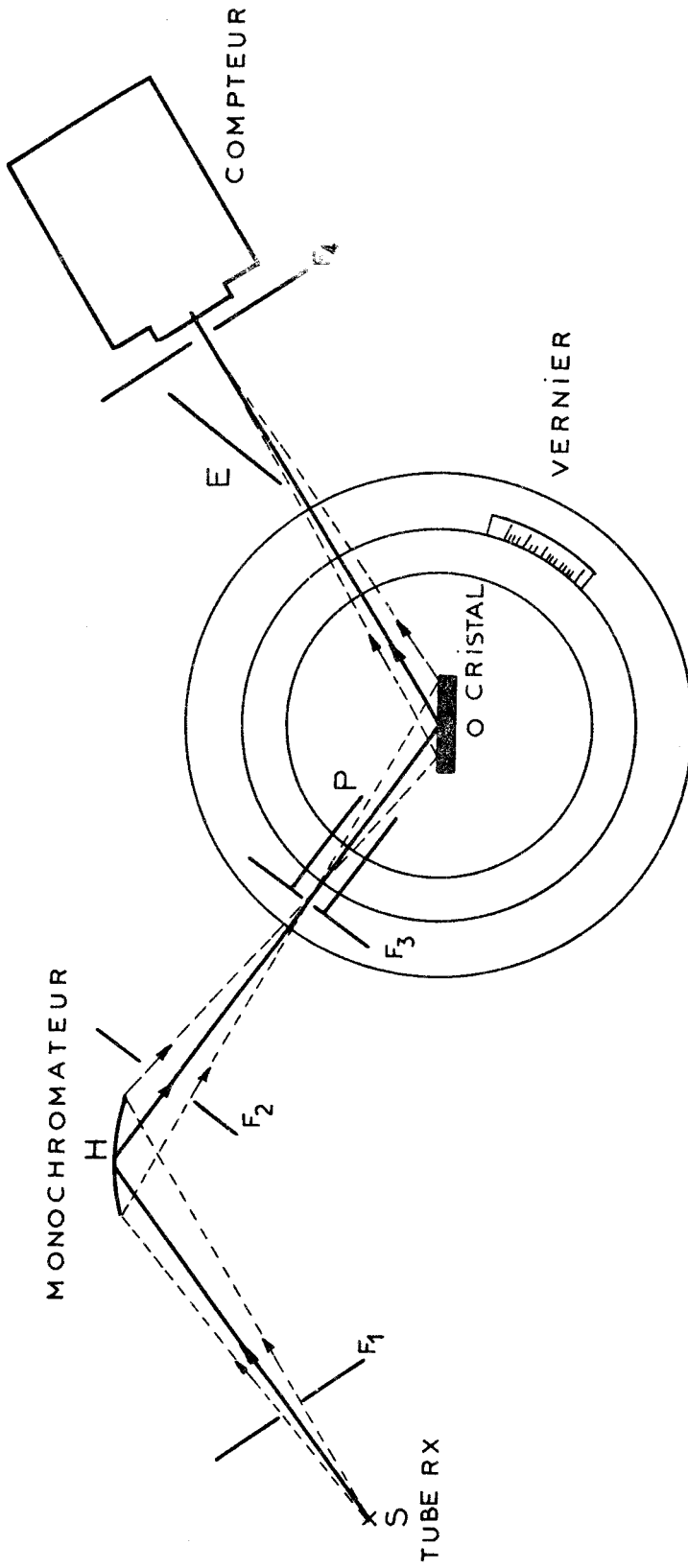


PLATE FORME GONIOMETRIQUE

SCHEMA DE PRINCIPE DU SPECTROMETRE LAVAL

FIGURE : 17

## II - Etude expérimentale

### 1°) - Dispositif de mesure

On utilise un spectromètre LAVAL de chez BEAUDOUIN complété au Laboratoire de telle manière que le monochromateur ait tous les degrés de liberté nécessaires et que le réglage du faisceau de Rayons X sur le centre du goniomètre puisse se faire facilement.

La source de Rayons X est un tube scellé à anticathode de cuivre. Il est alimenté par un générateur haute tension PHILIPS dont le débit et la tension sont stabilisés ; on utilise une tension de 16 kV de telle manière à ne pas exciter l'harmonique 2 de  $\lambda_{k\alpha}$  du cuivre ; dans ces conditions le monochromateur permet d'éclairer le cristal par un rayonnement pratiquement monochromatique dont la longueur d'onde moyenne  $\lambda_{k\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Les fentes  $f_1$  et  $f_2$  permettent de régler la divergence du faisceau incident ;  $f_3$ , placée sur la focale du monochromateur, est réglée de façon à éliminer la diffusion des bords de fente de  $f_1$  et  $f_2$ . La fente  $f_4$  délimite l'ouverture du faisceau diffusé qui est admis dans le récepteur. La protection P et l'écran E solidaire du récepteur permettent de réduire au minimum le volume d'air qui diffuse dans le récepteur. Afin, de réduire cette diffusion parasite aux petits angles de diffusion, des essais ont été faits sous atmosphère d'hélium, mais il s'est avéré que la composition du mélange air - hélium est un paramètre très important pour la diffusion qu'on ne peut pas contrôler pour l'instant.

Le cristal placé sur tête goniométrique à quatre degrés de liberté, est centré sur l'axe du goniomètre ; le flux diffusé  $\phi_D$  transmis à travers le cristal est reçu sur un compteur proportionnel ou un compteur à scintillations. Le nombre d'impulsion correspondant à  $\phi_D$  est déterminé par comptage au moyen d'une baie de mesure PHILIPS comprenant : un conformateur d'impulsion, un amplificateur linéaire, un sélecteur d'amplitude, un compteur décimal et une minuterie.

Le contrôle du flux incident  $\phi_i$  se fait par l'intermédiaire de la mesure du flux transmis au travers du cristal ( $\phi_t$ ) avant et après la mesure de diffusion ; pour que cette mesure soit possible, on interpose un écran de nickel de coefficient de transmission K.



Ce coefficient de transmission K est mesuré grâce à la chambre d'ionisation qui peut se substituer au compteur ; les courants sont mesurés au moyen d'un électromètre à condensateur vibrant.

Une mesure faite en l'absence du cristal permet de déterminer le flux diffusé par l'air  $\phi_{DA}$ .

## 2°) - Préparation des lames cristallines

L'urée utilisée est le produit R.P. fourni par PROLABO ou MERCKS. La fabrication des cristaux est basée sur la variation de concentration de saturation en fonction de la température d'une solution ternaire eau - alcool éthylique - urée ; lors de l'abaissement de température et si celui-ci n'est pas trop rapide, l'excédent d'urée se dépose de manière orientée sur des germes placés à l'avance. Cet abaissement de température (de l'ordre de 0,05°C par jour) est contrôlé par une régulation électronique à mieux de 0,01°C. Les cristaux sont ensuite débités en lames à faces parallèles, d'orientation connue par rapport aux axes cristallographiques, au moyen d'une scie à fil qui opère par dissolution avec comme solvant, un mélange eau - alcool éthylique [26].

## 3°) - Pouvoir diffusant du cristal

Le pouvoir diffusant global moyen ( $P_{gm}$ ) est défini comme le rapport entre l'énergie diffusée par un électron du cristal dans un petit angle solide  $d\Omega$  et celle qui serait diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions. On se limite au cas où les angles d'incidence et de diffusion sont égaux ( $\theta$ ), l'expression du  $P_{gm}$  est alors :

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

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

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

$\mu$  : coefficient d'absorption linéaire ;

$\epsilon$  : épaisseur du cristal ;

$\bar{\omega}$  : intensité diffusée par l'électron libre de THOMSON dans les conditions de mesure :

$$\bar{\omega} = \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2} \right)^2 \times \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\phi}{1 + \cos^2 2\phi}, \quad 2\phi \text{ angle de déviation du faisceau par le monochromateur.}$$

$\eta$  : nombre d'électrons par unité de volume :  $\eta = 0,4238 \cdot 10^{30}$  électrons/m<sup>3</sup>

$\theta$  est déterminé par la relation de BRAGG  $|\vec{X}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

$d\Omega$  : angle solide sous lequel est vu le centre du goniomètre de la fente  $f_A$  ; pour fixer les idées, la fente  $f_A$  avait dans nos expériences, une largeur de l'ordre de 2,2 mm et une hauteur de 6,6 mm soit  $d\Omega = 0,9 \cdot 10^{-3}$

Pour déterminer l'épaisseur  $e$  d'une lame, plutôt que de la mesurer directement au micromètre, on préfère la déduire de la mesure du coefficient de transmission de la lame ; cette méthode permet de s'affranchir des imperfections de planéité et de parallélisme ; le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  ayant été préalablement mesuré à partir de cristaux épais :

$\mu = 9,588 \pm 0,012 \text{ cm}^{-1}$  alors que le calcul théorique à partir des données des Tables Internationales de Cristallographie donne  $\mu = 10,04 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4°) - Corrections

##### a) Corrections de divergence

On peut caractériser la divergence horizontale du faisceau par les 3 angles définis par OLMER [27] et qui sont rappelés sur la figure 18 - 1.

Dans les conditions de l'expérience, les valeurs de ces angles sont :

$$2\alpha_0 = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ rd} ; \quad 2\beta_0 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ rd} ; \quad 2\gamma_0 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ rd}$$

La divergence verticale serait définie de la même façon (Figure 18 - 2)

$$\text{On a : } 2\eta_0 = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ rd}, \quad 2\mu_0 = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ rd}, \quad 2\nu_0 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ rd}$$

Dans l'espace réciproque, on peut définir un domaine de divergence [27] (Figures 18 - 3 et 4). Ce volume est caractérisé par :

DIVERGENCE HORIZONTALE

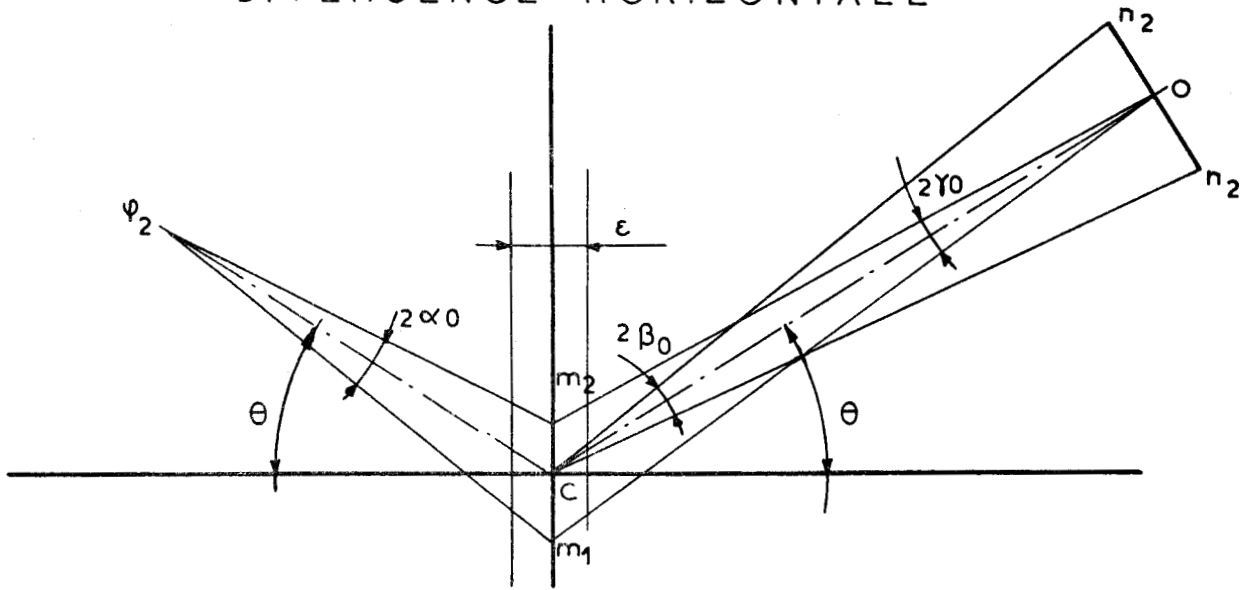
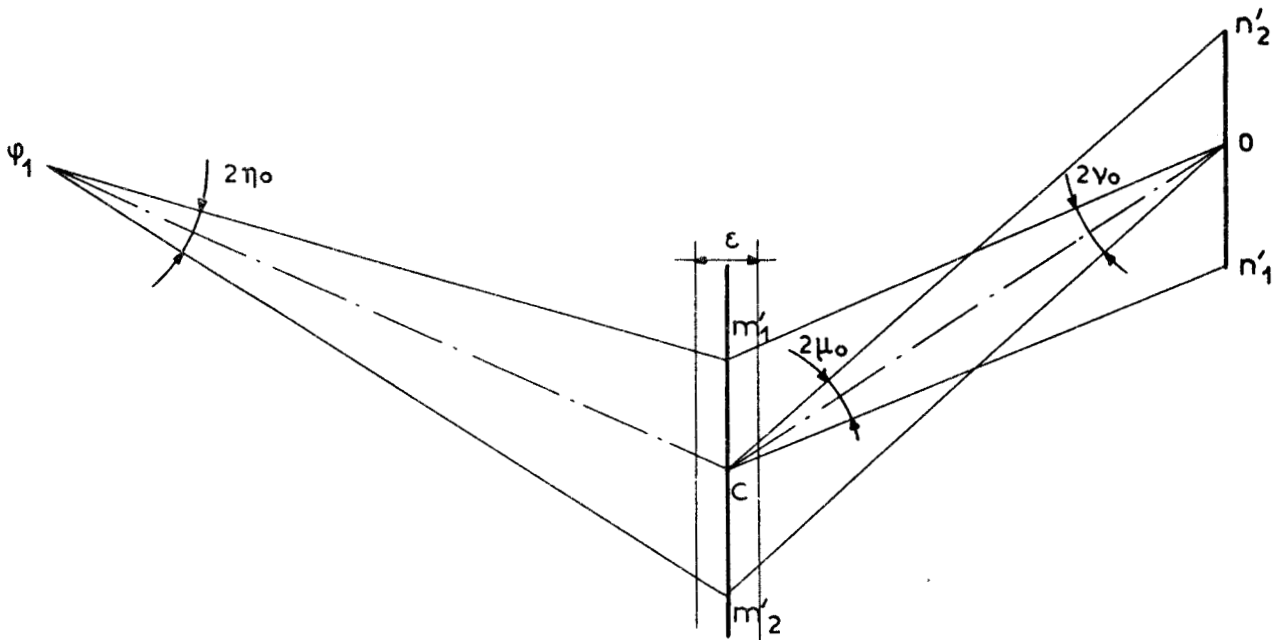


FIGURE : 18.1.

$\psi_2 C$  DISTANCE Foyer-CENTRE DU GONIOMETRE  
 $C O$  " " CENTRE DU GONIOMETRE-FENTE  $F_4$   
 $n_1 n_2$  LARGEUR DE LA FENTE  $F_4$

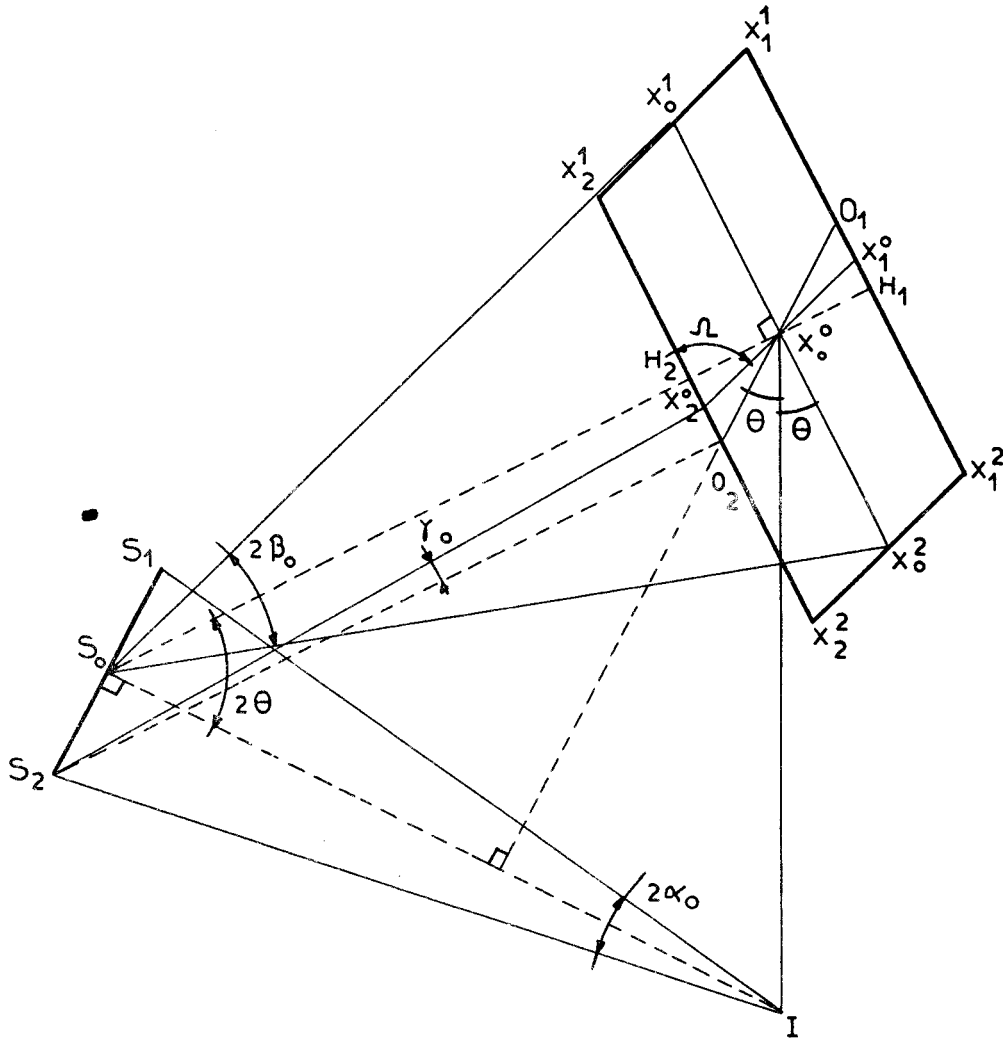
DIVERGENCE VERTICALE



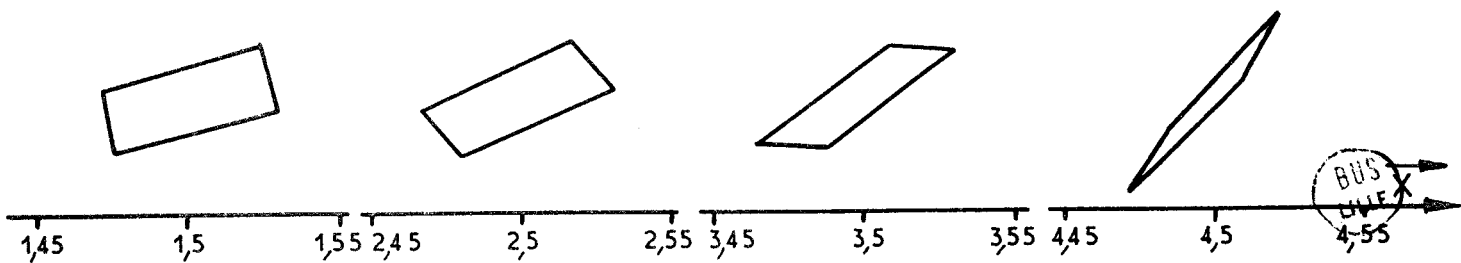
$\psi_1 C$  FOYER DU TUBE-CENTRE DU GONIOMETRE  
 $n_1' n_2'$  HAUTEUR DE LA FENTE  $F_4$   
 LES POINTS  $\psi_1, C, O$  SONT DANS UN PLAN HORIZONTAL

$$\widehat{\psi_1 C O} = \Pi - 2\theta$$

FIGURE : 18.2.

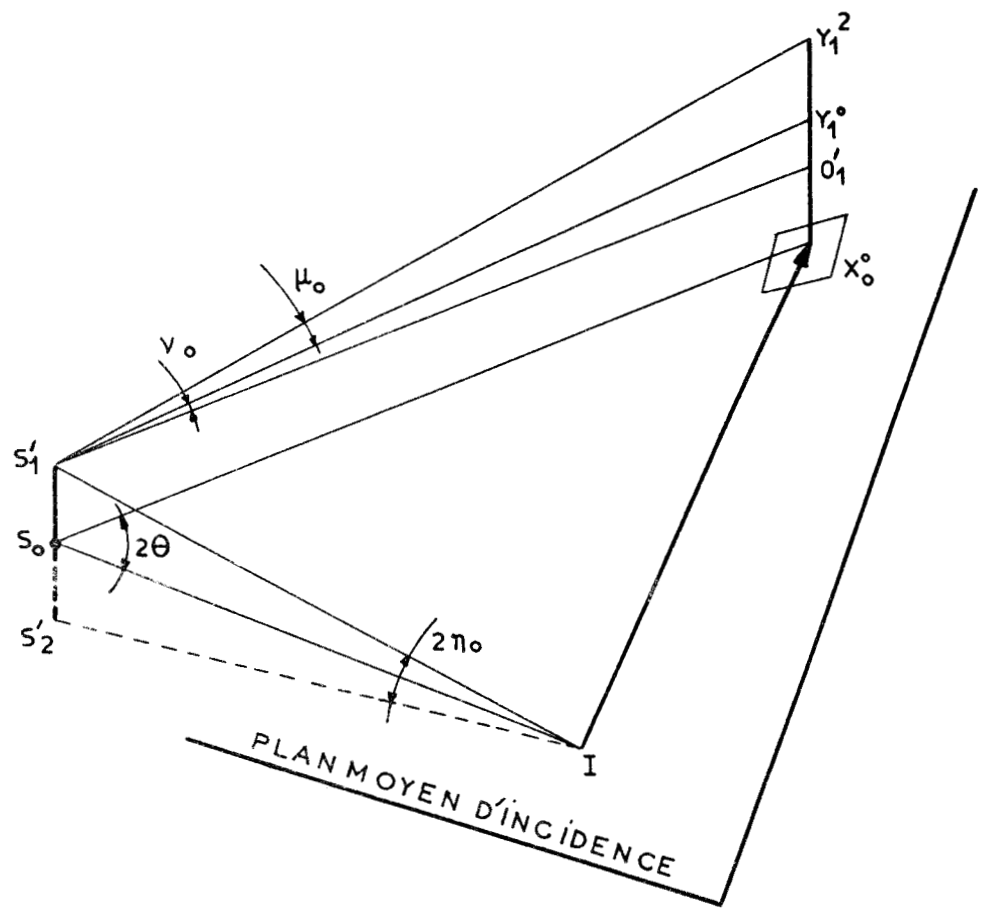


SECTION DU DOMAINE DE DIVERGENCE PAR LE PLAN D'INCIDENCE MOYEN



EVOLUTION DE LA SECTION DROITE DU DOMAINE DE DIVERGENCE EN FONCTION DU VECTEUR DE DIFFUSION

FIGURE: 18.3-



HAUTEUR DU DOMAINE DE DIVERGENCE  
FIGURE: 18-4-

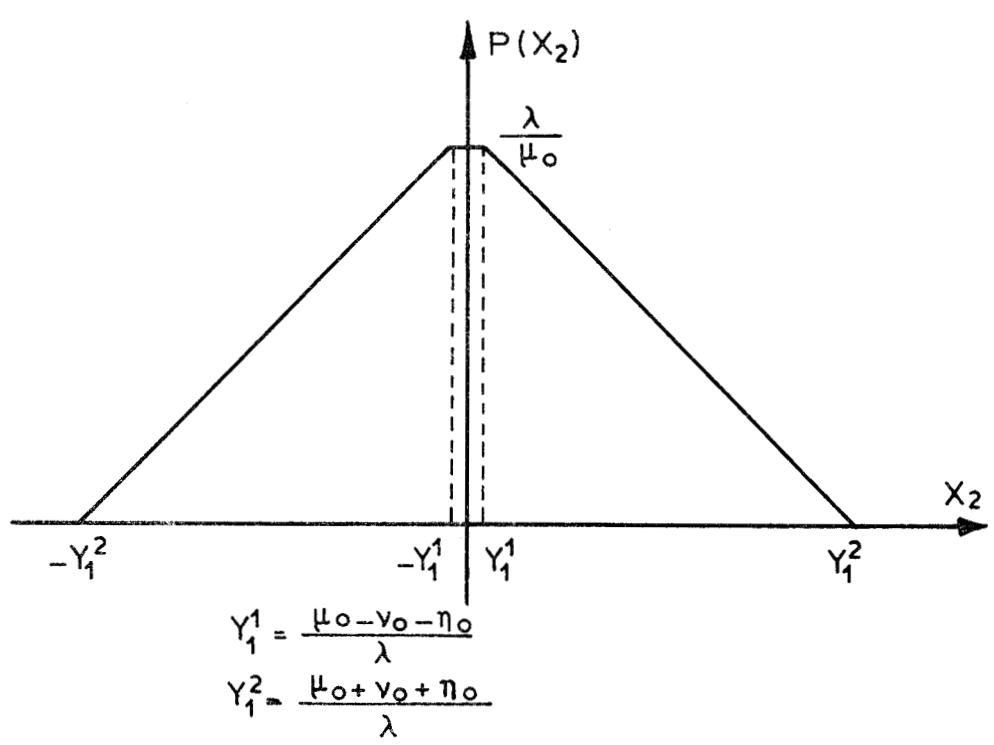


FIGURE: 18-5

$$O_1 O_2 \text{ parallèle à } S_1 S_2 = \frac{2\alpha_0}{\lambda}$$

$$H_1 H_2 = \frac{2\alpha_0}{\lambda} \sin 2\theta$$

$$X_0^1 X_0^2 = \frac{2\alpha_0}{\lambda}$$

$$\text{tg } \Omega = \frac{\alpha_0 \sin 2\theta}{\alpha_0 \cos 2\theta - \gamma_0}$$

la hauteur =  $2 X_0^0 Y_1^2 = \frac{2}{\lambda} (\eta_0 + \nu_0 + \mu_0)$

La surface de la section droite est  $A = \frac{4 \alpha_0 \beta_0}{\lambda^2} \sin 2\theta$

Le volume du domaine est  $V = \frac{8 \alpha_0 \beta_0}{\lambda^3} (\eta_0 + \nu_0 + \mu_0) \sin 2\theta$

Pour passer du pouvoir diffusant global moyen (Pgm) au pouvoir diffusant global vrai (Pgv), on a utilisé la méthode de correction proposée par CURIEN [28], qui malheureusement ne tient pas compte de la divergence verticale. Le Pgv est alors relié aux pouvoirs diffusants par la relation :

$$P_{gv} = P_c + P_1 + P_2 + \dots$$

$P_c$  : pouvoir diffusant incohérent de COMPTON.

b) Pouvoir diffusant COMPTON

L'intensité incohérente diffusée par un atome a se calcule à partir des fonctions d'onde à un électron  $\phi_i$  :

$$I_{inc}^a = I_e R (Z^a - F^a) = I_e R (Z^a - \sum_i |f_{ii}^a|^2 - \sum_{i,j \neq i} |f_{ij}^a|^2)$$

avec  $f_{ij}^a = \int \phi_i^{a*} e^{2\pi i \vec{x} \cdot \vec{r}} \phi_j^a dv$   $\vec{r}$  vecteur de position

$$R = \left( \frac{\nu'}{\nu} \right)^3, \quad \nu \text{ et } \nu' \text{ fréquences des ondes incidente et diffusée}$$

$I_e$  : intensité diffusée par l'électron libre de THOMSON

L'intensité incohérente diffusée pour une molécule est :

$$I_{inc} = \sum_a I_{inc}^a = I_e R \sum_a Z^a \left(1 - \frac{F^a}{Z^a}\right)$$

et le pouvoir diffusant COMPTON pour cette molécule est défini par :

$$P_c = \frac{I_{inc}}{I_e Z} = \frac{R}{Z} \sum_a Z^a \left(1 - \frac{F^a}{Z^a}\right) \quad \text{avec} \quad Z = \sum_a Z^a$$

Une molécule d'urée contient un atome d'oxygène, un de carbone, deux d'azote et quatre d'hydrogène ; soit pour  $P_c$  :

$$P_c = \frac{R}{16} \left[ 4 \left(1 - \frac{F^O}{8}\right) + 3 \left(1 - \frac{F^C}{6}\right) + 7 \left(1 - \frac{F^N}{7}\right) + 2 \left(1 - \frac{F^H}{1}\right) \right]$$

Pour  $F^O$ ,  $F^C$  et  $F^N$  les valeurs ont été tirées de [28], pour  $F^H$  de [29]. Il est à noter que ces valeurs ont été calculées pour des atomes libres et, par conséquent, les valeurs de  $P_c$  ne peuvent que constituer une approximation pour des atomes engagés dans les molécules d'un cristal.

### III - Résultats

Les valeurs de  $P_{gv}$  données dans le tableau XII sont les moyennes de trois séries de mesure tirées de trois lames cristallines différentes ; ces lames avaient leurs plans parallèles à l'un des plans de symétrie du cristal (plan de clivage).

La précision des résultats expérimentaux dépend :

- de la précision de la mesure de  $P_{gv}$ , on peut l'estimer en moyenne à 2 % compte tenu de la mesure de l'épaisseur de la lame et de l'erreur statistique des flux diffusés (Flux diffusés par l'air et par le cristal) ;
- des importances relatives de  $\frac{P_c}{P_{gv}}$  et de  $\frac{P_2}{P_1}$ , ( $P_c$  et  $P_2$  ont été calculés de manière approximative) ;

$$\text{Or} \quad \frac{P_c}{P_{gv}} > 70 \% \quad \text{dès que} \quad h > 1 \quad (\text{à part près des noeuds})$$

$$\text{et} \quad \frac{P_2}{P_1} > 50 \% \quad \text{pour} \quad h > 2$$

d'autre part les valeurs de  $P_1$  étant faibles, la précision de mesure sur  $P_{gv}$  ramène vite une erreur importante sur le  $P_1$  (20 % pour  $h = 1,5$ ).

Il est à noter également que dans la région  $h = 1,5$  à  $1,7$ , la lame se trouve à diverses reprises en position de réflexion sélective ( $\overline{120}$ ,  $011$ ,  $\overline{121}$ ) ce qui a pour effet d'introduire un coefficient d'absorption  $\mu'$  pour le flux incident différent de  $\mu$  pour le flux diffusé.

La seule région favorable se situe aux valeurs de  $h < 1$  ; mais pour ces points à vecteur de diffusion petit, la diffusion par l'air prend vite une part prépondérante dans la mesure du flux diffusé (d'où l'intérêt de faire ces mesures sous atmosphère d'hélium).

La figure 22 permet de comparer le  $P_1$  expérimental ( $P_1 = P_{gv} - P_c - P_s$ ) et le  $P_1$  théorique calculé par la relation (E - 7). Compte tenu de l'erreur expérimentale, on peut dire qu'il existe des écarts importants entre les deux déterminations de  $P_1$  dès que  $h > 1,5$  ; d'autre part, le  $P_1$  expérimental est beaucoup plus faible que le  $P_1$  calculé de part et d'autre des noeuds  $(0, 0, \ell)$  avec  $\ell$  impair.

Pour essayer d'interpréter cet écart, un calcul de  $P_1$  a été effectué en tenant compte du domaine de divergence. Dans la section droite du domaine de divergence, les points les plus éloignés du rayon moyen sont de l'ordre de  $\frac{\beta_0}{\lambda}$  soit environ  $10^{-2} \text{ } \circ^{-1} \left(\frac{4,7}{c} \cdot 10^{-2}\right)$  (le passage du  $P_{gm}$  au  $P_{gv}$  exprime cette correction), quant à la hauteur, des points de l'ordre de :

$\frac{\eta_0 + \nu_0 + \mu_0}{\lambda}$  ( $\approx 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ } \circ^{-1}$  ou  $\frac{16}{c} \cdot 10^{-2}$ ) sont atteints ; étant donné la forte anisotropie du cristal étudié, il est légitime de prendre en considération cette divergence verticale.

Pour cela, on définit une fonction de poids  $p(X_2)$  (Figure 18 - 5) correspondant à la densité de vecteurs de diffusion ayant leur extrémité en  $X_2$  ( $X_2$  axe de coordonnées parallèle à la hauteur du domaine de divergence) et telle que :

$$\int_{-Y_1^2}^{+Y_1^2} p(X_2) dX_2 = 1 \quad \text{avec} \quad Y_1^2 = \frac{\eta_0 + \nu_0 + \mu_0}{2}$$



FIGURE : 19

$$Y = X^2 \left[ F_j e^{2\pi i z h} + F_k e^{-2\pi i z h e i \varphi'} \right]$$

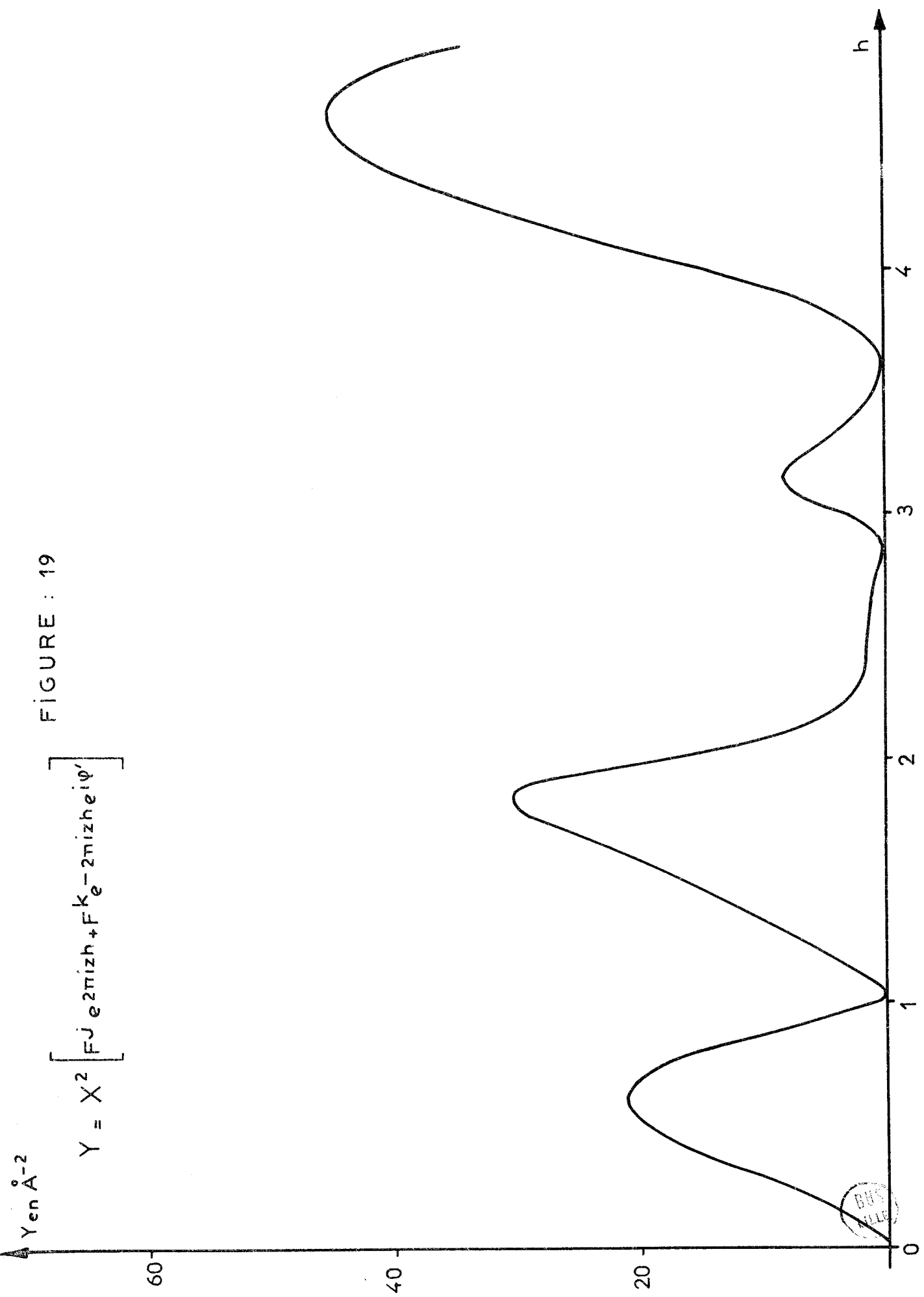
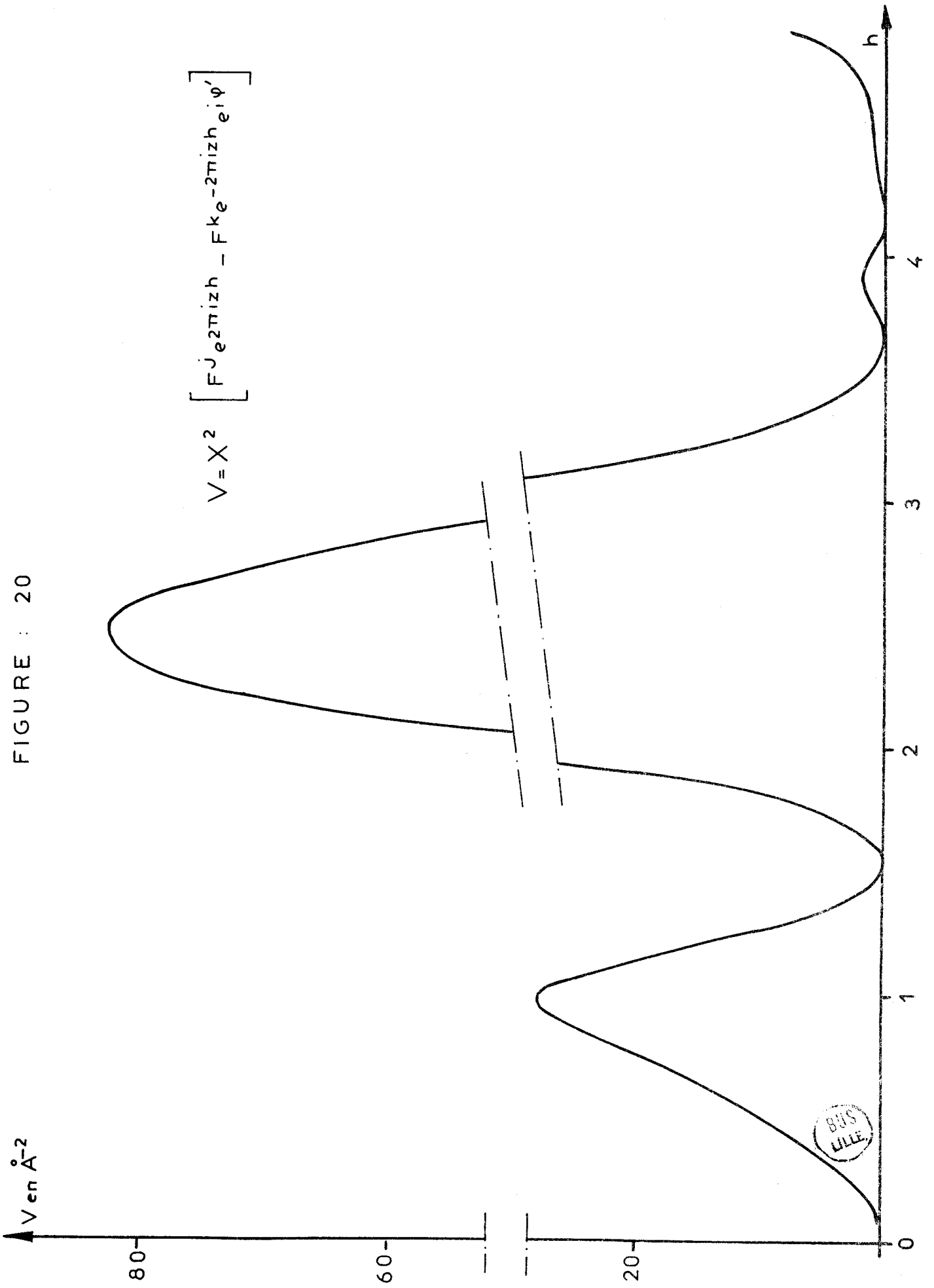


FIGURE : 20



BUS  
LILLE

Tableau XII

h	P <sub>gv</sub>	P <sub>c</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>gv</sub> - P <sub>c</sub> - P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> théorique	P <sub>1</sub> moyen
0,6	0,1390	0,070	0,001	0,068	0,058	
0,7	0,181	0,096	0,003	0,082	0,081	
0,8	0,272	0,129	0,006	0,138	0,135	
0,9	0,367	0,156	0,014	0,197	0,288	
1,1	0,354	0,217	0,014	0,123	0,150	0,155
1,2	0,335	0,255	0,008	0,072	0,061	0,062
1,3	0,335	0,282	0,007	0,046	0,033	0,035
1,4	0,351	0,309	0,006	0,036	0,025	0,028
1,5	0,400	0,337	0,007	0,055	0,027	0,031
1,6	0,450	0,365	0,010	0,075	0,038	0,042
1,7	0,528	0,388	0,016	0,124	0,069	0,072
1,8	0,640	0,414	0,032	0,194	0,164	0,165
1,9	1,053	0,439	0,093	0,521	0,611	0,605
2,1	1,279	0,482	0,152	0,645	0,508	
2,2	0,856	0,503	0,084	0,269	0,225	
2,3	0,768	0,522	0,065	0,181	0,147	
2,4	0,743	0,541	0,059	0,143	0,117	
2,5	0,747	0,556	0,058	0,133	0,108	
2,6	0,753	0,571	0,064	0,118	0,112	
2,7	0,799	0,583	0,083	0,133	0,135	
2,8	0,856	0,598	0,130	0,128	0,193	
2,9	0,957	0,614	0,253			

h	P <sub>gv</sub>	P <sub>c</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>gv</sub> - P <sub>c</sub> - P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> théorique
3,1	0,956	0,635	0,162	0,159	0,231
3,2	0,840	0,645	0,071	0,124	0,081
3,3	0,776	0,653	0,037	0,086	0,023
3,4	0,758	0,660	0,022	0,076	0,010
3,5	0,764	0,666	0,016	0,082	0,003
3,6	0,770	0,677	0,015	0,078	0
3,7	0,780	0,683	0,019	0,078	0,002
3,8	0,807	0,688	0,034	0,085	0,017
3,9	0,952	0,694	0,086	0,172	0,138
4,1	1,391	0,701	0,234	0,456	0,380
4,2	1,037	0,705	0,153	0,179	0,137
4,3	0,954	0,709	0,122	0,123	0,088
4,4	0,921	0,713	0,115	0,093	0,073
4,5	0,941	0,717	0,126	0,098	0,073
4,6	0,972	0,720	0,148	0,104	0,084
4,7	1,028	0,723	0,198	0,107	0,116
4,8	1,187	0,725	0,318	0,141	0,209
4,9	—	0,727	0,734	—	—





P<sub>gv</sub> POUR UN VECTEUR DE DIFFUSION SUIVANT L'AXE  $\bar{4}$

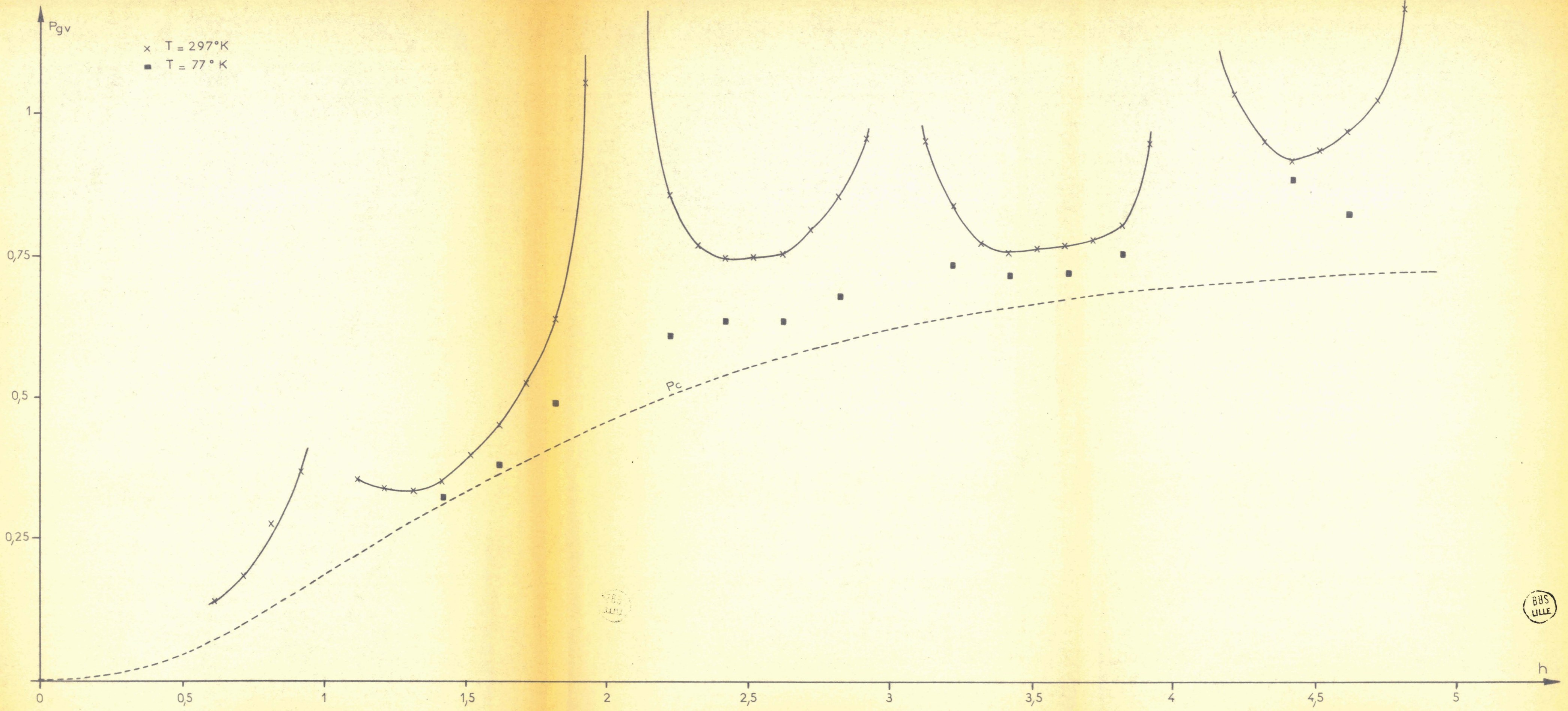
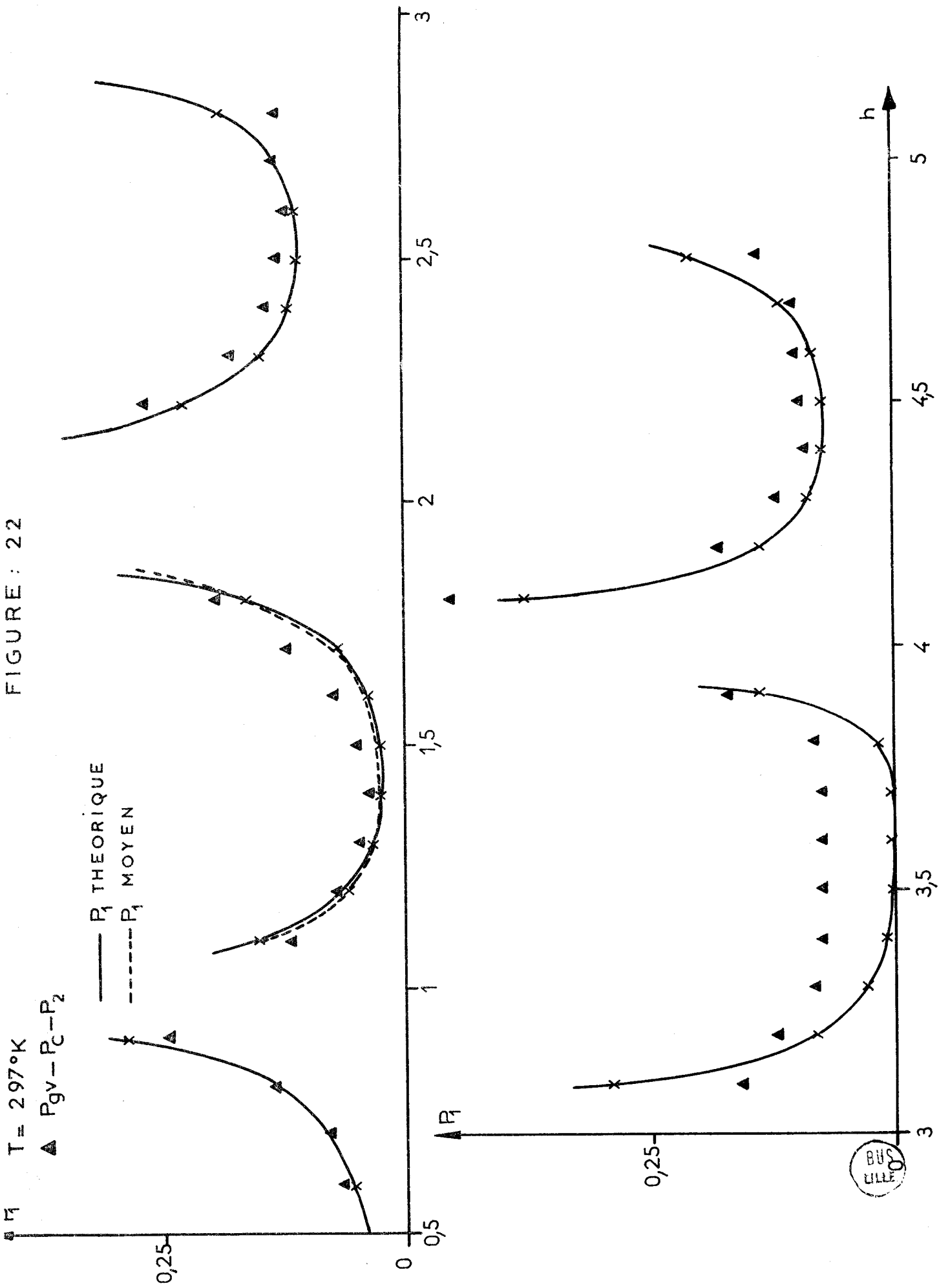


FIGURE: 21

BUS LILLE



FIGURE: 22



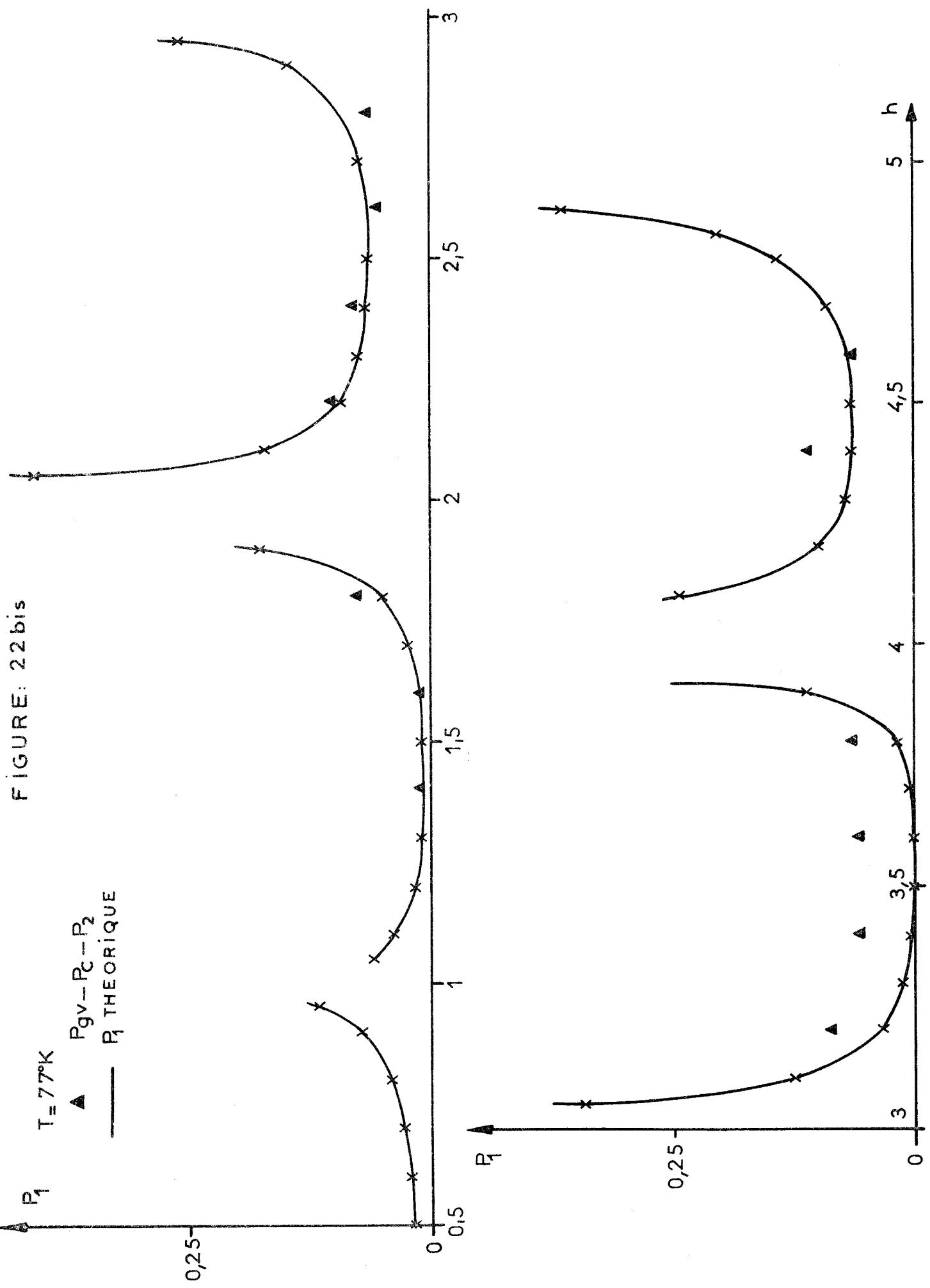


FIGURE: 22 bis

$T = 77^\circ\text{K}$

▲  $P_{gv} - P_c - P_2$

—  $P_1$  THEORIQUE

Le  $P_1$  moyen sera défini par :

$$P_1 \text{ moyen} = \int_{-y_1^2}^{y_1^2} p(x_2) P_1(x_2) dx_2$$

Le calcul a été effectué dans la région  $h = 1$  à  $2$  et les résultats sont notés sur la figure 22 (trait en pointillés). Bien que ces valeurs se rapprochent légèrement du  $P_1$  expérimental, il ne semble pas que ceci explique le désaccord entre les valeurs expérimentale et théorique.

Les pouvoirs diffusants  $P_n$  étant proportionnels à  $X^{2n}$  et grosso-modo à  $T^n$ , il se peut que pour des vecteurs de diffusion importants ( $h > 3$ ), il y ait une erreur importante sur le  $P_2$  ou encore que  $P_3$  ne soit pas négligeable. A cet effet, des mesures à la température de l'azote liquide ( $T = 77^\circ K$ ) ont été entreprises. Le montage utilisé est identique à celui qu'à employer DEVOS [31]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIII et la figure 22 bis permet la comparaison entre  $P_1$  théorique et expérimental.

Ici l'accord semble meilleur pour les vecteurs de diffusion tels que  $h < 3$  ; dans la région  $h = 3$  à  $4$  où  $P_1 = 0$ , les valeurs expérimentales sont plus petites à  $77^\circ K$  qu'à température ambiante (le  $P_1$  est de 0,057 alors qu'à  $297^\circ K$  il était de 0,078).

Tableau XIII

h	Pgv	Pc	P2	Pgv - Pc - P2	P1 théorique
1,4	0,323	0,309	0,001	0,013	0,009
1,6	0,382	0,365	0,001	0,016	0,014
1,8	0,493	0,414	0,003	0,076	0,053
2,2	0,611	0,503	0,009	0,099	0,093
2,4	0,638	0,541	0,008	0,081	0,065
2,6	0,637	0,571	0,009	0,057	0,066
2,8	0,679	0,598	0,015	0,066	0,092
3,2	0,739	0,645	0,007	0,086	0,035
3,4	0,720	0,660	0,002	0,058	0,004
3,6	0,726	0,677	0,002	0,057	0,000
3,8	0,759	0,688	0,006	0,065	0,019
4,4	0,842	0,713	0,020	0,109	0,064
4,5	0,812	0,720	0,025	0,067	0,072



La cause de ces écarts pour  $h = 3$  à  $4$  pourrait être, par exemple :

- du désordre dans le cristal ;
- un couplage entre vibrations internes et vibrations externes ;  
dans ce cas, l'hypothèse des molécules rigides ne serait plus valable.

## CONCLUSION

A partir d'un potentiel d'interaction simplifié comportant les potentiels dus d'une part aux liaisons hydrogène et d'autre part au moment dipolaire de la molécule, nous avons étudié la dynamique d'un cristal d'urée.

Le calcul des fréquences principales donne un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales que nous avons déterminées par diffusion Raman sur des monocristaux ; en effet, les mesures précédentes ont été faites sur des poudres, ce qui conduit à des attributions douteuses.

Ce modèle permet d'interpréter les constantes élastiques diagonales ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ ) ; le désaccord est plus important pour les constantes élastiques non diagonales ( $C_{12}$  et  $C_{13}$ ).

Le tenseur de Debye-Waller a été également calculé et nous obtenons des valeurs proches des déterminations par diffraction X pour  $T_{11}$  et les termes de rotation ; pour  $T_{33}$ , il semblerait que la valeur calculée ( $0,030 \text{ \AA}^2$ ) rende mieux compte des facteurs de structure (0, 0, 2) observés par diffraction ; par contre  $T_{22}$  reste très différent de sa valeur expérimentale. Enfin, nous avons calculé, pour la première fois, les termes de translation - rotation et ceux-ci sont tous deux négatifs.

Nous avons fait des mesures de diffusion des Rayons X pour un vecteur de diffusion suivant l'axe  $\bar{4}$  où il n'intervient que les deux modes de translation acoustique et optique longitudinaux, mais étant donné le faible pouvoir diffusant du premier ordre ( $P_1$ ) et l'écart important entre valeurs théorique et expérimentale, il est malheureusement impossible d'en déduire pour le moment les courbes de dispersion de fréquences correspondantes. Par contre, les mesures à basse température ont donné un accord satisfaisant pour des vecteurs de diffusion tels que  $h < 3$  ( $|\vec{X}| = h/c$ ).

Dans un prochain travail, nous pensons revenir sur ces différents points de désaccord ; pour cela, il faudrait améliorer le modèle en tenant compte :

- que le potentiel dipolaire est à longue portée ;
- que les liaisons hydrogène ne sont pas rectilignes.

Enfin, il serait intéressant de faire des mesures de diffusion pour des vecteurs d'onde petits ( $h = 0,3$  à  $0,9$ ) (où le  $P_2$  et le facteur de Debye-Waller sont négligeables), mais pour cela, il est indispensable de travailler sous atmosphère d'hélium pour éliminer la diffusion par l'air ; de même, on pourrait faire des mesures pour un vecteur d'onde contenu dans un plan de symétrie, ceci : servirait pour contrôler le modèle puisque dans cette direction, il intervient six modes.

Il est certain que la diffusion inélastique des neutrons permettrait un contrôle beaucoup plus direct des fréquences calculées avec le modèle ; mais la fabrication de monocristaux de quelques centimètres cubes nécessaires pour ces mesures pose un problème pour l'instant.

ANNEXE I

COEFFICIENTS DE COUPLAGE

1°) La molécule 0 est prise comme origine

Interaction entre molécules premières voisines

$$\phi^{00'} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & D_1 & 0 & d_1 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & g_1 & 0 & f_1 \\ D_1 & 0 & C_1 & 0 & h_1 & 0 \\ 0 & g_1' & 0 & \alpha_1 & 0 & \delta_1 \\ d_1' & 0 & h_1' & 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & f_1' & 0 & \epsilon_1 & 0 & \gamma_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{01'} = \begin{pmatrix} B_1 & 0 & 0 & 0 & g_1' & -f_1' \\ 0 & A_1 & -D_1 & d_1' & 0 & 0 \\ 0 & -D_1 & C_1 & -h_1' & 0 & 0 \\ 0 & d_1 & -h_1 & \beta_1 & 0 & 0 \\ g_1 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & -\epsilon_1 \\ -f_1 & 0 & 0 & 0 & -\delta_1 & \gamma_1 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{02'} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & -D_1 & 0 & d_1 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & g_1 & 0 & -f_1 \\ -D_1 & 0 & C_1 & 0 & -h_1 & 0 \\ 0 & g_1' & 0 & \alpha_1 & 0 & -\delta_1 \\ d_1' & 0 & -h_1' & 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & -f_1' & 0 & -\epsilon_1 & 0 & \gamma_1 \end{pmatrix} \quad \phi^{03'} = \begin{pmatrix} B_1 & 0 & 0 & 0 & g_1' & f_1' \\ 0 & A_1 & D_1 & d_1' & 0 & 0 \\ 0 & D_1 & C_1 & h_1' & 0 & 0 \\ 0 & d_1 & h_1 & \beta_1 & 0 & 0 \\ g_1 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & \epsilon_1 \\ f_1 & 0 & 0 & 0 & \delta_1 & \gamma_1 \end{pmatrix}$$

Interaction entre molécules secondes voisines

$$\phi^{01} = \begin{pmatrix} A_2 & 0 & 0 & 0 & d_2 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & g_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & g_2' & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ d_2' & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix} \quad \phi^{02} = \begin{pmatrix} A_2 & 0 & 0 & 0 & d_2' & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & g_2' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ d_2 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$$

Interaction entre molécules troisièmes voisines

$$\phi^{04'} = \begin{pmatrix} A_3 & 0 & D_3 & 0 & d_3 & 0 \\ 0 & B_3 & 0 & g_3 & 0 & f_3 \\ D_3 & 0 & C_3 & 0 & h_3 & 0 \\ 0 & g_3' & 0 & \alpha_3 & 0 & \delta_3 \\ d_3' & 0 & h_3' & 0 & \beta_3 & 0 \\ 0 & f_3' & 0 & \epsilon_3 & 0 & \gamma_3 \end{pmatrix} \quad \phi^{05'} = \begin{pmatrix} B_3 & 0 & 0 & 0 & g_3' & -f_3' \\ 0 & A_3 & -D_3 & d_3' & 0 & 0 \\ 0 & -D_3 & C_3 & -h_3' & 0 & 0 \\ 0 & d_3 & -h_3 & \beta_3 & 0 & 0 \\ g_3 & 0 & 0 & 0 & \alpha_3 & -\epsilon_3 \\ -f_3 & 0 & 0 & 0 & -\delta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{06'} = \begin{pmatrix} A_3 & 0 & -D_3 & 0 & d_3 & 0 \\ 0 & B_3 & 0 & g_3 & 0 & -f_3 \\ -D_3 & 0 & C_3 & 0 & -h_3 & 0 \\ 0 & g_3' & 0 & \alpha_3 & 0 & -\delta_3 \\ d_3' & 0 & -h_3' & 0 & \beta_3 & 0 \\ 0 & -f_3' & 0 & -\epsilon_3 & 0 & \gamma_3 \end{pmatrix} \quad \phi^{07'} = \begin{pmatrix} B_3 & 0 & 0 & 0 & g_3' & f_3' \\ 0 & A_3 & D_3 & d_3' & 0 & 0 \\ 0 & D_3 & C_3 & h_3' & 0 & 0 \\ 0 & d_3 & f_3 & \beta_3 & 0 & 0 \\ g_3 & 0 & 0 & 0 & \alpha_3 & \epsilon_3 \\ f_3 & 0 & 0 & 0 & \delta_3 & \gamma_3 \end{pmatrix}$$

2°) La molécule 0' est prise comme origine

Les quantités  $(\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k})$  pour les molécules intervenant dans la dynamique sont :

Molécule	Premières voisines				Secondes voisines		Troisièmes voisines			
	8	4	0	3	8'	4'	10	11	1	9
x <sub>1</sub>	- a/√2	0	a/√2	0	0	0	- a/√2	0	a/√2	0
x <sub>2</sub>	0	a/√2	0	- a/√2	0	0	0	a/√2	0	- a/√2
x <sub>3</sub>	C - 2Z	C - 2Z	C - 2Z	C - 2Z	C	- C	- 2Z	- 2Z	- 2Z	- 2Z

Coefficient de couplage singulier

$$\phi^{0'0'} = \begin{pmatrix} B_0 & 0 & 0 & 0 & g_0 & 0 \\ 0 & A_0 & 0 & d_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_0 & 0 & \beta_0 & 0 & 0 \\ g_0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_0 \end{pmatrix}$$

Interaction entre molécules premières voisines

$$\begin{aligned} \phi_{0'0} &= \phi_{00'} \\ \phi_{0'4} &= \phi_{03'} \\ \phi_{0'8} &= \phi_{02'} \\ \phi_{0'3} &= \phi_{01'} \end{aligned}$$

Interaction entre molécules secondes voisines

$$\phi_{0'8'} = \begin{pmatrix} B_2 & 0 & 0 & 0 & g_2' & 0 \\ 0 & A_2 & 0 & d_2' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_2 & 0 & \beta_2 & 0 & 0 \\ g_2 & 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix} \quad \phi_{0'4'} = \begin{pmatrix} B_2 & 0 & 0 & 0 & g_2 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 & d_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_2' & 0 & \beta_2 & 0 & 0 \\ g_2' & 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$$

Interaction entre molécules troisièmes voisines

$$\begin{aligned} \phi_{0'1} &= \phi_{04'} \\ \phi_{0'9} &= \phi_{05'} \\ \phi_{0'10} &= \phi_{06'} \\ \phi_{0'11} &= \phi_{07'} \end{aligned}$$

ANNEXE IIVALEURS LITTERALES DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE

L'indice I se rapporte à la liaison hydrogène entre premières voisines, l'indice II à la liaison hydrogène entre secondes voisines.

$V'$ ,  $V''$  dérivées première et seconde de l'énergie de liaison hydrogène par rapport à  $R^2$  (R distance N - O)

$$V'_I = 0,5769 \text{ kg s}^{-2} \quad V''_I = 0,3297 \text{ kg \AA}^{-2} \text{ s}^{-2}$$

$$V'_{II} = 0,3127 \text{ kg s}^{-2} \quad V''_{II} = 0,3708 \text{ kg \AA}^{-2} \text{ s}^{-2}$$

$$p' = \frac{p_o^2}{4\pi \epsilon_o} = 2,4519 \cdot 10^{-48} \text{ SI. En posant } p' = 2,4519 \text{ et les va-}$$

leurs précédentes pour les dérivées de V, les coefficients numériques sont tels que les coefficients de couplage sont exprimés dans les unités données dans le texte.

$$A_1 = - 2V'_I - 32,126 V''_I - 0,0970 p'$$

$$B_1 = - 2V'_I - 0,0469 p'$$

$$C_1 = - 2V'_I - 4,301 V''_I + 0,1439 p'$$

$$D_1 = - 11,755 V''_I + 0,6728 p'$$

$$A_2 = - 4V'_{II} - 0,5166 p'$$

$$B_2 = - 4V'_{II} - 10,617 V''_{II} - 0,5166 p'$$

$$C_2 = - 4V'_{II} - 61,073 V''_{II} + 1,0322 p'$$

$$A_3 = - 0,3871 p'$$

$$B_3 = 0,0770 p'$$

$$C_3 = 0,3102 p'$$

$$D_3 = - 0,1048 p'$$

$$\begin{aligned}d_1 &= - 1,288 V_I' - 34,231 V_I'' - 1,0615 p' \\g_1 &= 1,328 V_I' - 0,3274 p' \\f_1 &= 2,304 V_I' \\h_1 &= - 2,304 V_I' - 12,527 V_I'' + 0,1875 p' \\d_1' &= - 2,610 V_I' - 41,924 V_I'' + 1,0615 p' \\g_1' &= 2,610 V_I' + 0,3274 p' \\f_1' &= 0 \\h_1' &= - 15,340 V_I' - 0,1875 p' \\d_2 &= 2,576 V_{II}' - 0,6085 p' \\g_2 &= - 2,576 V_{II}' - 36,172 V_{II}'' + 0,6085 p' \\d_2' &= - 5,220 V_{II}' + 0,6085 p' \\g_2' &= 5,220 V_{II}' + 13,855 V_{II}'' - 0,6085 p' \\d_3 &= - d_3' = 0,6246 p' \\g_3 &= - g_3' = 0,2857 p' \\f_3 &= f_3' = 0 \\h_3 &= - h_3' = - 0,3082 p' \\ \alpha_1 &= - 1,681 V_I' - 1,2190 p' \\ \beta_1 &= - 1,681 V_I' - 44,672 V_I'' + 1,8820 p' \\ \gamma_1 &= \varepsilon_1 = 0 \\ \delta_1 &= - 3,007 V_I' \\ \alpha_2 &= 3,362 V_{II}' + 47,207 V_{II}'' + 0,9558 p' \\ \beta_2 &= 3,362 V_{II}' + 0,9558 p' \\ \gamma_2 &= 0 \\ \alpha_3 &= - 0,7928 p' \\ \beta_3 &= 0,7225 p' \\ \gamma_3 &= \delta_3 = \varepsilon_3 = 0 \\ \Gamma_{\Theta\Theta}^{jj} &= - 3,7917 p' \\ \Gamma_{\Theta\Theta}^{jk} &= 2,4532 p'\end{aligned}$$



ANALYSE PAR LA THEORIE DES GROUPES  
DES VIBRATIONS DE RESEAU

---

La méthode que nous allons exposer permet de réduire la matrice de Fourier par les opérations de symétrie en ne faisant aucune hypothèse quant à la nature du modèle de dynamique; cette méthode permet également de trouver les coordonnées normales.

Elle a pour point de départ un article de STREITWOLF [21] où sont étudiées les propriétés de transformation par les opérations de symétrie des vecteurs propres de la matrice de Fourier pour les cristaux atomiques. CHEN [34] en a fait une étude sur l'étain blanc tétragonal, puis sur les cristaux moléculaires cubiques à une molécule par maille élémentaire [35] (hexaméthylène Tétramine, adamantane, chlorure d'ammonium), WEULERSSE [36] a étudié par cette méthode l'anthracène (monoclinique et à deux molécules par maille). Nous nous proposons de faire ce travail sur l'urée qui possède deux molécules par maille élémentaire et dont le groupe d'espace ( $P\bar{4}_2/m$ ) non symmorphique, compte parmi ses représentations irréductibles des représentations à deux dimensions, de plus l'inversion ne figure pas parmi les opérations de symétrie.

I - Analyse générale par la théorie des groupes

1°) Matrices de transformation des coordonnées normales par les opérations de symétrie

Définissons la matrice  $\gamma'$  dont les éléments sont définis à partir de la matrice de Fourier par

$$(III-1a) \quad \gamma'_{\alpha\beta}{}^{jk} = \gamma_{\alpha\beta}{}^{jk} e^{-2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{j} - \vec{k})}$$

et dont la relation entre vecteurs propres est

$$(III-1b) \quad \xi_{\alpha}^j(\vec{S}, r) = \zeta_{\alpha}^j(\vec{S}, r) e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{j}} \quad (\xi \text{ vecteurs propres de } \gamma', \zeta \text{ v. propres de } \gamma)$$

STREITWOLF [21] a montré que pour une opération de symétrie du groupe spatial du cristal notée  $\{ R \mid \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \}$  où  $R$  représente une rotation propre ou impropre,  $\vec{t}(n)$  une translation du réseau et  $\vec{v}(R)$  une translation non primitive caractéristique de l'opération de symétrie  $R$ , les vecteurs propres de la matrice  $\gamma'$  vérifient la relation :

$$(III-2) \quad \xi_{\mu}^{F(R,f)}(\vec{R}\vec{S}, r) = \sum_{\nu} \epsilon(R,f) R_{\mu\nu} \xi_{\nu}^f(\vec{S}, r) e^{-i2\pi\vec{S} \cdot [\{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\}^{-1} \vec{J} - \vec{J}]} \\ \text{avec } \begin{cases} j=f & \text{si } f \leq g \\ j=t-g & \text{si } g < f \leq 2g \end{cases} \quad \begin{cases} J = F & \text{si } F \leq g \\ J = F - g & \text{si } g < F < 2g \end{cases} \quad g \text{ nombre de molécules par maille}$$

L'opération R permet de passer de la molécule (m, j) à la molécule [M, J(R, f)] par

$$(III-3) \quad \vec{M} + \vec{J}(R, f) = \{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \} (\vec{m} + \vec{j})$$

$$\epsilon(R, f) = 1 \text{ si } \xi_{\nu}^f \text{ est un vecteur propre de translation } (f \leq g) \\ = \det(R) \text{ si } \xi_{\mu}^f \text{ est un vecteur propre de libration } (g < f \leq 2g)$$

Définissons le groupe du vecteur d'onde G ( $\vec{S}$ ) des vecteurs  $\vec{S}$  contenus dans la première zone de Brillouin, contenant les opérations  $\{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\}$  et telles que

$$R\vec{S} = \vec{S} + \vec{T} \quad (\vec{T} : \text{vecteur du réseau réciproque})$$

On a alors :

$$(III-4) \quad \xi_{\mu}^{F(R,f)}(\vec{R}\vec{S}, r) = \xi_{\mu}^{F(R,f)}(\vec{R}\vec{S} - \vec{B}, r) = \xi_{\mu}^{F(R,f)}(\vec{S}, r)$$

et en tenant compte que :

$$\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \}^{-1} \vec{J} = R^{-1} \vec{J} - R^{-1} [\vec{v}(R) + \vec{t}(n)]$$

et que R est orthogonal, en passant aux vecteurs propres de la matrice de Fourier, la relation (III-2) devient :

$$(III-5) \quad \zeta_{\mu}^{F(R,f)}(\vec{S}, r) = \sum_{\nu} \epsilon(R, f) R_{\mu\nu} \zeta_{\nu}^f(\vec{S}, r) e^{i2\pi\vec{S} \cdot [\vec{v}(R) + \vec{t}(n)]} e^{i2\pi\vec{T} \cdot [\vec{v}(R) + \vec{t}(n)] - \vec{J}}$$

Pour chaque opération  $\{R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n)\} \in G(\vec{S})$ , on peut faire correspondre une matrice  $\mathcal{Y}(R, \vec{S})$  permettant de passer de  $\zeta_{\nu}^f(\vec{S}, r)$  à  $\zeta_{\mu}^{F(R,j)}(\vec{S}, r)$  et dont les éléments sont :

$$(III-6) \quad \mathcal{Y}_{\mu\nu}^{F(R,f)}, F^i(R, \vec{S}) = \epsilon(R, f) \delta_{\mu\nu}^{F^i(R,f)} e^{i2\pi\vec{S} \cdot [\vec{v}(R) + \vec{t}(n)]} e^{i2\pi\vec{T} \cdot [\vec{v}(R) + \vec{t}(n)] - \vec{J}}$$

## 2°) Diagonalisation en blocs de la matrice de Fourier

Soit les opérateurs de projection  $P_{\lambda\mu}^{\Gamma_i}(\vec{S})$  définis à partir des éléments de matrices irréductibles  $D_{\lambda\mu}^{\Gamma_i}(R, \vec{S})$  de  $\mathcal{Y}(R, \vec{S})$  par

$$(III-7) \quad P_{\lambda\mu}^{\Gamma_i}(\vec{S}) = \sum_R D_{\lambda\mu}^{\Gamma_i}(R, \vec{S}) \mathcal{Y}(R, \vec{S})$$

où la sommation se fait sur tous les éléments R de  $G(\vec{S})$ ,  $\Gamma_i$  étant l'une des représentations irréductibles de  $G(\vec{S})$  ; ces projecteurs  $P_{\lambda\mu}^{\Gamma_i}(\vec{S})$  permettent de définir à partir d'un vecteur quelconque, le sous espace invariant  $\zeta_{\lambda}^{\Gamma_i}(\vec{S})$  pour  $\Gamma_i$  par :

(III-8)  $P_{\lambda\mu}^{\Gamma_i} \vec{\zeta} = \vec{\zeta}_{\lambda}(\Gamma_i, \vec{S})$  ( $n_i$  étant la dimension de  $\Gamma_i$  ;  $\lambda$  varie de 1 à  $n_i$ ) et il y a autant de vecteurs  $\vec{\zeta}_{\lambda}(\Gamma_i, \vec{S})$  (que l'on prend orthogonaux entre eux) que la représentation  $\Gamma_i$  est représentée.

Si l'on passe de  $f$  et  $h$  à  $F$  et  $H$  par (III-3), la matrice de Fourier se transforme pour une opération  $\{ R | \vec{v}(R) + \vec{t}(n) \}$  par :

$$(III-9) \quad \gamma_{\mu\nu}^{FH}(\vec{R}\vec{S}) = \epsilon(R, f) \epsilon(R, h) \sum_{\alpha\beta} R_{\mu\alpha} \gamma_{\alpha\beta}^{fh}(\vec{S}) \tilde{R}_{\beta\nu}$$

$$(III-9a) \quad \text{soit } \gamma(\vec{R}\vec{S}) = \mathcal{R}(R) \gamma(\vec{S}) \tilde{\mathcal{R}}(R), \text{ avec } \mathcal{R}_{\mu\nu}^{F(R,f)F'} = \epsilon(R, f) \delta_{F(R,f), F'} R_{\mu\nu}$$

et si  $R \in G(\vec{S})$

$$\gamma_{\mu\nu}^{FH}(\vec{R}\vec{S}) = \gamma_{\mu\nu}^{FH}(\vec{R}\vec{S} - \vec{T}) = \gamma_{\mu\nu}^{FH}(\vec{S})$$

et en introduisant le facteur de phase de (III-6) et son conjugué dans (III-9), on obtient :

$$(III-10) \quad \gamma(\vec{S}) = \mathcal{Y}(R, \vec{S}) \gamma(\vec{S}) \mathcal{Y}^+(R, \vec{S})$$

Soit la matrice  $U(\vec{S})$  de dimensions  $6g \times 6g$  formée des vecteurs colonnes  $\vec{\zeta}_{\lambda}(\Gamma_i, \vec{S})$

$$U(\vec{S}) = [ e_1(\Gamma_1, \vec{S}), e_2(\Gamma_1, \vec{S}) \dots e_j(\Gamma_i, \vec{S}) \dots ]$$

La matrice de Fourier se diagonalise en blocs (dont la dimension de chaque bloc est égale au nombre de fois que la représentation correspondante est présente) par

$$(III-11) \quad U^+(\vec{S}) \gamma(\vec{S}) U(\vec{S}) = \mathcal{D}(\vec{S})$$

### 3°) Dégénérescence due au renversement du temps

Le renversement du temps revient à changer  $\vec{S}$  en  $-\vec{S}$  ; dans ces conditions, la matrice de Fourier vérifie

$$\gamma(-\vec{S}) = \gamma^*(\vec{S})$$

$$\begin{aligned} \text{ses vecteurs propres } \vec{\zeta}(-\vec{S}) &= \vec{\zeta}^*(\vec{S}) \\ \text{et ses valeurs propres } \omega^2(-\vec{S}) &= \omega^2(\vec{S}) \end{aligned}$$

Si pour un vecteur d'onde  $\vec{S}$ , il existe une opération  $\{ R_1 | \vec{v}(R_1) + \vec{t}(n) \}$  qui n'appartient pas à  $G(\vec{S})$  et un vecteur du réseau réciproque  $T_1$  tel que l'on ait  $R_1 \vec{S} = -\vec{S} + T_1$ , la relation (III-9a) devient :

$$(III-12) \quad \gamma(R_1 \vec{S}) = \gamma(R_1 \vec{S} - \vec{T}_1) = \gamma(-\vec{S}) = \gamma^*(\vec{S}) = \mathcal{R}(R_1) \gamma(\vec{S}) \mathcal{R}(R_1)$$

Cette relation permet de réduire la matrice de Fourier et peut entraîner des dégénérescences pour des modes de représentations irréductibles différentes, comme il sera montré par la suite.

## II - Application au cas du cristal moléculaire de l'urée.

L'urée cristallise dans le système quadratique  $P\bar{4}2_1$  m isomorphe à  $D_{2d}$ , les huit opérations de ce groupe spatial sont :

$$\{ E | 0 \}, \{ C_{2\vec{c}} | 0 \}, \{ S_4 | 0 \}, \{ S_4^3 | 0 \}, \\ \{ m_{\vec{a}+\vec{b}} | \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2} \}, \{ m_{\vec{a}-\vec{b}} | \frac{\vec{a}-\vec{b}}{2} \}, \{ C_{2\vec{a}} | \frac{\vec{a}}{2} \}, \{ C_{2\vec{b}} | \frac{\vec{b}}{2} \}$$

La maille élémentaire contient deux molécules dont les centres de gravité sont :

$$j : \frac{\vec{a}}{2} + z \vec{c} \\ k : \frac{\vec{b}}{2} - z \vec{c}$$

(on a fait une translation des axes par rapport au chapitre A, de telle manière que l'axe  $\bar{4}$  se trouve à l'origine).

La figure III-1 et le tableau III-1 donnent les points de la zone de Brillouin où le groupe du vecteur d'onde  $G(\vec{S})$  ne se réduit pas à l'identité ; on donne également pour chaque point le groupe ponctuel  $G_0$  auquel  $G(\vec{S})$  est isomorphe.

Les matrices de symétrie  $\mathcal{Y}(R, \vec{S})$  sont écrites dans un système où les axes sont les axes principaux d'inertie et dans l'ordre :

$$\begin{pmatrix} \vec{u}^j \\ \vec{u}^k \\ \vec{\theta}^j \\ \vec{\theta}^k \end{pmatrix}$$

Les matrices sont dans le cas général :

$$\mathcal{Y}(E | \vec{S}) = \begin{pmatrix} E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E \end{pmatrix}, \text{ puisque } \vec{T} = 0 \text{ quelque soit } \vec{S}$$

$$\mathcal{Y}(c_{2\vec{c}}, \vec{S}) = \begin{pmatrix} c_{2\vec{c}} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2} + z\vec{c})} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_{2\vec{c}} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2} - z\vec{c})} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{2\vec{c}} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2} + z\vec{c})} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{2\vec{c}} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2} - z\vec{c})} \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{Y}(s_4, \vec{S}) = \begin{pmatrix} 0 & s_4 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2} - z\vec{c})} & 0 & 0 \\ s_4 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2} + z\vec{c})} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -s_4 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2} - z\vec{c})} \\ 0 & 0 & -s_4 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2} + z\vec{c})} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{Y}(s_4^3, \vec{S}) = \begin{pmatrix} 0 & s_4^3 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2} - z\vec{c})} & 0 & 0 \\ s_4^3 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2} + z\vec{c})} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -s_4^3 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2} - z\vec{c})} \\ 0 & 0 & -s_4^3 e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2} + z\vec{c})} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{Y}(m_{\vec{a}+\vec{b}}, \vec{S}) = \begin{pmatrix} i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b}) & e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 \\ 0 & m e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -m e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -m e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{Y}(m_{\vec{a}-\vec{b}}, \vec{S}) = \begin{pmatrix} i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b}) & e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 \\ 0 & m' e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -m' e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -m' e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{Y}(c_{2\vec{a}}, \vec{S}) = \begin{pmatrix} 0 & c_{2\vec{a}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 \\ c_{2\vec{a}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{2\vec{a}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} \\ 0 & 0 & c_{2\vec{a}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 \end{pmatrix}$$

TABLEAU III-1

Groupe du vecteur d'onde  $G(\vec{S})$  pour les points de haute symétrie de la zone de Brillouin

point	coordonnées (a)	$G_o$	$G(\vec{S})$
O	(0, 0, 0)	$D_{2d}$	} (E 0), ( $C_{2c}$  0), ( $S_4$  0), ( $S_4^3$  0), ( $m_{a+b}^{\vec{a}+\vec{b}}$   $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ ), ( $m_{a-b}^{\vec{a}+\vec{b}}$   $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ ), ( $C_{2a}^{\vec{a}+\vec{b}}$   $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ ), ( $C_{2b}^{\vec{a}+\vec{b}}$   $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ ),
A	(0, 0, $\frac{1}{2}$ )	$D_{2d}$	
B	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )	$D_{2d}$	
D	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0)	$D_{2d}$	
C	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )	$D_2$	} (E 0), ( $C_{2c}^{\vec{a}+\vec{b}}$   0)
E	(0, $\frac{1}{2}$ , 0)	$D_2$	
$\alpha$	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{\xi}{2}$ ) <sup>(b)</sup>	$C_{2v}$	} (E 0), ( $C_{2c}^{\vec{a}+\vec{b}}$   0)
$\gamma$	(0, 0, $\frac{\xi}{2}$ )	$C_{2v}$	
$\delta$	(0, $\frac{\xi}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )	$C_2$	} ( $m_{a+b}^{\vec{a}+\vec{b}}$   $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ ), ( $m_{a-b}^{\vec{a}+\vec{b}}$   $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ )
$\epsilon$	(0, $\frac{\xi}{2}$ , 0)	$C_2$	
$\beta$	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{\xi}{2}$ )	$C_2$	} (E 0), ( $C_{2b}^{\vec{a}+\vec{b}}$   $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ )
$\phi$	( $\frac{\xi}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0)	$C_2$	
$\tau$	( $\frac{\xi}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )	$C_2$	
$\sigma$	( $\frac{\xi}{2}$ , $\frac{\xi}{2}$ , $\frac{\xi}{2}$ )	m	

(a) : on donne les coordonnées réduites par rapport aux axes du réseau réciproque  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{C}$  ;

(b) Les variables  $\xi$  et  $\zeta$  varient de - 1 à + 1.

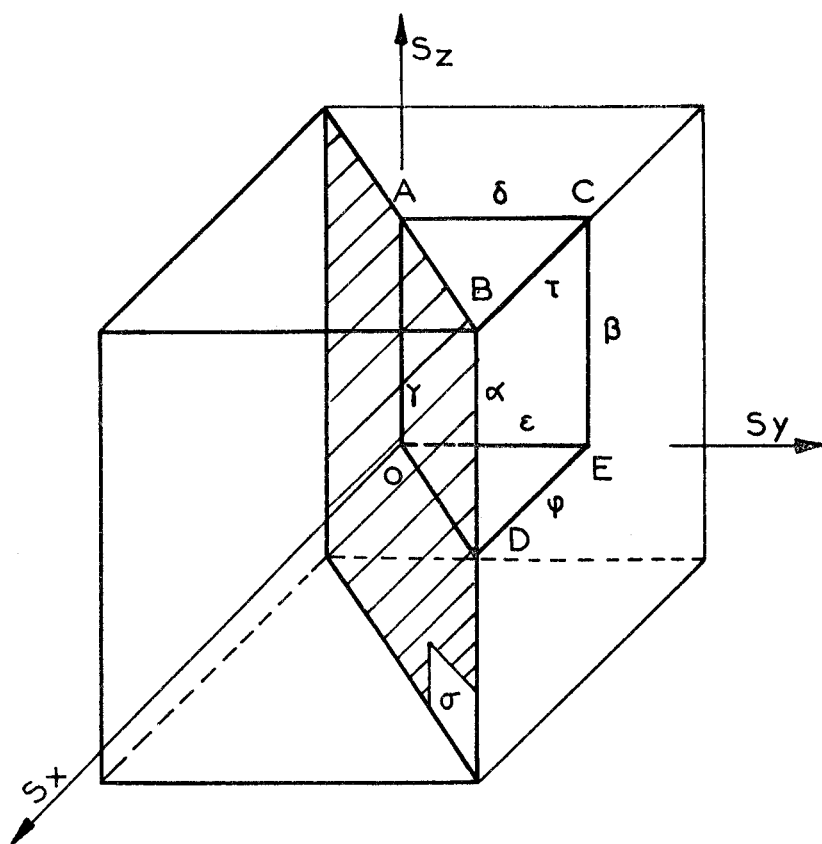


FIGURE: III 1  
PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN POUR L'URÉE AVEC  
LES POINTS DE HAUTE SYMETRIE

$$\mathcal{L}(C_{2\vec{b}}, \vec{S}) = \begin{pmatrix} 0 & C_{2\vec{b}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 \\ C_{2\vec{b}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2\vec{b}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{i\pi\vec{T}(\frac{\vec{a}}{2}+z\vec{c})} \\ 0 & 0 & C_{2\vec{b}} e^{i\pi\vec{S}(\vec{a}+\vec{b})} e^{-i2\pi\vec{T}(\frac{\vec{b}}{2}+z\vec{c})} & 0 \end{pmatrix}$$

où  $E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ,  $C_{2\vec{c}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ,  $S_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ ,  $S_4^3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ ,

$m = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ,  $m' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ,  $C_{2\vec{a}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ ,  $C_{2\vec{b}} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ ,

1°) Plan de symétrie  $\sigma$   $\vec{S} = (\frac{\xi}{2}, \frac{\xi}{2}, \frac{\zeta}{2})$ ,  $\vec{T} = 0$  pour les deux éléments du groupe qui comprend deux représentations irréductibles de dimensions 1. Leurs éléments de matrices irréductibles sont donnés dans le tableau III-2 (avec  $\omega = e^{i2\pi\xi}$ ).

On a  $\sigma = 6\sigma_1 \oplus 6\sigma_2$

Tableau III-2

Eléments de matrices irréductibles de G(S) en  $\sigma$

	E	$m_{\vec{a}-\vec{b}}$
$\sigma_1$	1	$\omega$
$\sigma_2$	1	$-\omega$
$\chi(\sigma)$	12	0



Les six vecteurs de la représentation  $\sigma_1$  peuvent être choisis ainsi :

$$\zeta^{(i)}(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

et le bloc correspondant de la matrice de Fourier est :

$$\mathcal{D}(\sigma_1) = \begin{pmatrix} \gamma_{22} & \gamma_{23} & \gamma_{25} & \gamma_{26} & \gamma_{27} & \gamma_{2,10} \\ \gamma_{23}^* & \gamma_{33} & \gamma_{35} & \gamma_{36} & \gamma_{37} & \gamma_{3,10} \\ \gamma_{25}^* & \gamma_{35}^* & \gamma_{55} & \gamma_{56} & \gamma_{57} & \gamma_{5,10} \\ \gamma_{26}^* & \gamma_{36}^* & \gamma_{56}^* & \gamma_{66} & \gamma_{77} & \gamma_{6,10} \\ \gamma_{27}^* & \gamma_{37}^* & \gamma_{57}^* & \gamma_{67}^* & \gamma_{77} & \gamma_{7,10} \\ \gamma_{2,10}^* & \gamma_{3,10}^* & \gamma_{5,10}^* & \gamma_{6,10}^* & \gamma_{7,10}^* & \gamma_{10,10} \end{pmatrix}$$

pour la représentation  $\sigma_2$ , les six vecteurs sont :

$$\zeta^{(i)}(\sigma_2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

et le bloc correspondant dans la matrice de Fourier est :

$$D_{(\sigma_2)} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{14} & \gamma_{18} & \gamma_{19} & \gamma_{1,11} & \gamma_{1,12} \\ \gamma_{14}^* & \gamma_{44} & \gamma_{48} & \gamma_{49} & \gamma_{4,11} & \gamma_{4,12} \\ \gamma_{18}^* & \gamma_{48}^* & \gamma_{88} & \gamma_{89} & \gamma_{8,11} & \gamma_{8,12} \\ \gamma_{1,9}^* & \gamma_{4,9}^* & \gamma_{89}^* & \gamma_{99} & \gamma_{9,11} & \gamma_{9,12} \\ \gamma_{1,11}^* & \gamma_{4,11}^* & \gamma_{8,11}^* & \gamma_{9,11}^* & \gamma_{11,11} & \gamma_{11,12} \\ \gamma_{1,12} & \gamma_{4,12} & \gamma_{8,12}^* & \gamma_{9,12}^* & \gamma_{11,12}^* & 12,12 \end{pmatrix}$$

Si  $\vec{S}$  est perpendiculaire à l'axe  $\bar{4}$ ,  $\vec{S} = (\frac{\xi}{2}, \frac{\xi}{2}, 0)$ , alors  $C_{2\vec{c}} \vec{S} = -\vec{S}$  et par application de (III-12) :

$$\gamma^*(\vec{S}) = R_1(C_{2\vec{c}}) \gamma(\vec{S}) R_1^v(C_{2\vec{c}})$$

même chose si  $\vec{S}$  est en limite de zone :  $\vec{S} = (\frac{\xi}{2}, \frac{\xi}{2}, \frac{1}{2})$  où

$C_{2\vec{c}} \vec{S} - \vec{c} = -\vec{S}$  ; dans les deux cas, cette relation a pour effet de rendre tous les termes de la matrice de Fourier soit réels, soit imaginaires purs.

On donne dans les tableaux III-3 et III-4 les blocs  $(\sigma_1)$  et  $(\sigma_2)$  en fonction des coefficients de couplage pour un vecteur d'onde dans  $\sigma$  et à la cote 0.

2°) Axe  $\bar{4}$   $\boxed{\gamma} \vec{S} = (0, 0, \frac{\xi}{2})$  et  $\vec{T} = 0$  pour les quatre opérations de  $G(\vec{S})$  qui est isomorphe à  $C_{2\vec{v}}$ . Les éléments de matrices irréductibles sont donnés dans le tableau III-5

Tableau III-5

Eléments de matrices irréductibles de

	E	$C_{2\vec{c}}$	$m_{a+b}^{\vec{a}}$	$m_{a-b}^{\vec{a}}$
$\gamma_1$	1	1	1	1
$\gamma_2$	1	1	-1	-1
$\gamma_3$	1	-1	1	-1
$\gamma_4$	1	-1	-1	1
$\chi(\gamma)$	12	-4	0	0

$$\gamma = 2\gamma_1 \oplus 2\gamma_2 \oplus 4\gamma_3 \oplus 4\gamma_4$$

De plus, on a :  $C_{2\vec{a}} \vec{S} = -\vec{S}$  et cette condition entraîne une dégénérescence entre les modes de  $\gamma_3$  et  $\gamma_4$ . Les vecteurs de base et les valeurs propres des différentes représentations vérifient :

Bloc de la matrice de Fourier relatif à la représentation  $\sigma_1$

$-\frac{2}{\mu}(A_1+A_3+B_1+B_3)$	$-\frac{2i}{\mu}(D_1+D_3)\sin.u_2$	$\frac{2}{\mu}[(A_1+A_3)\cos.u_2+B_1+B_3]$	0	$-\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}}(\rho_1'+\rho_3'+d_1+d_3)$
$\frac{2i}{\mu}(D_1+D_3)\sin u_2$	$-\frac{4}{\mu}(C_1+C_3)$	0	$\frac{4}{\mu}(C_1+C_3)\cos^2\frac{u_2}{2}$	0
$\frac{2}{\mu}[(A_1+A_3)\cos u_2+B_1+B_3]$	0	$-\frac{2}{\mu}(A_1+A_3+B_1+B_3)$	$\frac{2i}{\mu}(D_1+D_3)\sin.u_2$	$\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}}[\rho_1'+\rho_3'+(d_1+d_3)\cos.u_2]$
0	$\frac{4}{\mu}(C_1+C_3)\cos\frac{2u_2}{2}$	$-\frac{2i}{\mu}(D_1+D_3)\sin.u_2$	$-\frac{4}{\mu}(C_1+C_3)$	$-\frac{2i}{\sqrt{\mu I_1}}(h_1+h_3)\sin.u_2$
$-\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}}(\rho_1'+\rho_3'+d_1+d_3)$	0	$\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}}[\rho_1'+\rho_3'+(d_1+d_3)\cos.u_2]$	$\frac{2i}{\sqrt{\mu I_1}}(h_1+h_3)\sin.u_2$	$\frac{\alpha_0+2\alpha_2+\Gamma_{00}}{I_1}$
$\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}}[\rho_1+\rho_3+(d_1+d_3)\cos.u_2]$	$-\frac{2i}{\sqrt{\mu I_2}}(h_1+h_3)\sin.u_2$	$-\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}}(\rho_1+\rho_3+d_1+d_3)$	0	$\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}}[\alpha_1+\alpha_3+(R_1+R_3)\cos u_2 + \frac{\Gamma_{00}}{2}]^{jk}$

avec  $2u_2 = 2\pi \vec{S}(\vec{a}+\vec{b})$  ;  $u_2 \in [0, \pi]$

$$\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}}[\rho_1+\rho_3+(d_1+d_3)\cos.u_2]$$

$$\frac{2i}{\sqrt{\mu I_2}}(h_1+h_3)\sin.u_2$$

$$-\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}}(\rho_1+\rho_3+d_1+d_3)$$

$$0$$

$$\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}}[\alpha_1+\alpha_3+(R_1+R_3)\cos_2 + \frac{\Gamma_{00}}{2}]^{jk}$$

$$\frac{R_0+2R_2+\Gamma_{00}}{I_2}^{jj}$$



Tableau III 4

Bloc de la matrice de Fourier relatif à la représentation  $\sigma_2$

$\frac{2}{\mu} [A_1 + A_3 + B_1 + B_3]$	$-\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}} (d_1' + d_3' + g_1 + g_3)$	0	$\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}} [d_1 + d_3 + (g_1' + g_3') \cos u_2]$	0
$\frac{2}{\mu} [A_1 + A_3 + (B_1 + B_3) \cos u_2]$	$-\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}} (d_1' + d_3' + g_1 + g_3)$	0	$\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}} [d_1 + d_3 + (g_1' + g_3') \cos u_2]$	0
$\frac{2}{\mu} [A_1 + A_3 + (B_1 + B_3) \cos u_2]$	$-\frac{2}{\mu} (A_1 + A_3 + B_1 + B_3)$	$-\frac{2i}{\sqrt{\mu I_3}} f_1 \sin u_2$	$-\frac{4}{\sqrt{\mu I_1}} (d_1 + d_3 + g_1' + g_3')$	0
$\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}} (d_1' + d_3' + g_1 + g_3)$	$\frac{2}{\sqrt{\mu I_2}} [d_1' + d_3' + (g_1 + g_3) \cos u_2]$	0	$\frac{2}{\sqrt{I_1, I_2}} [(\alpha_1 + \alpha_3) \cos u_2 + \beta_1 + \beta_3 + \frac{\theta \theta}{2}]$	$\frac{r^{j k}}{2}$
0	$+\frac{2i}{\sqrt{\mu I_3}} f_1 \sin u_2$	0	$-\frac{2i}{\sqrt{I_1, I_3}} \partial_1 \sin u_2$	0
$\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}} [d_1 + d_3 + (g_1' + g_3') \cos u_2]$	$-\frac{4}{\sqrt{\mu I_1}} (d_1 + d_3 + g_1' + g_3')$	$\frac{2i}{\sqrt{I_1, I_3}} \partial_1 \sin u_2$	$\frac{\alpha_0 + 2\alpha_2 + r^{j j}}{2 I_1}$	0
0	0	0	0	$\frac{y_0}{I_3}$



Bloc de la matrice de Fourier relatif à  $\gamma_3$ .

$$[B_1 + A_3 + B_3 + 2A_2 \sin^2 \frac{u_3}{2}] - \frac{1}{\sqrt{\mu I_2}} [2(d_1' + g_1 + d_3' + g_3) + d_2 + d_2' - d_2 - d_2' e^{-iu_3} - d_2' e^{iu_3}]$$

$$[B_1 + A_3 + B_3 + 2A_2 \sin^2 \frac{u_3}{2}] - \frac{2}{\sqrt{\mu I_2}} [(g_1 + d_1') e^{i(1-2z)u_3} + (g_3 + d_3') e^{-2izu_3}]$$

$$[2(d_1' + g_1 + d_3' + g_3) + d_2 + d_2' - d_2 - d_2' e^{-iu_3} - d_2' e^{iu_3}] - \frac{2}{\sqrt{\mu I_2}} [(g_1 + d_1') e^{-i(1-2z)u_3} + (g_3 + d_3') e^{2izu_3}] - \frac{1}{I_2} (\beta_0 + 2\beta_2 \cos u_3 + \Gamma_{\theta\theta}^{JJ})$$

$$[(d_1 + g_1') e^{i(1-2z)u_3} + (d_3 + g_3') e^{-2izu_3}] - \frac{1}{\sqrt{\mu I_1}} [2(d_1 + g_1' + d_3 + g_3') + g_2 + g_2' - g_2 - g_2' e^{-iu_3} - g_2' e^{iu_3}] - \frac{2}{\sqrt{I_1 I_2}} [(\alpha_1 + \beta_1) e^{i(1-2z)u_3} + (\alpha_3 + \beta_3) e^{-2izu_3} + \frac{\Gamma_{\theta\theta}^{JK} - 2izu_3}{2} e^{-2izu_3}]$$

$$u_3 = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{c}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\mu I_1}} [(d_1 + g_1') e^{-i(1-2z)u_3} + (d_3 + g_3') e^{2izu_3}]$$

$$- \frac{1}{\sqrt{\mu I_1}} [2(d_1 + g_1' + d_3 + g_3') + g_2 + g_2' - g_2 - g_2' e^{-iu_3} - g_2' e^{iu_3}]$$

$$\frac{2}{\sqrt{I_1 I_2}} [(\alpha_1 + \beta_1) e^{-i(1-2z)u_3} + (\alpha_3 + \beta_3) e^{2izu_3} + \Gamma_{\theta\theta}^{JK} \frac{2izu_3}{2} \cdot e^{-2izu_3}]$$

$$\frac{1}{I_2} (\alpha_0 + 2\alpha_2 \cos u_3 + \Gamma_{\theta\theta}^{JJ})$$







$$\zeta_{(1)}^{(i)}(0_5) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \zeta_{(2)}^{(i)}(0_5) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

En plus d'une fréquence nulle correspondant au mode acoustique, les trois autres fréquences sont données par le système

$$\begin{vmatrix} 2\gamma_{11} & \sqrt{2}\gamma_{18} & \sqrt{2}\gamma_{1,11} \\ \sqrt{2}\gamma_{18} & \gamma_{88} & \gamma_{7,10} \\ \sqrt{2}\gamma_{1,11} & \gamma_{7,10} & \gamma_{77} \end{vmatrix} \quad \left( \text{tous les éléments de la matrice de Fourier sont réels au centre de la zone de Brillouin} \right).$$

5°)  $\vec{S} = (0, 0, \frac{1}{2})$ ;  $\vec{T} = -\vec{C}$  pour  $S_4, S_4^3, C_{2a}$  et  $C_{2b}$   
 la table des éléments de matrices irréductibles est la même qu'au point 0, à part pour la représentation à 2 dimensions  $A_5$  où il faut multiplier les éléments (21) par  $\omega_z$  et les éléments (12) par  $\omega_z$  ( $\omega_z = e^{i2\pi z}$ ). La décomposition en représentation irréductible est :

$$A = A_1 \oplus A_2 \oplus A_3 \oplus A_4 \oplus 4 A_5$$

Les vecteurs de base et les fréquences sont données par

$$\zeta(A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \zeta(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \zeta(A_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \zeta(A_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\omega^2(A_1) = \gamma_{33} + \frac{\gamma_{36R}}{\cos 2\pi z} \quad \omega^2(A_3) = \gamma_{99} - \frac{\gamma_{912R}}{\cos 2\pi z}$$

$$\omega^2(A_2) = \gamma_{33} + \frac{\gamma_{36R}}{\cos 2\pi z} \quad \omega^2(A_4) = \gamma_{99} + \frac{\gamma_{912R}}{\cos 2\pi z}$$



Les vecteurs de base et les fréquences pour les différentes représentations sont:

$$\zeta(D_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \zeta(D_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \zeta(D_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix} \quad \zeta(D_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}$$

$\omega^2(D_1) = \gamma_{33} \quad \omega^2(D_2) = \gamma_{33} \quad \omega^2(D_3) = \gamma_{99} \quad \omega^2(D_4) = \gamma_{99}$

Tableau - III - 8

Vecteurs  $\vec{T}$  tels que  $RS = S + T$  aux points D et B

R	E	$C_{2c}^{\rightarrow}$	$S_4$	$S_4^3$	$m_{a+b}^{\rightarrow \rightarrow}$	$m_{a-b}^{\rightarrow \rightarrow}$	$C_{2a}^{\rightarrow}$	$C_{2b}^{\rightarrow}$
$\vec{T}(D)$	0	$-\vec{A} + \vec{B}$	$-\vec{B}$	$-\vec{A}$	$-\vec{A} + \vec{B}$	0	$-\vec{B}$	$-\vec{A}$
$\vec{T}(B)$	0	$-\vec{A} + \vec{B}$	$-\vec{B} - \vec{C}$	$-\vec{A} - \vec{C}$	$-\vec{A} + \vec{B}$	0	$-\vec{B} - \vec{C}$	$-\vec{A} - \vec{C}$

$$\zeta^{(i)}(D_5) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \zeta^{(i)}(D_5) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

et les fréquences correspondantes sont données par le déterminant

$$\begin{vmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{14} & \gamma_{18} & \gamma_{1,11} \\ \gamma_{14} & \gamma_{22} & -\gamma_{2,10} & \gamma_{27} \\ \gamma_{1,8} & -\gamma_{2,10} & \gamma_{88} & -\gamma_{7,10} \\ \gamma_{1,11} & \gamma_{27} & -\gamma_{7,10} & \gamma_{77} \end{vmatrix}$$

7°)  $\boxed{B}$   $\vec{S} = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ; (voir tableau III-8 pour les vecteurs  $\vec{T}$ ), les éléments de matrices irréductibles sont les mêmes que pour D, à part pour la représentation à deux dimensions  $B_5$  où il faut multiplier les éléments (21) par  $\omega_z$  et les éléments (12) par  $\omega_z^*$  ( $\omega_z = e^{2\pi iz}$ ). La décomposition en représentations irréductibles donne :

$$B = B_1 \oplus B_2 \oplus B_3 \oplus B_4 \oplus 4B_5$$

Les vecteurs de base des différentes représentations irréductibles et les fréquences correspondantes sont :

$$\zeta(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \zeta(B_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \zeta(B_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \zeta(B_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\omega^2(B_1) = \gamma_{33} - i\gamma_{36}\omega_z ; \omega^2(B_2) = \gamma_{33} + i\gamma_{36}\omega_z ; \omega^2(B_3) = \gamma_{99} - i\gamma_{9,12}\omega_z ; \omega^2(B_4) = \gamma_{99} + i\gamma_{9,12}\omega_z$$

( $\gamma_{36}\omega_z$  et  $\gamma_{9,12}\omega_z$  sont rendus imaginaires par les opérations du groupe de symétrie)

$$\zeta^{(i)}(B_5) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_z \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_z \end{pmatrix} ; \zeta^{(i)}(B_5) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_z \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_z \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ;$$

Les fréquences correspondantes sont déterminées par :

$$\begin{vmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{14} \omega_z & \gamma_{18} & \gamma_{1,11} \omega_z \\ \gamma_{14}^* \omega_z^* & \gamma_{22} & -\gamma_{2,10} \omega_z & \gamma_{27} \\ \gamma_{18}^* & -\gamma_{2,10}^* \omega_z^* & \gamma_{88} & -\gamma_{7,10}^* \omega_z^* \\ \gamma_{1,11}^* \omega_z^* & \gamma_{27}^* & \gamma_{7,10} \omega_z & \gamma_{77} \end{vmatrix}$$

La figure III-2 montre le découplage des modes lorsque le vecteur d'onde suit le chemin O A B D O ; la figure III-3 donne les courbes de dispersion de fréquences pour ces vecteurs d'onde. Il est à noter qu'avec le modèle utilisé, on a  $\gamma_{9,12} = 0$  quelque soit  $\vec{S}$ , ce qui explique les dégénérescences des  $2\gamma_2$ ,  $2\alpha_2$ ,  $0_3$  et  $0_4$ ,  $A_3$  et  $A_4$ ,  $B_3$  et  $B_4$  ;  $\gamma_{3,6} = 0$  sur  $\alpha$  (et ceci est vrai jusqu'aux neuvièmes voisines), ce qui explique que les deux modes  $\alpha_1$  sont dégénérés.

8°)  $\boxed{\epsilon}$   $\vec{S} = (0, \frac{\zeta}{2}, 0)$   $\vec{T} = 0$  pour les deux opérations de  $G(\vec{S})$ .  
 Les éléments de matrices irréductibles sont donnés en tableau III-10 (avec  $\omega_y = e^{i\frac{\pi}{2}\zeta}$ )

Tableau - III - 10

Éléments de matrices irréductibles sur la droite  $\epsilon$

	E	$C_{2_b}$
$\epsilon_1$	1	$\omega_y$
$\epsilon_2$	1	$-\omega_y$
$\chi(\epsilon)$	12	0

et, en décomposant suivant les représentations irréductibles, on obtient :

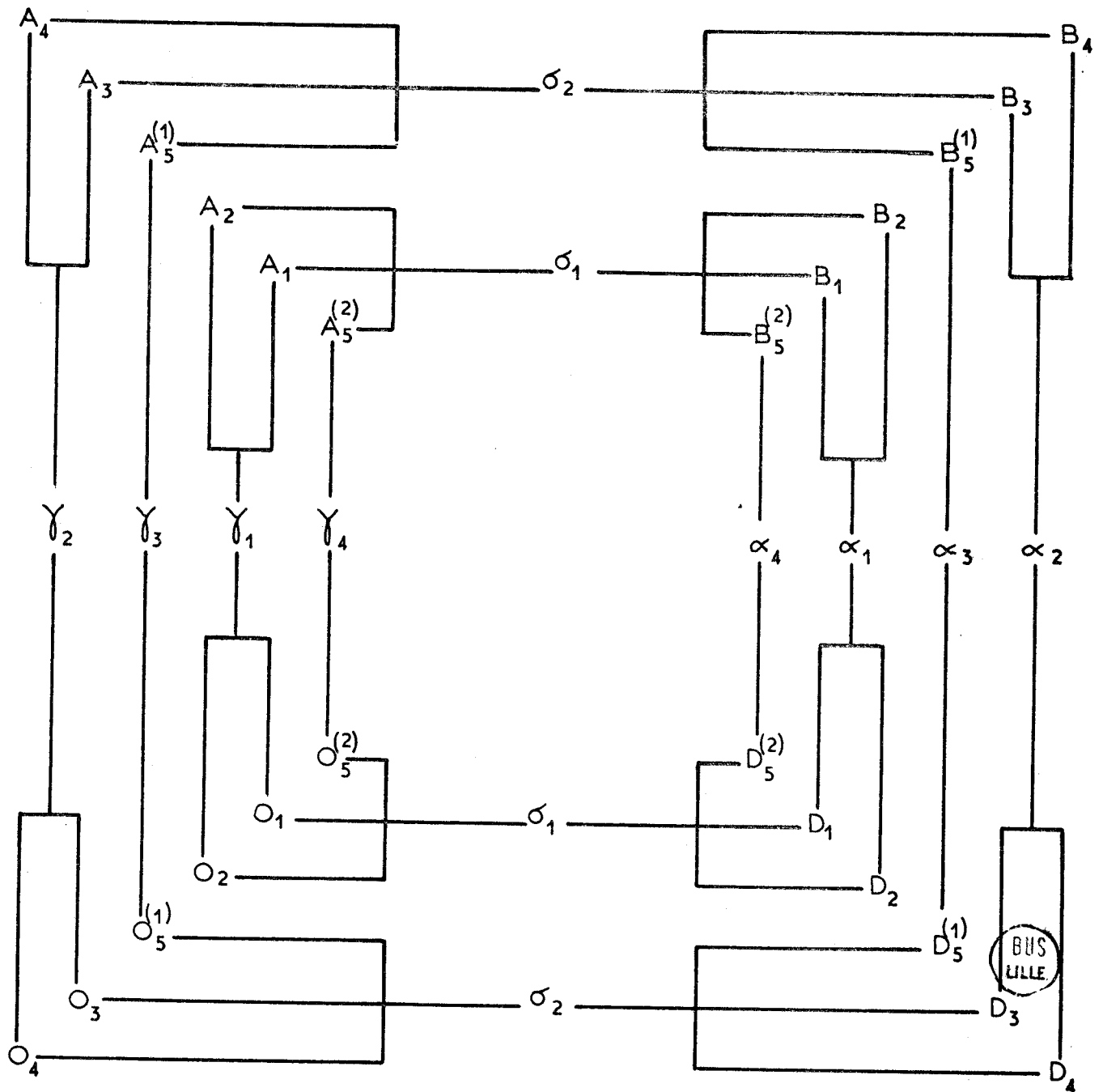


FIGURE III 2

ORGANIGRAMME DE DECOUPLAGE DES MODES POUR LE CHEMIN O.A.B.D.O.



$$\epsilon = 6 \epsilon_1 \oplus 6 \epsilon_2$$

Les vecteurs de base pour chacune d'elles sont :

$$\zeta^{(i)}(\epsilon_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Pour  $\epsilon_2$ , les vecteurs auraient la même forme que précédemment, mais avec toujours des signes +. Les fréquences sont données par deux blocs 6 x 6 qui n'ont rien de particulier (on donne dans le texte les courbes de dispersion de fréquences) ; il est à noter que l'opération  $C_{2^+}$  entraîne en  $\epsilon$  :  $C_{2^+} \vec{S} = -\vec{S}$  mais cette relation a pour conséquence de rendre les  $\vec{S}$  éléments de la matrice de Fourier soit réels, soit imaginaires purs.

9°)  $\boxed{E}$   $\vec{S} = (0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $\vec{T} = -\vec{B}$  pour  $C_{2^+_a}$  et  $C_{2^+_c}$  et  $G(\vec{S})$  ne contient qu'une seule représentation irréductible de dimension 2 (Tableau III-11).

Tableau III - 11

Eléments de matrices irréductibles au point E.

	E	$C_{2^+_c}$	$C_{2^+_a}$	$C_{2^+_b}$
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$

Les vecteurs de base pour chacune des représentations E sont les mêmes que ceux de  $\epsilon_1$  pour l'une des représentations et de  $\epsilon_2$  pour l'autre ; ici aussi, les blocs de la matrice de Fourier n'ont rien de particulier.



B I B L I O G R A P H I E

- [1] ANCELME et PORFIREVA  
J. Eksp. teor. Fizik (1949) 19 p. 438
- [2] HAHN (H.) et BIEM (W.)  
Phys. Stat. Sol. (1963) 3 p. 1915
- [3] BIEM (W.)  
Phys. Stat. Sol. (1963) 3 p. 1927
- [4] COCHRAN (W.), PAWLEY (F.R.S.) et PAWLEY (G.S.)  
Proc. Roy. Soc. (1964) A 280 p. 1
- [5] DEPPEZ (G.)  
Thèse - Faculté des Sciences de Lille (1969)
- [6] PAWLEY (G.S.)  
Phys. Stat. Sol. (1967) 20 p. 347
- [7] DEPPEZ (G.) et FOURET (R.)  
Comptes Rendus (1964) 259 p. 3491
- [8] LUDWIG  
Recent Developpements in Lattice Theory  
Springer Tracts in Modern Physics (1967) Vol. 43
- [9] LIPPINCOTT (E.R.) et SCHROEDER (R.)  
J. of Chem. Phys. (1955) 23,6 p. 1099
- [10] SCHROEDER (R.) et LIPPINCOTT (E.R.)  
J. of Phys. Chem. (1957) 61 p. 921
- [11] COUTURE - MATHIEU (L.)  
Comptes Rendus (1949) 229 p. 495

- [12] ARNAU (J.P.) et GIGUERE (P.A.)  
Comptes Rendus (1969) 268 - B p. 245
- [13] LEPEBYRE (J.) et WALLART (F.)  
Comptes Rendus (1970) 271 - B p. 227
- [14] DEPPEZ (G.) et POURET (R.)  
Journal de Physique (1966) 27 p. 147
- [15] VAUGHAN (P.) et DONOHUE (J.)  
Acta. Cryst. (1952) 5 p. 530
- [16] WORSHAM (J.E.), LEVY (H.A.) et PETERSON (S.W.)  
Acta Cryst. (1957) 10 p. 319
- [17] REID (C.)  
J. of Chem. Phys. (1958) 30,1 p. 182
- [18] ELSCHER (G.) et ZAREMBOWITCH (J.)  
Comptes Rendus (1970) 270 - B p. 852
- [19] LOUDON (R.)  
Advances in Physics (1964) 13-52 p. 423
- [20] KRAUZMAN (M.)  
Thèse - Faculté des Sciences de Paris (1969)
- [21] STREITWOLF (H.W.)  
Phys. Status Solidi (1964) 5 p. 383
- [22] CRJICKSHANK (D.W.J.)  
Acta. Cryst. (1956) 9 p. 1005
- [23] CARON (A.) et DONOHUE (J.)  
Acta. Cryst. (1964) 17 p. 544
- [24] TOMAN (K.) et TICHY (K.)  
Czech. J. Phys. (1962) B 12 p. 119

- [25] SKLAR (N.), SENKO (M.E.) et POST (B.)  
Acta. Cryst. (1960) 14 p. 716
- [26] DEPREZ (G.) et FONTAINE (H.)  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist. (1965) 88 p. 523
- [27] OLMER (P.)  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist. (1948) 71 p. 144
- [28] International Tables for X. Rays Crystallography - Volume III
- [29] COMPTON - ALLISON  
X - Ray in theory and experiments (1935) Mc Graw Hill, New-York
- [30] DAMIEN (J.C.)  
Thèse - Faculté des Sciences de Lille (1970)
- [31] DEVOS (L.)  
Thèse - Faculté des Sciences de Lille (1971)
- [32] BORN et HUANG  
Dynamical Theory of Crystals Lattices, Oxford (1954)
- [33] KUMLER-FOHLEN  
J. Am. Chem. Soc. (1942) 64 p. 1944
- [34] CHEN (S.H.)  
Physical Review (1967) 163-3 p. 532
- [35] CHEN (S.H.) et DVORAK (V.)  
J. Chem. Phys. (1968) 48-9 p. 4060
- [36] WEULERSSE (P.)  
Journal de Physique (1970) 31 p. 387

