

50.376

N° d'ordre 249

1971
64

50376
1971
64

Université des Sciences
et des Techniques de Lille

THÈSE DE 3^{ème} CYCLE
de Physique du Solide

**CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DU SPECTRE
DE PHONONS DU TELLURE**



Membres du Jury : M. ESCAIG, Président
M. FOURET, Rapporteur
M. SCHILTZ, Examineur
M. DEPRez, Invité

Présentée à Lille, le 15 Juin 1971

par

Gérard MARION

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	Geologie 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. LEBEUN 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	Geologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et charges 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. Bethune
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
Mme 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 Gerard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme 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
Mme 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	Radiodélectricité
Mme 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
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

L'oiseau qui chante ne sait pas

si on l'entendra

SOMMAIRE

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I</u>	
Diffusion Raman	2
<u>Chapitre II</u>	
Dynamique et diffusion des Rayons X	5
<u>Chapitre III</u>	
A - Dynamique d'une chaîne isolée	8
B - Modèle Moléculaire	12
C - Les modèles atomiques	14
<u>Chapitre IV</u>	
A - La mesure du pouvoir diffusant	21
B - Le calcul du pouvoir diffusant	23
C - Résultats	24

Le but de ce travail est de proposer un modèle des interactions dans un cristal de Tellure, capable d'interpréter quelques propriétés physiques en relation avec la diffusion des rayons X.

Sont connues, les constantes élastiques [1], lesquelles permettent le calcul des vitesses des ondes acoustiques, les fréquences principales obtenues par diffusion Raman [2], spectre de réflectivité dans le domaine infra-rouge [3] et diffusion inélastique de neutrons thermiques [4], et enfin, une grandeur en relation moins directe avec les courbes de dispersion de fréquence que nous proposons d'atteindre, le pouvoir diffusant de premier ordre.

La partie expérimentale de ce travail consiste en l'observation des fréquences de deux modes actifs en Raman et la mesure du pouvoir diffusant global moyen d'un cristal de tellure selon la direction d'un axe de symétrie d'ordre deux, ce cas étant digne d'intérêt en raison de la contribution unique du mode acoustique longitudinal pour certaines plages du vecteur de diffusion ($X E [3 \ell - 1, 3 \ell + 1] \times \frac{2}{3a}$).

La partie théorique compare divers modèles proposés par Hulin [5] Geick et Schröder [6] et les adapte aux exigences expérimentales, propose un modèle moléculaire rigide après avoir traité la dynamique d'une chaîne isolée.

CHAPITRE I

A - Diffusion Raman

La diffusion Raman est la diffusion inélastique d'une onde électromagnétique par les phonons optiques du cristal, de vecteurs d'ondes de faible module. Elle est inélastique car l'énergie du photon diffusé $\hbar \omega_d$ diffère de celle du photon incident $\hbar \omega_i$ de la quantité $\pm \hbar \omega_j$, énergie du phonon créé ou détruit dans le processus de diffusion à un phonon.

De plus, la conservation du moment

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm 2\pi \vec{S} \quad (\text{modulo } 2\pi \vec{M})$$

établit que le module du vecteur d'onde \vec{S} pilotant le phonon est faible devant le rayon de la zone de Brillouin. On prendra $\vec{S} = 0$.

Soumettons le cristal à un champ électromagnétique, la polarisabilité électronique est alors modulée par les modes des vibrations optiques et admet un développement en série des coordonnées normales de ces derniers.

$$\alpha = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q_j^0} q_j^0 + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j \partial q_k} q_j^0 q_k^0 \dots$$

Le moment électrique induit, responsable de la diffusion, possède un développement analogue

$$M = \alpha(0) E + \frac{\partial \alpha}{\partial q_j^0} E q_j^0 + \dots$$

Le premier terme interprétant la diffusion élastique ou de Rayleigh, le second terme la diffusion Raman du premier ordre...

L'intensité diffusée est proportionnelle à

$$\left| \vec{p}_i \frac{\partial \alpha}{\partial q_j^0} \vec{p}_s \right|^2 \quad \text{pour le mode } j$$

dans le spectre de premier ordre, où \vec{p}_i et \vec{p}_s sont les directions de polarisation des ondes incidente et diffusée.

Les tenseurs Raman $\frac{\partial \alpha}{\partial q_j^0}$ sont tabulés [6'] et valent pour les

différentes représentations irréductibles du groupe ponctuel 32, groupe facteur du groupe spatial $P3_1 21$ auquel appartient le cristal de tellure.

$$\text{Représentation A1 : } \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

$$\text{Rep. E : } \begin{vmatrix} c & -c & -d \\ -c & -c & d \\ -d & d & 0 \end{vmatrix}$$

Rep. A2 : nul.

La maille élémentaire renfermant trois atomes, une représentation cartésienne des déplacements est de dimension 9 et se décompose en la somme directe suivante

$$\Gamma = 1 A 1 \oplus 2 A 2 \oplus 3 E$$

Les vibrations acoustiques T_x , T_y , T_z appartiennent à une représentation A 2 et une représentation E si bien que les vibrations optiques actives, compte-tenu de leur dégénérescence donnent lieu à deux raies du type E et une raie de type A 1.

B - Dispositif expérimental.

Les mesures furent réalisées 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 per mm. Un laser à gaz krypton émet 300 mw de puissance dans la raie 6471 \AA^0 .

Une lame demi-onde permet de tourner le plan de polarisation du faisceau incident, tandis que sur le faisceau diffusé, un jeu de Polaroids suivi d'une lame quart-d'onde permettent d'extraire une composante de polarisation connue et d'éclairer le système dispersif en lumière circulaire.

Les cristaux étudiés avaient une face plane polie, parallèle aux plans réticulaires $(10\bar{1}0)$, $(2\bar{1}\bar{1}0)$ ou (0001) .

Les meilleures conditions d'observation étaient, pour l'échantillon (0001) , une incidence et une extraction quasiment perpendiculaires à la face, évitant toutefois la réflexion de miroir, et pour les autres échantillons, une incidence à 30° sur la face et une extraction perpendiculaire à l'incidence, toutes deux perpendiculaires à l'axe z ...

Deux raies furent mises en évidence à 124 cm^{-1} et 142 cm^{-1} de l'excitatrice. Les photométries X (ZX) Y⁺ et X (ZZ) Y réalisèrent leur extinction successive et conduisirent à l'attribution suivante :

mode A1 : 124 cm^{-1}
 mode E : 142 cm^{-1}

* (k_i (p_i, p_d) k_d : k_i est la direction d'incidence, p_i sa polarisation
 k_d la direction de diffusion , p_d sa polarisation).

Récemment, BH Torrie a mis en évidence cinq raies [2] dont l'attribution fut faite par comparaison aux résultats obtenus des spectres infra-rouge. Ces mesures sont en accord avec la diffusion des neutrons.

	Raman	I.R	Neutrons
A1	120		119
A2	82	86	84
E ¹	102 //c 92 ⊥ c	93	93
E ²	140	140	138

Deux faits sont remarquables pour la diffusion Raman :

- . L'activité du mode de symétrie A2
- . La translation du mode E le plus bas lorsque la polarisation électrique incidente initialement perpendiculaire à l'axe principal lui devient parallèle.

Le modèle en couches proposé par Chen & Zallen [7] interprète l'activité du mode A2 : tandis que le noyau accomplit la vibration optique A2, la couche qui l'entoure effectue une oscillation forcée à la fréquence de ce mode avec une composante de l'élongation parallèle à l'axe C. Le moment électrique induit dans ce cas n'est pas nul.

CHAPITRE II

A - Dynamique et diffusion des Rayons X

Le réseau cristallin est engendré par trois vecteurs primitifs linéairement indépendants $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$; un atome est repéré par le vecteur $\vec{m} + \vec{j}$, m désignant la maille et \vec{j} la position de l'atome dans la maille. Cet atome subit à partir de sa position d'équilibre le déplacement \vec{u}_j^m et dans l'approximation harmonique, l'énergie potentielle est présentée sous forme d'un développement limité au second ordre

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{mj} \sum_{pk} \phi_{jk}^{mp} u_j^m u_k^p$$

où les termes de premier ordre sont absents en raison des conditions d'équilibre. Les coefficients de couplage ϕ_{jk}^{mp} satisfont quelques relations de symétrie.

$$\phi_{jk}^{mp} = \phi_{kj}^{pm}$$

$$\phi_{jk}^{mp} = \tilde{\phi}_{jk}^{mp}$$

Les invariances par translation & rotation d'ensemble de l'énergie potentielle définissent les coefficients dits singuliers

$$\phi_{jj}^{mm} = - \sum_{pk \neq mj} \phi_{jk}^{mp}$$

et imposent des relations entre les composantes de ces coefficients

$$\sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \left(\sum_{pk} \phi_{jk}^{mp} (\vec{p} + \vec{k})_{\delta} \right) = 0$$

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

Enfin, si $\{S / v(s) + m\}$ est une opération de symétrie du cristal transportant le site m, j sur le site M, J et le site p, k sur le site P, K leurs coefficients de couplage vérifient :

$$\phi_{JK}^{MP} = S \phi_{jk}^{mp} \tilde{S}$$

Soit μ_j la masse de l'atome j ; l'équation de son mouvement s'écrit :

$$\mu_j u_j^m + \sum_{p,k} \phi_{jk}^{mp} u_k^p = 0$$

Le déplacement u_j^m est choisi combinaison linéaire de solutions périodiques dans le temps et dans l'espace, telles que

$$V_j^m = \frac{V_j}{\sqrt{\mu_j}} \exp i \left[\omega t - 2 \pi \mathbf{S} \cdot (\mathbf{m} + \mathbf{j}) \right]$$

Introduisant la matrice de Fourier

$$\gamma_{jk}(\mathbf{S}) = \sum_p \frac{\phi_{jk}^{mp}}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} \exp i 2 \pi \mathbf{S} \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{p} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

les V_j deviennent solutions du système linéaire

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

Les conditions cycliques de Born imposent au vecteur \vec{S} d'appartenir au réseau de Gibbs et limitent le nombre de ceux-ci à N , nombre de mailles dans le cristal. Les extrémités de ces vecteurs logent dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque du réseau direct.

Soit une onde incidente d'amplitude unité. L'intensité instantanée du rayonnement diffusé par le cristal au point X est

$$I = \left| \epsilon \sum_{m,j} \sum_{p,k} f_j(X) \exp i 2 \pi X \cdot (\mathbf{m} + \mathbf{j} + \mathbf{u}_j^m) \right|^2$$

où ϵ est l'amplitude diffusée par l'électron libre dans les mêmes conditions, $f_j(X)$ le facteur de diffusion de l'atome j . La valeur moyenne de cette intensité vaut

$$\langle I \rangle = \epsilon^2 \sum_{m,j} \sum_{p,k} f_j(X) f_k(X) \cdot e^{i 2 \pi X \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{p} + \mathbf{j} - \mathbf{k})} \langle e^{i 2 \pi X \cdot (\mathbf{u}_j^m - \mathbf{u}_k^p)} \rangle$$

soit après l'introduction des coordonnées normales $Q(s,r)$

$$y_j^m = \sum_{S,r} \frac{\xi^j(S,r)}{\sqrt{N \mu_j}} Q(S,r) \exp - i 2 \pi S \cdot \mathbf{m}$$

où ξ^j est vecteur propre de la matrice

$$\Gamma^{jk} = \gamma^{jk} \exp - i 2 \pi S \cdot (\mathbf{j} - \mathbf{k})$$

$$\langle I \rangle = \epsilon^2 \sum_{m,j,p,k} f_j f_k e^{-B_j} e^{-B_k} e^{-i2\pi X (m-p+j-k)} \\ \times \exp \left\{ \frac{2\pi^2 X^2}{N\mu} \sum_{S,r} \frac{E(S,r)}{\omega^2(S,r)} \left| \xi_j^j(S,r) \bar{\xi}_k^k(S,r) e^{-i2\pi S(m-p)} + CC \right. \right\}$$

$E(S,r)$ est l'énergie du phonon r piloté par le vecteur d'onde S .

$B_j(X)$ le facteur de Debye-Waller de l'atome j pour le vecteur de diffusion X .

$$B_j(X) = \frac{2\pi^2 X^2}{N\mu_j} \sum_{S,r} \left| \xi_j^j(S,r) \right|^2 \frac{E(S,r)}{\omega^2(S,r)}$$

μ la masse de la maille.

L'intensité est développée en série de l'argument de l'exponentielle

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

$\langle I_0 \rangle$ est l'intensité diffractée dans la réflexion de Bragg $X = M$

$$\langle I_1 \rangle = \frac{4\pi^2 X^2 N \epsilon^2}{\mu} \sum_r \left| \sum_j f'_j \xi_j^j(S,r) e^{i2\pi X_j} \right|^2 \frac{E(S,r)}{\omega^2(S,r)}$$

$$\text{pour } X = M + S \quad (f'_j = f_j e^{-B_j})$$

est l'intensité diffusée du premier ordre, etc.

On définit le pouvoir diffusant ou quotient de l'intensité $\langle I \rangle$ par l'intensité diffusée par le cristal constituée d'électrons libres. Ce pouvoir diffusant admet un développement en série dont les termes de premier et second ordre valent :

$$P_1 = \frac{X^2}{Z\mu} \sum_r \left| \sum_j f'_j \xi_j^j(S,r) e^{i2\pi X_j} \right|^2 \frac{E(S,r)}{\omega^2(S,r)} \quad X = M + S$$

$$P_2 = \frac{X^4}{2ZN^2} \sum_{S,r,r'} \left| \sum_j f'_j \xi_j^j(S,r) \xi_j^j(S',r') e^{i2\pi X_j} \right|^2 \frac{E(S,r)}{\omega^2(S,r)} \frac{E(S',r')}{\omega^2(S',r')}$$

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

(Z : nombre d'électrons dans la maille).

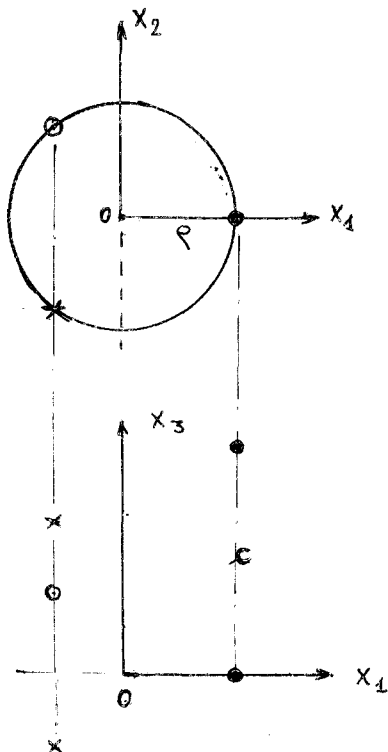
Remarque. Lorsque le cristal ne renferme qu'un atome par maille, l'argument de l'exponentielle s'écrit $4\pi^2 X t^2$ où t^2 est le déplacement quadratique moyen dans la direction du vecteur de diffusion. On admettra que $X < t/2\pi$ est une condition de convergence du développement.

CHAPITRE III

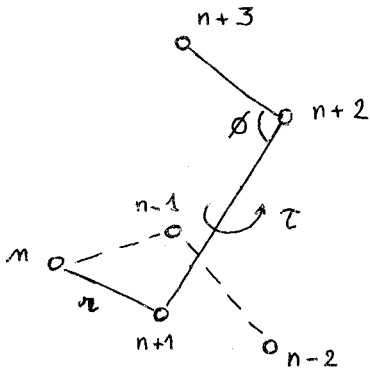
Le cristal de Tellure appartient au groupe spatial $P_{3,21}$. Les paramètres de la maille élémentaire hexagonale sont $a = 4.457 \text{ \AA}$, $c = 15.929 \text{ \AA}$ et celle-ci contient trois atomes disposés sur une hélice circulaire droite de rayon $\rho = 1.174 \text{ \AA}$ dont l'axe est parallèle à l'axe principal C . L'un d'eux occupe le site $(\rho, 0, 0)$ dans un repère cartésien Ox_1, x_2, x_3 et le groupe monogène d'élément 3_1 engendre les sites des atomes de la chaîne.

Le caractère particulier des interactions entre les atomes d'une même chaîne nous invite à traiter la dynamique d'une chaîne isolée afin de reconnaître parmi les vibrations cristallines celles qui sont des vibrations internes. Un modèle moléculaire sera ensuite envisagé qui décrira quelques-unes des vibrations externes.

A - Dynamique d'une chaîne isolée



Parmi les degrés de liberté d'une représentation cartésienne, 6 décrivent une translation et une rotation d'ensemble. Les coordonnées internes au nombre de 3 seront r , distance de deux atomes proches voisins, ϕ angle des liaisons de trois atomes consécutifs et τ angle de torsion de trois liaisons consécutives. τ est l'angle du dièdre articulé sur la liaison $(n + 1, n + 2)$ un plan du dièdre contenant la liaison $(n, n + 1)$, l'autre la liaison $(n + 2, n + 3)$;



Les déplacements sont rendus homogènes par le choix des variations

$$\Delta r, r_0 \Delta \phi, r_0 \Delta \tau.$$

La dynamique est traitée selon la méthode matricielle GF de Wilson [8] dont voici brièvement exposé le formalisme.

L'énergie cinétique fonction des coordonnées cartésiennes ou cartésiennes réduites est connue soit

$$2 T = m \dot{X} \dot{X} = \dot{q} \dot{q}$$

Les coordonnées internes en sont des combinaisons linéaires

$$S = D q$$

et admettent les moments conjugués P

$$P = \frac{\partial T}{\partial \dot{S}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \cdot \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{S}} = p D^{-1}$$

L'énergie cinétique vaut $2 T = \tilde{p} p = \tilde{P} (D \tilde{D}) P = \tilde{p} G p$

Si G est inversible, $S = \frac{\partial T}{\partial P} = GP$ et $2T = \tilde{S} G^{-1} S$

L'énergie potentielle est de même exprimée en fonction des coordonnées internes soit

$$2 V = \tilde{S} F S$$

si bien que les équations du mouvement d'une solution harmonique s'écrivent

$$| F - G^{-1} \lambda | = 0 \text{ ou } | FG - \lambda E | = 0$$

La matrice F est évaluée pour un potentiel d'Urey - Bradley dans l'approximation harmonique :

$$\begin{aligned} V = & \sum_n \left[K' r_0 \Delta r_{n+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} K (\Delta r_{n+\frac{1}{2}})^2 \right] \\ & + \sum_n \left[H' r_0^2 \Delta \phi_n + \frac{1}{2} H (r_0 \Delta \phi_n)^2 \right] \\ & + \sum_n \left[L' r_0^2 \Delta \tau_{n+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} L (r_0 \Delta \tau_{n+\frac{1}{2}})^2 \right] \\ & + \sum_n \left[M' q_0 \Delta q_n + \frac{1}{2} M (\Delta q_n)^2 \right] \end{aligned}$$

La coordonnée q est la distance des seconds voisins ; elle est redondante et éliminée par la relation d'équilibre :

$$q_n^2 = r_{n-\frac{1}{2}}^2 + r_{n+\frac{1}{2}}^2 - 2r_{n-\frac{1}{2}} \cdot r_{n+\frac{1}{2}} \cos \phi_n .$$

Éliminant les termes linéaires de V , la matrice F ne dépend que des constantes de force K , H , L , M' et M .

Les matrices F et G sont de dimensions infinies. Adoptant des coordonnées de symétrie interne, combinaisons linéaires de coordonnées internes, lorsque deux centres voisins vibrent déphasés de δ

$$\begin{aligned} S_\phi &= \sum_n r_o \Delta \phi_n \cos n\delta \\ S_r &= \sum_n \Delta r_{n+\frac{1}{2}} \cos n\delta \\ S_\tau &= \sum_n r_o \Delta \tau_n \cos n\delta \end{aligned}$$

les matrices G et F se réduisent aux matrices $G(\delta)$ et $F(\delta)$ d'ordre 3. Voici comment sont introduites les coordonnées de symétrie. La chaîne est hélicoïdale et infinie telle que l'on passe d'une unité à l'autre par l'opération $H(\frac{c}{3}, 2\pi/3)$. Les opérations H^n constituent un groupe infini dont les représentations irréductibles $\Gamma(\theta)$ sont unidimensionnelles et les caractères racines de l'unité

$$\chi(H^n) = e^{in\theta} \quad -\pi < \theta \leq +\pi$$

Tout mode normal de vibration de l'hélice appartient à l'une de ces représentations, c'est dire que si dans un mode normal un centre vibre avec l'amplitude A , le centre voisin vibre avec l'amplitude $Ae^{in\theta}$.

Les seules fréquences qui contribuent à l'absorption infra-rouge sont celles qui appartiennent aux représentations $\Gamma(\theta)$ contenues dans la représentation $\Gamma(M)$ qui a pour base les composantes du moment dipolaire électrique \vec{M} . La composante parallèle à l'axe appartient à la représentation $\Gamma(0)$ tandis que les composantes transverses appartiennent aux représentations $\Gamma(+2\pi/3)$ et $\Gamma(-2\pi/3)$.

Pour $\delta = 0$, la matrice GF est singulière et donne une fréquence unique $\omega^2 = \text{trace}(GF)$, celle du mode A_1 . Calculées avec les données de Boitsov [10], celle-ci vaut 162 cm^{-1} . Pour $\delta = 2\pi/3$, elle admet deux racines non nulles (fréquences des mode E) situées à 140 cm^{-1} environ.

Ces fréquences sont les fréquences principales des modes optiques les plus élevés du cristal. Ces résultats sont différents de ceux de Boitsov qui obtient trois fréquences distinctes pour $\delta = 0$ (11).

B - Modèle moléculaire

Le cristal est considéré comme un ensemble de chaînes moléculaires infinies, d'axes parallèles à \vec{c} et de rayon ρ dont les centres de gravité dans la position d'équilibre occupent le centre et les sommets du réseau plan hexagonal xOy . Les axes principaux d'inertie de ces molécules sont parallèles entre eux ; les coordonnées de translation x_n, y_n, z_n du centre de gravité de la molécule n et $\theta_{x_n}, \theta_{y_n}, \theta_{z_n}$ de rotation de cette molécule autour de son centre de gravité en décrivent le mouvement ; toutefois, le moment d'inertie par rapport à un axe principal d'inertie du plan xOy étant infini, les rotations θ_x et θ_y sont interdites.

Les quatre degrés de liberté x, y, z, θ_z constituent une représentation réductible en deux représentations A_2 (z et θ_z) et une représentation E (x, y).

Vous trouverez dans (11) une étude de la dynamique des réseaux moléculaires. Des calculs analogues sont effectués avec une interaction limitée aux atomes premiers voisins de chaînes différentes. Cette interaction est choisie radiale avec la constante de force B . Le déplacement de l'atome i de la chaîne n vaut

$$\vec{u}_{ni} = \vec{u}_n + \theta_{zn} \wedge \vec{\rho}_i$$

où \vec{u}_n est la translation du centre de gravité et $\vec{\rho}_i$ la distance de l'atome envisagé au centre de gravité de sa chaîne.

L'énergie potentielle est celle d'une interaction par paire

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{i,j} V_{ij}^{nm}$$

$$V_{ij}^{nm} = \phi \left| \vec{r}_{ij}^{nm} \cdot (\vec{u}_{ni} - \vec{u}_{mj}) \right|^2$$

Quant à l'énergie cinétique, elle vaut

$$2T = \sum_n (M \dot{u}_n^2 + I \dot{\theta}_n^2)$$

où M est la masse d'une chaîne, I son moment d'inertie par rapport à son axe.

Introduisons le vecteur \vec{v}_n dont les composantes sont \vec{u}_n et θ_n , il vient :

$$2V = \sum_{n,m} \tilde{v}_m \phi^{mn} v_n$$

$$2T = \sum_n \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{v}_{\alpha}^2 \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \mu_{\alpha} = M \text{ pour } \alpha = 1, 2, 3 \\ \mu_{\alpha} = I \text{ pour } \alpha = 4 \end{array}$$

Intéressons-nous à la propagation des ondes selon l'axe d'ordre deux. Les courbes de dispersion sont obtenues de la matrice de Fourier suivante :

$$\begin{bmatrix} \gamma_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & \gamma_{22} & \gamma_{23} & \gamma_{24} \\ & & \gamma_{33} & \gamma_{34} \\ & & & \gamma_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ \theta_z \end{pmatrix}$$

avec $u = 1 - \cos \sigma a$ $v = 1 - \cos \frac{\sigma a}{2}$

$$\begin{aligned} \gamma_{11} &= \frac{B}{3} [(2a - 3\rho)^2 u + (9\rho^2 - 6a\rho + 2a^2) v] \\ \gamma_{22} &= \frac{B}{3} [3\rho^2 u + 3(2a^2 - 6a\rho + 5\rho^2) v] \\ \gamma_{23} &= \frac{B}{3} \frac{2\rho c}{\sqrt{3}} [u - v] \\ \gamma_{24} &= \frac{B}{3} \left[3\rho^2 (u - v) - i 3a\rho \sin \frac{3\sigma a}{4} \exp - \frac{i\sigma a}{4} \right] \\ \gamma_{33} &= \frac{B}{3} \frac{4c^2}{3} [u + 2v] \\ \gamma_{34} &= \frac{B}{3} \left[\frac{2\rho c}{\sqrt{3}} (u + 2v) - \frac{ac}{\sqrt{3}} \left\{ (1 - \exp - i\sigma a) + 2(1 - \exp + \frac{i\sigma a}{4}) \right\} \right] \\ \gamma_{44} &= \frac{B}{3} \left[\frac{9}{2} a^2 + 3\rho(\rho - a)(u + 2v) \right]. \end{aligned}$$

Celle-ci appelle les remarques suivantes :

- Le mode acoustique longitudinal est découplé
- Au centre de la zone de Brillouin ($\sigma = 0$) l'élément non nul de γ , soit γ_{44} , vaut $\frac{3}{2} a^2 B$. ($B = 4 \phi''/m$, m : masse d'un atome). Le mode θ_z , optique et de symétrie A_2 , correspondant à la rotation des chaînes autour de leur axe, est actif infra-rouge ; sa fréquence est 82 cm^{-1} ; elle détermine uniquement la constante B .
- Enfin, en limite de zone, la fréquence d'un mode acoustique s'annule.

La figure 1 représente les courbes de dispersion pour $B = 0.066$ ($\text{A}^{\circ-2} \text{ s}^{-2}$). Elles ressemblent à celles des modes de même nom du modèle de Hulin [5] ; les vitesses acoustiques étant cependant supérieures.

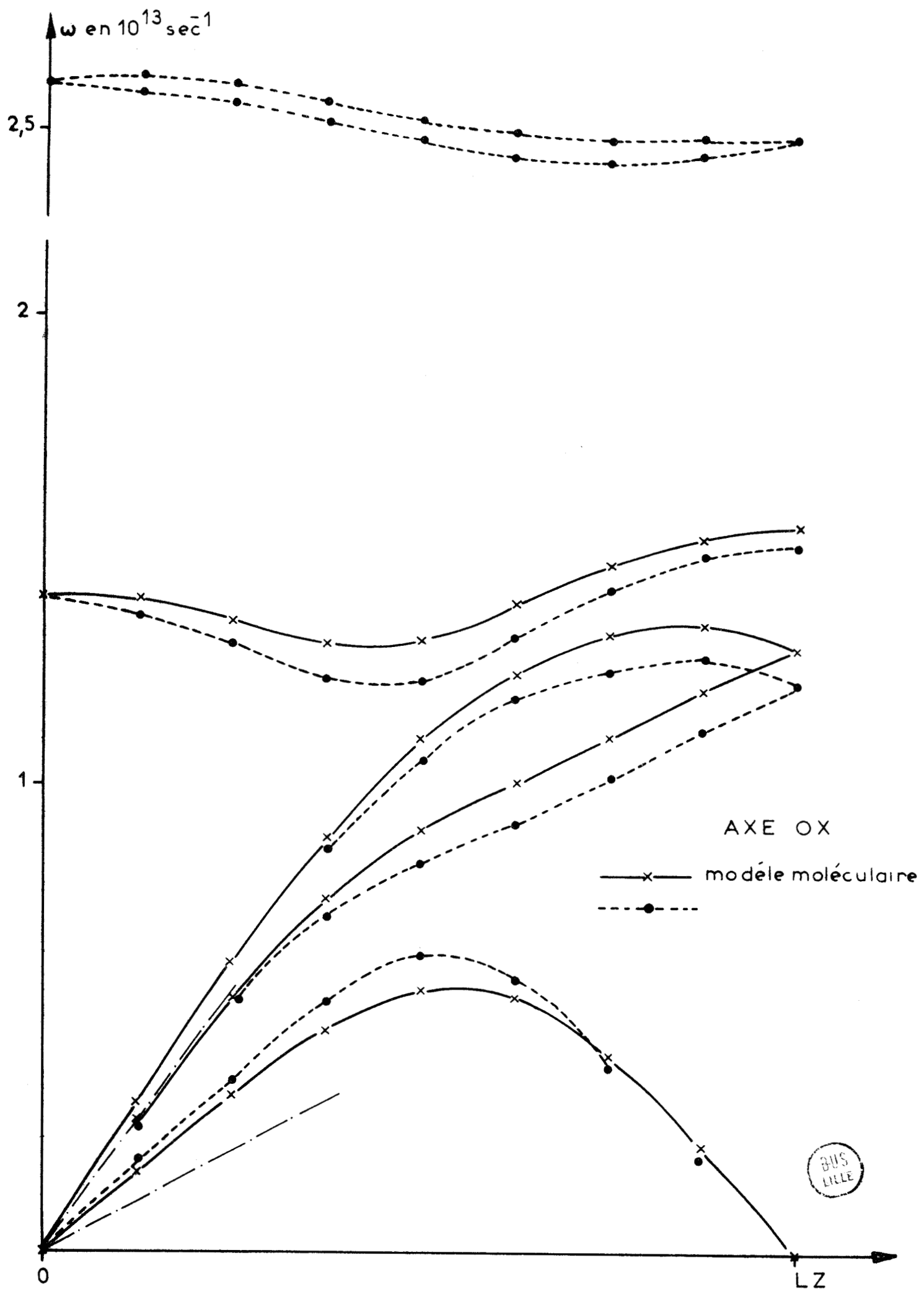
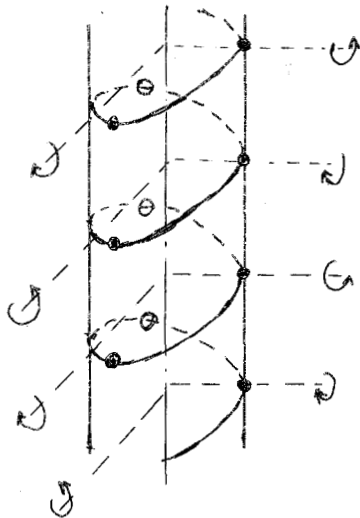


FIGURE: 1



Deux modes externes ne sont pas décrits par ce modèle. Nous pourrions proposer, au lieu des rotations θ_x et θ_y interdites, des balancements périodiques des chaînes autour d'axes parallèles entre eux, et négliger la partie potentielle due aux coordonnées internes. Les résultats obtenus ne sont guère satisfaisants. Par contre, si l'on tient compte de l'énergie potentielle des chaînes, avec les constantes d'interaction du cristal, on obtient six modes dont les

quatre précédents et deux modes identifiables aux modes E internes. Noter que le couplage entre modes est le suivant :

γ_{11}	γ_{14}					x
	γ_{44}					θ_x
		γ_{22}	γ_{23}	γ_{25}	γ_{26}	y
			γ_{33}	γ_{35}	γ_{36}	z
				γ_{55}	γ_{56}	θ_y
					γ_{66}	θ_z

le long de l'axe d'ordre deux.

3 - Les modèles atomiques.

Hulin [5] a proposé le modèle suivant :

- . Une interaction radiale entre atomes premiers voisins de chaînes différentes, de constante de force B ;

- . Une interaction le long de la chaîne, radiale entre premiers voisins et de constante A, angulaire entre seconds voisins et de constante C.

Il détermine les constantes à partir des valeurs expérimentales des constantes élastiques et c'est la raison pour laquelle ce modèle calcule de bonnes vitesses acoustiques.

Par contre, les modes optiques et notamment les fréquences principales sont supérieures à celles observées en diffusion Raman. De plus, le pouvoir diffusant estimé le long de l'axe d'ordre 2, inférieur au pouvoir diffusant mesuré, indique que les fréquences des divers modes, en limite de zone sont également trop élevées.

Plus tard, Geick et Schröder [6], tout en conservant l'interaction précédente entre chaînes, proposèrent un modèle tensoriel pour l'interaction des atomes de la chaîne. Se limitant aux seconds voisins, cette interaction introduit six paramètres déterminés à partir des valeurs expérimentales de trois fréquences principales (2 E et 1 A 2) et de trois constantes élastiques C_{13} , C_{33} , C_{44} . Ce modèle se révèle satisfaisant, excepté pour le mode acoustique transversal de fréquences les plus basses pour un vecteur d'onde piloté par l'axe 2.

Nous avons reconsidéré les deux modèles ci-dessus et déterminé les constantes de forces à partir des données expérimentales suivantes :

- six constantes élastiques,
- quatre fréquences principales, le mode A1 actif en Raman ayant été observé depuis.

Ils ont alors donné sensiblement les mêmes courbes de dispersion suivant les axes Ox, Oy, et Oz et des pouvoirs diffusants comparables.

Enfin, nous avons étudié une extension du modèle de Hulin, en considérant une interaction du type torsion entre les troisièmes voisins de la chaîne. Si, grâce à un paramètre supplémentaire, l'accord est satisfaisant pour les fréquences principales et les constantes élastiques, le pouvoir diffusant qu'il donne est trop important en raison d'une courbe de dispersion acoustique trop basse le long de l'axe d'ordre 2.

Avant de décrire plus en détail chacun de ces modèles, rappelons quelques résultats d'élasticité dynamique applicables au calcul des constantes élastiques.

Nous identifierons la matrice

$$D_{ij} = - \frac{1}{2\bar{\omega}} \sum_{k\lambda} Q_k Q_\lambda (C_{ik,j\lambda} + C_{i\lambda,kj}) \quad (\bar{\omega} : \text{densité})$$

qui intervient dans l'équation de propagation

$$(\Omega^2 E - D) u = 0$$

d'une onde plane monochromatique d'amplitude u et de vecteur d'onde unitaire Q dans un milieu élastique continu

à la matrice $\frac{A}{m}$ (m : masse de la maille) des ondes élastiques de basse fréquence, définie comme suit :

$$A_{\alpha\beta} = \sum_{jk} \Gamma_2 \begin{matrix} j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} + \sum_{\epsilon} \sum_{jk} \Gamma_1 \begin{matrix} j & k \\ \alpha & \epsilon \end{matrix} y_{\epsilon\beta}^k$$

les quantités $y_{\epsilon,\beta}^k$ étant elles-mêmes, solutions du système linéaire

$$\sum_{\epsilon k} \Gamma_0 \begin{matrix} j & k \\ \alpha & \epsilon \end{matrix} y_{\epsilon,\beta}^k + \sum_k \Gamma_1 \begin{matrix} j & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} = 0$$

Les matrices Γ_0 , Γ_1 , Γ_2 sont respectivement les termes successifs du développement en série de la matrice de Fourier

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \sum_b C_{j\alpha}^b \exp i \sigma (\vec{b} + \vec{j} - \vec{k})$$

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_1 \sigma + \Gamma_2 \sigma^2 + \dots$$

Noter que Γ_0 étant singulière, le système linéaire est d'ordre $3(g-1)$ où g est le nombre d'atomes dans la maille.

La résolution du système linéaire nécessite l'inversion d'une sous matrice régulière de Γ_0 ou sa diagonalisation. Une base adaptée à la symétrie est obtenue grâce aux projecteurs construits à partir d'un groupe d'opérateurs homomorphe au groupe $D_3 |12|$. Hulin donne la matrice de passage à la base adaptée.

1) Modèle de Hulin modifié

L'énergie potentielle comprend, dans l'approximation harmonique, une partie radiale

$$\delta U_R = \sum_{mj,pk} \phi''_{pk}{}^{mj} \left| x_{pk}^{mj} (u_j^m - u_k^p) \right|^2$$

avec une constante de force $\frac{A}{4\phi''_1} = \frac{4\phi''_1}{m}$ pour les premiers voisins de la même chaîne et la constante $B = \frac{\phi''_2}{m}$ pour les premiers voisins de chaînes différentes, une partie angulaire

$$U_A = \sum_{mj,pk,nl} \psi''_{mj}{}^{pknl} \left| \delta \log \cos \theta_j^m \right|^2$$

et une partie de torsion

$$\delta U_T = \sum_{mj,pk,nl,ri} \textcircled{H}'' \left| \delta \log \cos \tau \right|^2$$

On posera par la suite

$$C = \frac{4\psi''}{m} \quad \text{et} \quad D = \frac{12}{m} \frac{r^{-6}}{\sin^4 \theta} \textcircled{H}''$$

$$\frac{C_{11} + C_{12}}{2} = \frac{m}{v \alpha'} \times \frac{27}{8} a^2 \rho^2 (3\rho - 2a)^2 B (A + D')$$

$$C_{13} = \frac{\mu}{v \alpha'} \left[\frac{3}{4} \rho c^2 (2a - 3\rho) B (a A + \frac{6 \rho K''}{1-2x} D') \right]$$

$$C_{44} = \frac{m}{v(\alpha\beta - \gamma^2)} \left[\frac{c^4 a^2}{4} B \left| a^2 AB + 3C' (2A + B K''^2) \right| \right]$$

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \frac{m}{v(\alpha\beta - \gamma^2)} \left[\frac{9}{16} c^2 a^2 B \left| \frac{a^4}{3} AB + 6\rho^4 (3\rho^2 - 3a\rho + a^2) C' (A + KB) \right| \right]$$

$$K = 0,607$$

$$C_{14} = \frac{m}{v(\alpha\beta - \gamma^2)} \left[3 \frac{\sqrt{3}}{8} c^3 a^2 B \left| \frac{a^3}{3} AB + 3 C' \rho^3 (A - K'B) \right| \right]$$

$$K' = -0,037$$

(v : volume de la maille)

Une procédure moindre carré attribue les valeurs suivantes aux paramètres

$$\begin{aligned} A &= 0.374 \\ B &= 0.066 \\ C &= 0.274 \quad 10^{26} A^{0.2} s^{-2} \quad A^{0.2} \\ D &= -0.0058 \quad 10^{26} A^{0.8} s^{-2} \quad A^{0.2} \end{aligned}$$

avec les écarts suivants ($G_{cal} - G_{mes} / G_{mes}$)

ω_{A_1}	ω_{A_2}	ω_{E_1}	ω_{E_2}	$\frac{C_{11} + C_{12}}{2}$	C_{13}	C_{33}	C_{44}	$\frac{C_{11} - C_{12}}{2}$	C_{14}
-0.9	0.18	0.02	0.004	0.06	-0.09	-0.16	-0.26	0.11	0.12

Hulin

-0.11	0.14	0.04	0.11	0.01	-0.02	-0.30	-0.24	0.21	0.02
-------	------	------	------	------	-------	-------	-------	------	------

puis dans le modèle d'Hulin

$$\left. \begin{aligned} A &= 0.389 \\ B &= 0.064 \\ C &= 0.118 \end{aligned} \right\} 10^{26} A^{0.2} \text{ sec}^{-2}$$

Les courbes de dispersion pour des vecteurs d'onde dirigés selon les axes Ox Oy et Oz sont visibles sur les figures 2, 3, 4 respectivement.

2) Modèle de Geick et Schröder

L'interaction inter-chaîne est la même que précédemment, par contre, l'interaction le long de la chaîne entre premiers et seconds voisins est choisie tensorielle.

Deux coefficients de couplage sont introduits, symétriques :

$$C_{12} = m \begin{pmatrix} A & F & E \\ & B & D \\ & & C \end{pmatrix} \text{ et } C'_{12} \text{ idem. en prime}$$

Les opérations de symétrie du groupe réduisent à 8 le nombre des paramètres indépendants $F = (B - A) \sqrt{3}/2$ et $E = -D \sqrt{3}$

L'invariance par translation définit les coefficients singuliers C°_{jj} ($j = 1, 2, 3$) et l'invariance par rotation impose trois relations entre les paramètres :

$$\begin{aligned} \frac{3\sqrt{3}}{2} \rho (C + C') &= c (D - 2D') \\ 3 \rho \sqrt{3} (D + D') &= c |A - B - 2(A' - B')| \\ 3 (B + B') &= A + A' \end{aligned}$$

Restent donc six paramètres indépendants.

La matrice de Fourier subit la même décomposition au centre de la zone et donne les valeurs suivantes.

$$\begin{aligned} \alpha' &= -12 (B + B') + \frac{9}{2} (2\rho - a)^2 \mathcal{B} \\ \alpha &= -3 (C + C') + \frac{2c^2}{3} \mathcal{B} \\ \beta &= -6 (B + B') + 3 (3\rho^2 - 3a\rho + a^2) \mathcal{B} \\ \gamma &= -3 \sqrt{2} (D + D') + \frac{3\sqrt{2}}{2\sqrt{3}} C (2\rho - a) \mathcal{B} \\ \beta' &= \frac{3}{2} a^2 \mathcal{B} \end{aligned}$$

Noter que la fréquence du mode A2 est inchangée. L'étape suivante est le calcul des constantes élastiques. On obtient deux expressions différentes pour C_{44} ($\frac{3C_{44} + C_{55}}{2}$ et $\frac{C_{44} + C_{55}}{2}$) qui égalées conduisent à la relation supplémentaire.

$$27 \rho^2 (C + C') = c^2 (A + B + 4 (A' + B'))$$

Les expressions des constantes élastiques sont alors les suivantes

$$\begin{aligned} C_{11} = \bar{\omega} \left\{ \frac{27}{2} \rho^2 (B + B') - \frac{9}{4} \mathcal{B} (3\rho^2 - 3a\rho + a^2)^2 + \frac{16u^2}{3\alpha'} \right. \\ \left. + \frac{1}{\alpha\beta - \gamma^2} (\mathcal{E} \beta V^2 + \frac{4}{3} \alpha u^2 + 4\sqrt{2} \gamma uV) \right\} \end{aligned}$$

$$\frac{C_{11}+C_{12}}{2} = \bar{\omega} \left\{ 9 \rho^2 (B + B') - \frac{3}{2} \beta (3\rho^2 - 3a\rho + a^2)^2 + \frac{16 u^2}{3\alpha'} \right\}$$

$$C_{14} = \bar{\omega} \left\{ \frac{9}{2} \rho^2 (D + D') - \frac{9\rho c}{4\sqrt{3}} (2\rho^2 - 3a\rho + a^2) \beta \right. \\ \left. - \frac{1}{\alpha\beta \gamma^2} (2\sqrt{2} \gamma(uw + 3V^2) - 4uV\alpha - 6Vw\beta) \right\}$$

$$C_{44} = \bar{\omega} \left\{ \frac{9}{2} \rho^2 (C + C') - \frac{\beta}{3} c^2 (3\rho^2 - 3q\rho + a^2) \right. \\ \left. - \frac{1}{\gamma^2} (12\sqrt{2} uw \gamma - 12V^2\alpha - 6w^2\beta) \right\}$$

$$C_{33} = \bar{\omega} \left\{ \frac{c^2}{3} (C + 4C') - \frac{2c^4 \alpha\beta}{27} \beta + \frac{12w^2}{\alpha'} \right\}$$

$$C_{13} = \bar{\omega} \left\{ \frac{9}{2} \rho^2 (C + C') - \frac{c^2 \beta}{3} (3\rho^2 - 3a\rho + a^2) + 8 \frac{uw}{\alpha'} \right\}$$

avec

$$u = \frac{9}{2} \rho (B + B') + \frac{9}{8} (a - 2\rho) (3\rho^2 - 3a\rho + a^2) \beta$$

$$V = \frac{3\rho}{2} (D + D') - \frac{\beta c}{4\sqrt{3}} (6\rho^2 - 6a\rho + a^2)$$

$$w = \frac{3}{2} \rho (C + C') + \beta \frac{c^2}{8} (a - 2\rho).$$

La même procédure permet le calcul des coefficients de couplage :

$$\beta = 0.066 \quad 10^{26} \text{ A}^{-2} \text{ sec}^{-2}$$

1ers voisins type 12	{	$\begin{matrix} - 1.236 & 0.642 & 1.03 \\ & - 0.494 & - 0.594 \\ & & - 0.882 \end{matrix}$	} 10^{26} sec^{-2}
2e voisins type 13	{	$\begin{matrix} - 0.013 & 0.082 & - 0.099 \\ & 0.081 & 0.057 \\ & & - 0.496 \end{matrix}$	} 10^{26} sec^{-2}

et donne les écarts suivants

ω_{A_1}	ω_{A_2}	ω_{E_1}	ω_{E_2}	C_{33}	C_{13}	$\frac{C_{11}+C_{12}}{2}$	C_{11}	C_{14}	C_{44}
-0.09	0.07	-0.05	0.07	0	-0.09	-0.01	-0.05	0.01	0.22

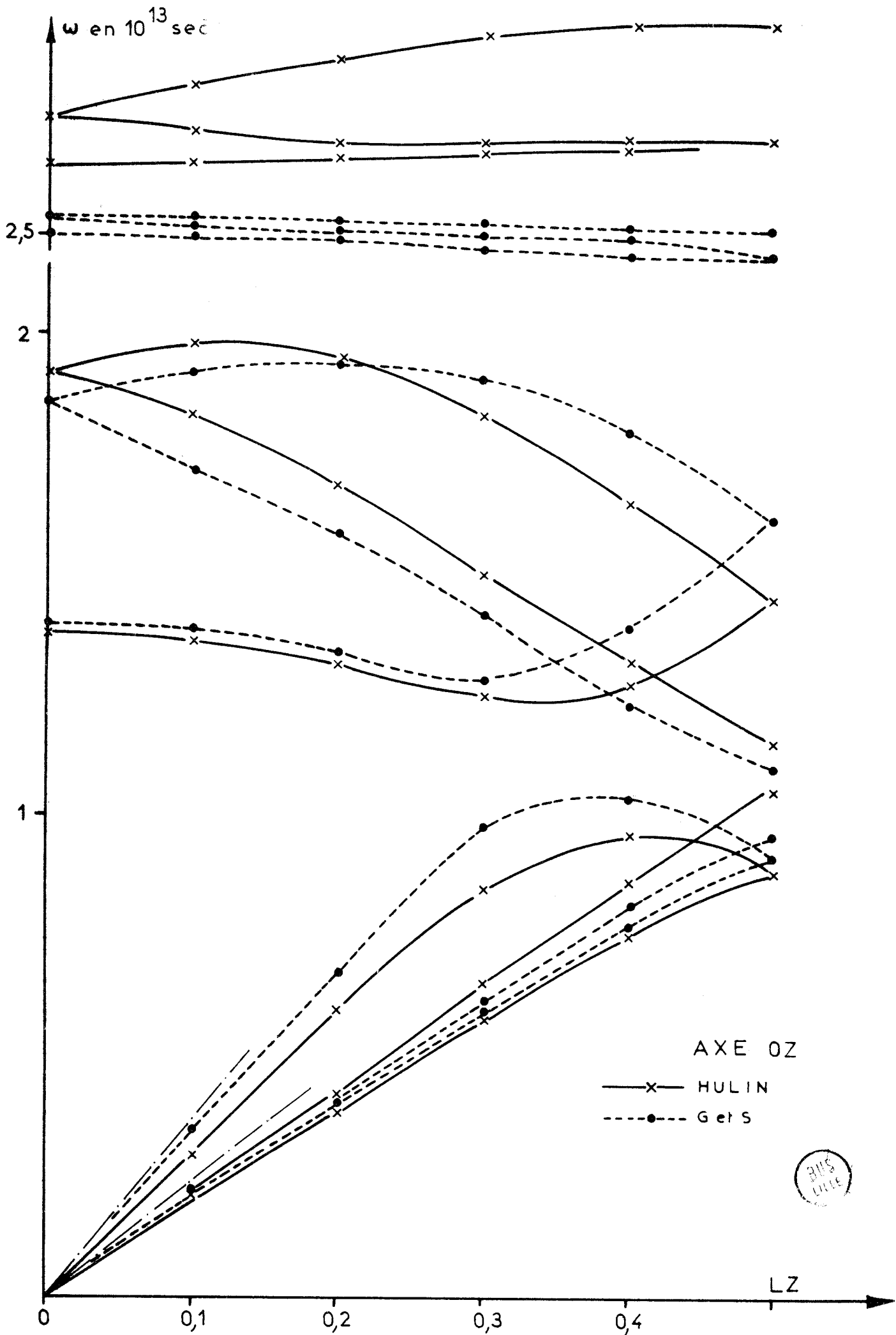


FIGURE : 2

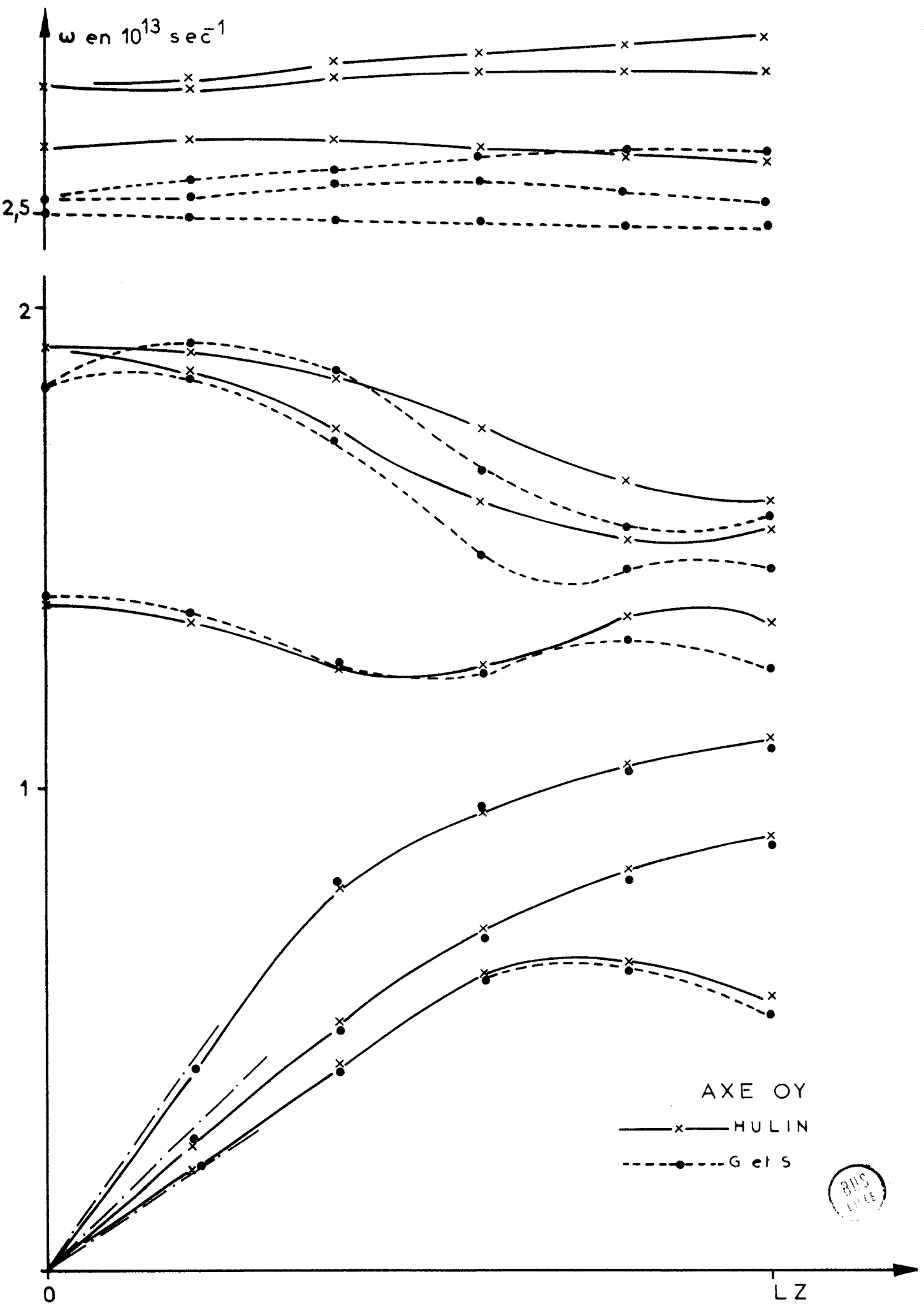


FIGURE: 3

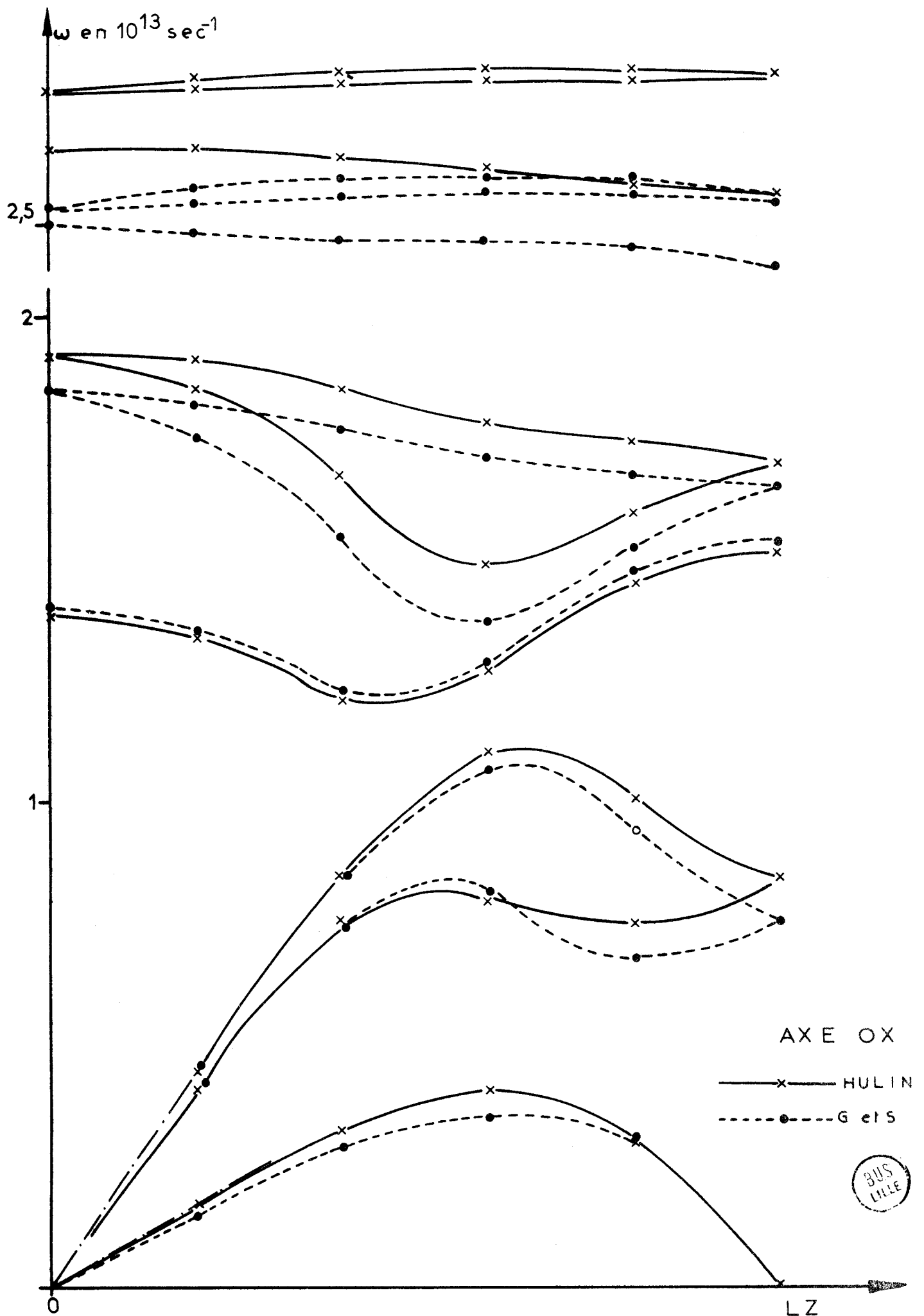


FIGURE : 4

Les courbes de dispersion des fréquences pour ce second modèle sont tout à fait comparables pour les directions OX, OY, OZ et pour les modes acoustiques et les trois modes optiques de fréquences les plus basses, à celles obtenues du modèle de Hulin modifié.

CHAPITRE IV

A - La mesure du pouvoir diffusant

Nous avons utilisé un spectromètre Laval (fig. 7). La source est un tube scellé à anticathode de molybdène, alimenté sous une tension de 32 KV (la raie k α moyen étant émise à partir de 17 KV). Le faisceau de rayons X issu du tube est réfléchi par un monochromateur courbé de quartz puis limité en largeur et hauteur par deux fentes dont la seconde voisine de la focale élimine la diffusion par les bords de la première. La divergence réelle du faisceau est $9.3 \cdot 10^{-3}$ rd dans un plan horizontal, $20,3 \cdot 10^{-3}$ rd dans un plan vertical.

Le cristal est placé au centre de la platine du spectromètre, sur une tête goniométrique. Le récepteur est un compteur à scintillations dont le support réalise les angles de diffusion compris entre 0 et 120°.

Les cristaux étant opaques, nous avons opéré par réflexion et pour des faisceaux incident et diffusé également inclinés sur la face réfléchissante.

Le pouvoir diffusant global moyen vaut, dans ces conditions :

$$P_{gm} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \left(\frac{\mu}{n} \right) \frac{2}{\pi} \frac{1}{d\Omega}$$

où Φ_0 est le flux incident total, Φ le flux diffusé dans le compteur vu du centre du goniomètre sous l'angle solide $d\Omega$, Π l'intensité diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions d'éclairement θ et de polarisation ϕ

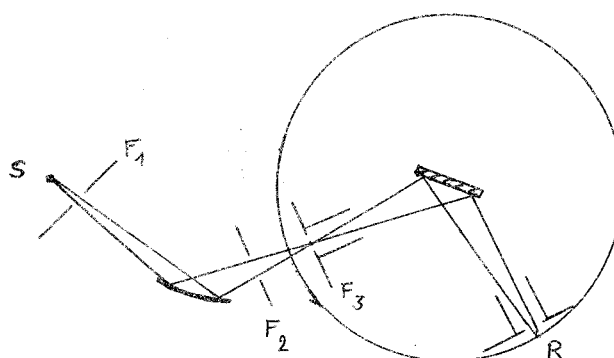
$$\Pi = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\phi}{1 + \cos^2 2\phi}$$

et $\frac{\mu}{n}$ le coefficient d'absorption linéaire électronique.

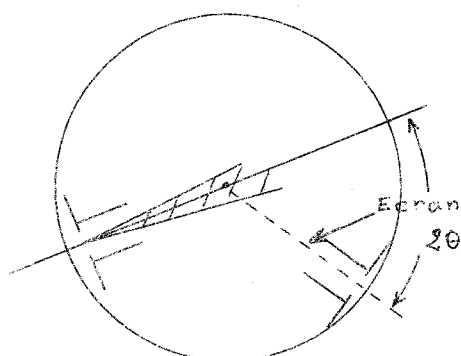
Ceci est valable pour un faisceau incident constitué de rayons parallèles.

Compte-tenu des divergences entrante et sortante ($d\Omega$ de l'ordre de 10^{-3} rd) les corrections dites de divergence ne sont pas nécessaires, sauf peut-être au voisinage des noeuds.

Le flux diffusé Φ comprend la diffusion Compton, la diffusion de l'air et le bruit de fond du dispositif de comptage électronique. Ces diverses grandeurs, mesurées ou calculées, seront soustraites au Pgm.



La mesure du pouvoir diffusant de l'air se fait en l'absence de cristal. Il s'agit d'intéresser le même volume que dans la mesure du Pgm, celui qui est situé sur le trajet du faisceau incident en avant du cristal. Un écran est placé devant la fente réceptrice, il borde une réflexion sélective et en l'absence du cristal absorbe la diffusion de la masse d'air située derrière celui-ci.

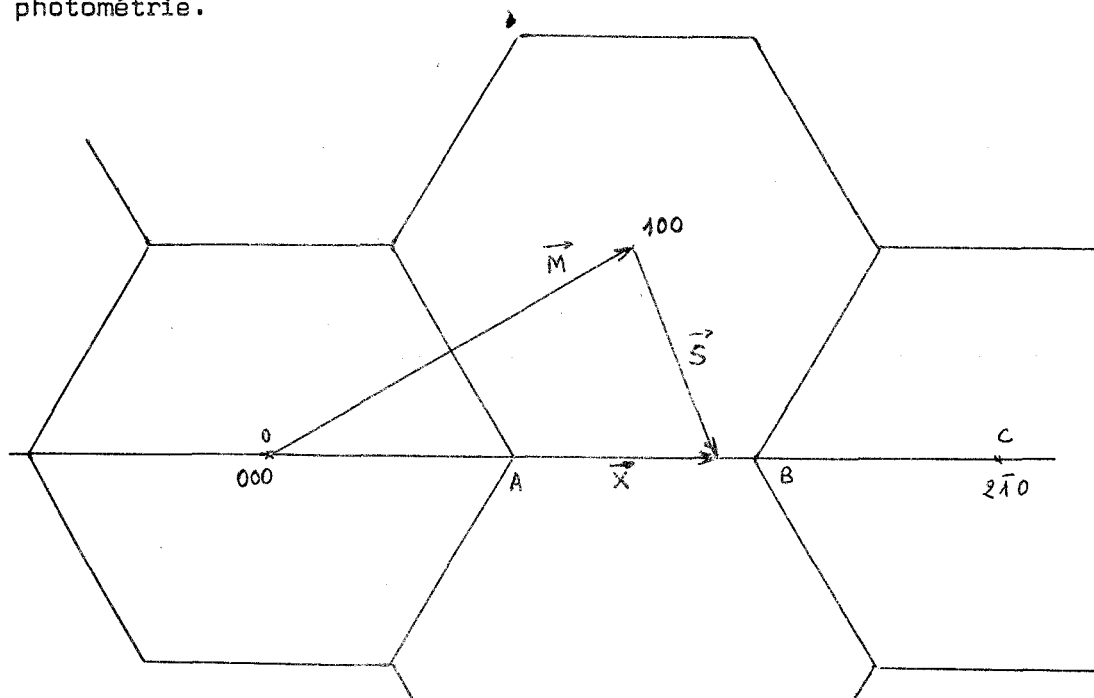


Des mesures ont été faites pour un vecteur de diffusion porté par l'axe deux, pour divers échantillons et diverses divergences du faisceau diffusé. Les résultats sont comparables entre eux excepté au voisinage des noeuds du réseau réciproque. Nous avons utilisé le maximum des possibilités du spectromètre (2 θ max) et du cristal (2 θ min), ce qui permet d'explorer le domaine $0.13 < X < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$. La totalité des résultats n'est pas exploitable. Deux séries de mesures furent également faites par un vecteur de diffusion porté par l'axe trois et l'axe 2 du réseau réciproque. (Voir résultats tableaux :)

B - Le calcul du pouvoir diffusant.

1) du premier ordre

Nous avons calculé le pouvoir diffusant du premier ordre pour les divers modèles proposés, y compris le modèle moléculaire et pour diverses directions de diffusion. Ce calcul est banal excepté dans la direction de l'axe deux, et pour certains domaines du vecteur de diffusion. Examinons une telle photométrie.



Lorsque le vecteur de diffusion décrit le segment joignant les noeuds 000 et $2\bar{1}0$, il traverse trois rayons de zone, dont deux ont la direction de l'axe deux encadrant le troisième lequel est une limite de zone.

La matrice de Fourier admet une décomposition en deux blocs, pour un vecteur d'onde porté par l'axe deux, l'un étant constitué de quatre modes de symétrie A 1, l'autre de cinq modes de symétrie A 2 [13]. Seuls les modes de symétrie A 1 contribuent au pouvoir diffusant du 1er ordre parmi lesquels on reconnaît le mode acoustique longitudinal, le mode optique A 1 et l'un de chacun des modes optiques dégénérés au centre et en limite de zone. De plus, grâce au terme E/v^2 la contribution de l'acoustique est prépondérante (99 % de la contribution totale - le calcul numérique en fait foi). Il est d'ailleurs remarquable que dans le modèle moléculaire, ce mode intervient seul. Comme de plus il est découplé des autres, le calcul est alors immédiat. La mesure du pouvoir diffusant le long de OA permet donc d'atteindre la courbe de dispersion de l'acoustique longitudinale.

2) Du second ordre.

Le long de l'axe 3, le calcul fut effectué par Lussiez [13]. Nous avons exploité ses résultats. Dans les directions Ox et Oy, une approximation est calculée d'après la matrice élastique, c'est-à-dire pour trois modes acoustiques ayant des courbes de dispersions linéaires, avec 900 points dans la zone de Brillouin.

Un calcul plus correct fut ensuite fait sur 900 points pour l'un des modèles de Hulin. Signalons que les valeurs du tenseur de Debye Waller furent empruntées à More [14] pour B_{33} et à Warin pour $B_{11} = B_{22} = 0.42 \text{ \AA}^2$.

C - Les résultats.

Il semble qu'il ne faille pas accorder de crédit aux résultats obtenus dès que $X = 1 \text{ \AA}^{-1}$. A la température ordinaire et pour des amplitudes quadratiques moyennes tirées des valeurs $B_{11} = B_{22} = 0.4 \text{ \AA}^2$ et $B_{33} = 0.3 \text{ \AA}^2$. Cette valeur est le rayon de convergence de la série du pouvoir diffusant.

1) Vecteur de diffusion porté par l'axe 3

Disposant d'une rotation du cristal autour d'un axe perpendiculaire à la face réfléchissante, nous avons évité les doubles réflexions signalées dans [13]. Posant $X = n/(8.c)$, nous avons exploré $n = 12$ à 95. Les valeurs de P_c et P_2 ont été calculées par Lussiez. L'accord est satisfaisant jusqu'au noeud 006 lequel correspond à $X = 1$. Au-delà, P_1 calculé est inférieur au P_1 mesuré.

Vecteur de diffusion selon l'axe 3.

n	P _{gm}	P _c	P ₂	P ₁ mes = P _{gm} - P _c - P ₂
12	1.20	0.13	0.02	1.05
13	1.22	0.14	0.03	1.05
14	1.28	0.15	0.045	1.08
15	1.36	0.16	0.06	1.14
16	DR	0.17	-	-
17	1.48	0.18	0.1	1.2
18	1.60	0.19	0.11	1.3
19	2.02	0.20	0.135	1.69
20	2.75	0.215	0.165	2.47
21	4.38	0.225	0.24	3.92
22	9.22	0.235	0.4	8.59
23	31	0.245	1.05	29.7
24	N	0.26	-	-
25	47.6	0.27	1.2	46.1
26	11.4	0.28	0.65	10.45
27	6.01	0.29	0.47	5.25
28	4.20	0.30	0.42	3.48
29	3.20	0.31	0.45	2.44
30	2.79	0.315	0.47	2.01
31	2.53	0.325	0.53	2.68
32	DR	0.335	-	-
33	2.55	0.340	0.59	1.62
34	2.22	0.350	0.59	1.26
35	2.19	0.355	0.59	1.24
36	2.16	0.36	0.60	1.22
37	2.23	0.365	0.64	1.23
38	2.32	0.37	0.72	1.23
39	2.46	0.375	0.80	1.29
40	DR	0.38	-	-
41	3.25	0.385	0.9	1.97
42	3.25	0.385	0.9	2.21
43	4.01	0.395	0.95	2.67
44	5.61	0.40	1.02	4.19
45	9.15	0.405	1.26	6.49
46	14.41	0.41	1.92	12.08
47	42.09	0.415	4.3	36.38
48	N	0.425	-	-



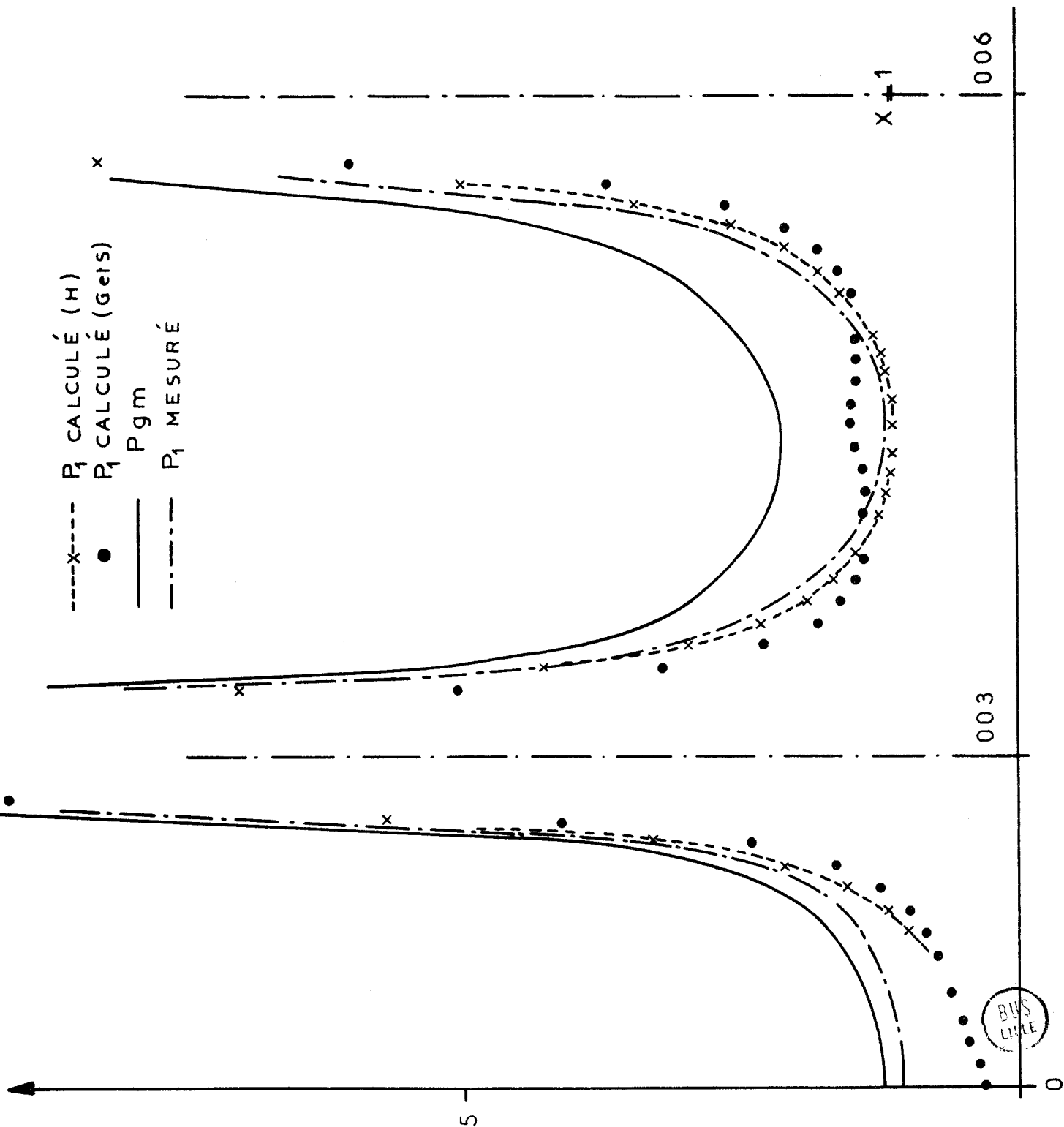
49	75.9	0.43	4.5	71.
50	17.4	0.435	2.1	14.7
51	9.28	0.44	1.35	7.49
52	6.48	0.445	1.17	4.87
53	5.04	0.45	1.13	3.46
54	4.2	0.455	1.12	2.63
55	3.83	0.46	1.12	2.25
56	DR	0.465	-	-
57	3.56	0.465	1.13	1.97
58	3.37	0.47	1.05	1.85
59	3.06	0.475	0.96	1.63
60	3.20	0.48	0.96	1.76
61	3.2	0.485	0.96	1.76
62	3.34	0.49	1.03	1.82
63	3.49	0.495	1.09	1.91
64	DR	0.5	-	-
65	4.13	0.5	1.10	2.53
66	4.66	0.505	1.03	3.13
67	5.35	0.51	1.03	3.80
68	6.16	0.515	1.04	4.60
69	7.96	0.515	1.05	3.25
70	13.85	0.52		
71	33.7	0.52		
72	N			

DR : double réflexion

N : Noeud.

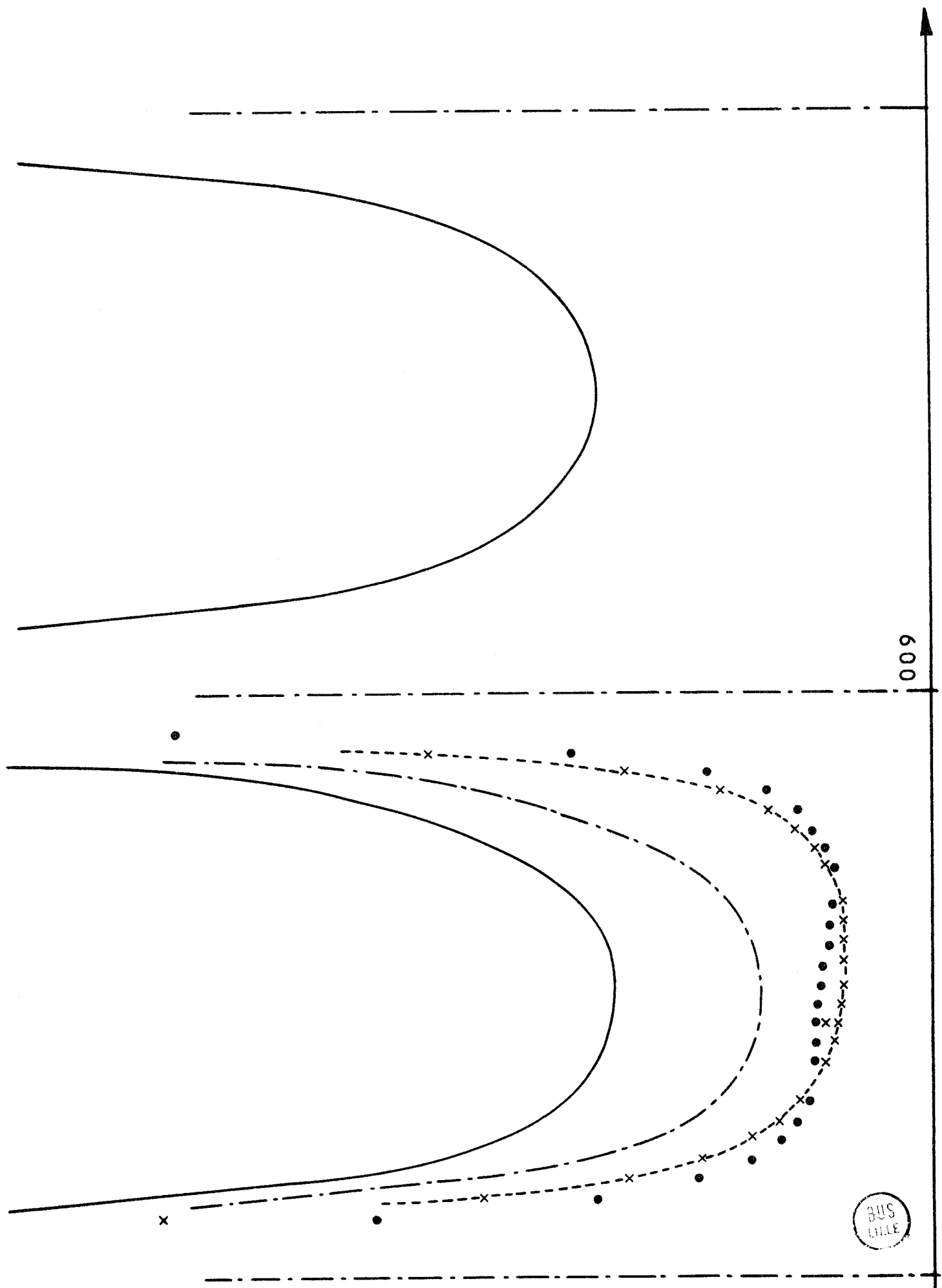


Pouvoir diffusant pour un vecteur de diffusion porté par l'axe d'ordre 3



600

BUS
LILLE



2) Vecteur de diffusion porté par l'axe deux

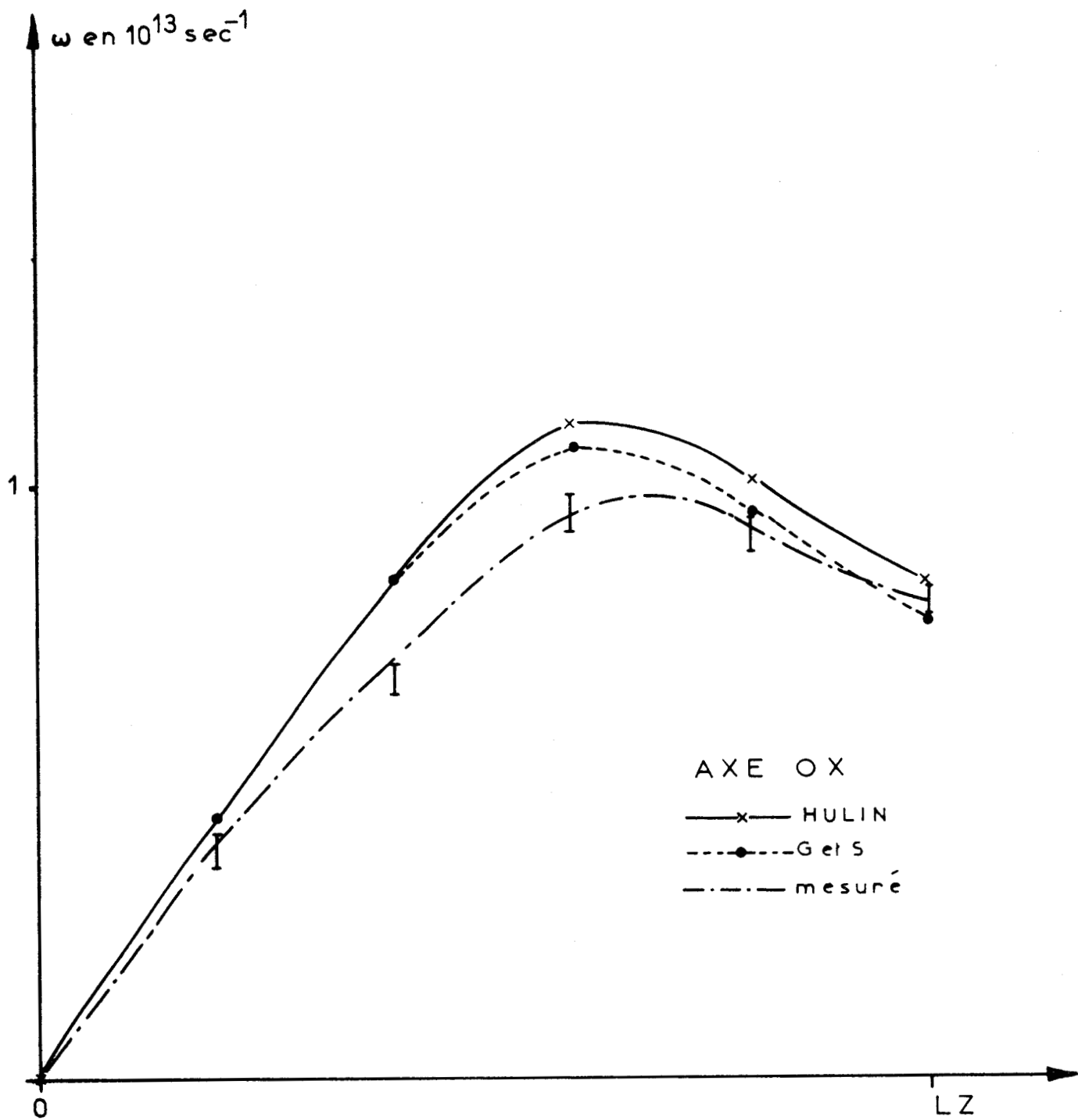
Le modèle de Hulin et celui de Geick - Schroeder donnent le même pouvoir diffusant de premier ordre. Le pouvoir diffusant du second ordre si tant est qu'on puisse le considérer comme un terme correctif est calculé avec l'un des modèles - celui de Hulin - et vaut pour le second dès que les courbes de dispersion de fréquences sont voisines.

Dès que $X > 1$, P_2 est du même ordre de grandeur que P_1 et l'accord cesse d'être satisfaisant entre P_1 mesuré et P_1 calculé. La partie exploitable est comprise entre les noeuds 210 et 420 qui comprend deux rayons de zone parallèles à l'axe d'ordre deux ;

elle conduit au calcul de la courbe de dispersion des fréquences du mode acoustique longitudinal Ox .

n	P_1 mes	P_1 (H)	P_1 (G et S)	fréquences déduites du P_1 mesuré	
				ω (H)	ω (G - S)
16	20.42	17.85	17.79	0.41	0.41
17	9.02	5.91	5.79	0.69	0.69
18	5.02	3.99	3.92	0.99	0.94
19	4.68	4.04	4.14	0.94	0.89
20	5.19	5.09	4.53	0.84	0.78
-					
25	4.87	4.83	6.10	0.84	0.83
26	3.66	3.10	3.80	0.93	0.95
27	3.23	2.20	2.58	0.92	0.95
28	3.89	2.30	2.61	0.65	0.68
29	7.88	5.61	6.08	0.36	0.39

Les résultats obtenus sont assez cohérents. Toutefois, on accordera plus de crédit à la détermination $n = 15$ à 20 qui correspond à la valeur la plus faible du module du vecteur de diffusion.



BUS
LILLE

Vecteur de diffusion selon l'axe 2

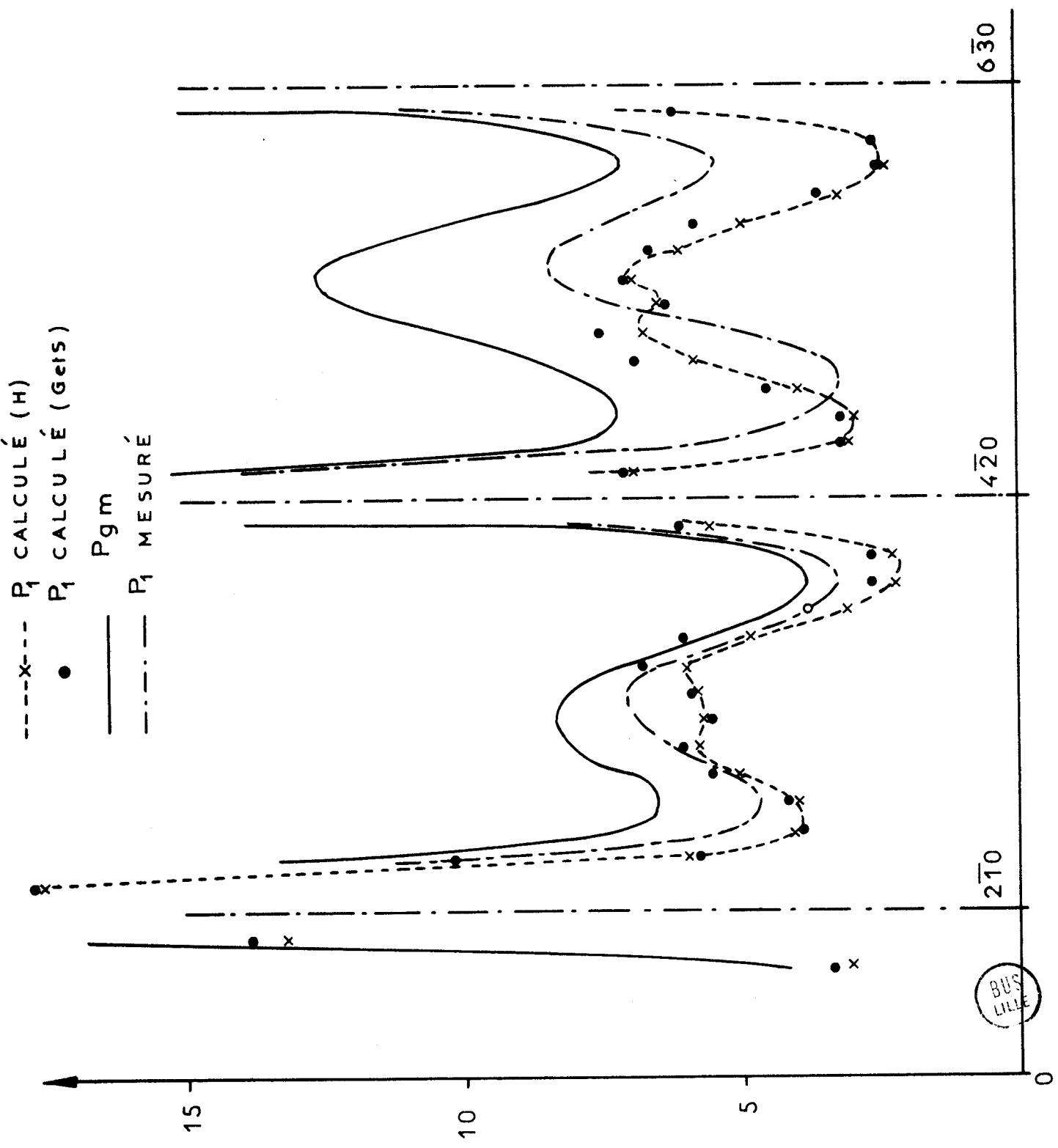
n	Pgm	Pc	P2	P ₁ mes
13	4.55	0.188	0.12	4.22
14	16.94	0.206	0.17	16.46
15	N	-		
16	21.64	0.238	0.98	20.42
17	10.49	0.254	1.22	9.02
18	7.10	0.270	1.41	5.02
19	6.51	0.285	1.55	5.68
20	7.11	0.30	1.62	5.19
21	8.01	0.313	1.40	6.30
22	8.30	0.328	1.09	6.88
23	8.14	0.342	0.73	7.07
24	7.06	0.355	0.43	6.27
25	5.56	0.368	0.32	4.87
26	4.29	0.38	0.25	3.66
27	3.80	0.393	0.18	3.23
28	4.41	0.405	0.12	3.89
29	8.35	0.415	0.05	7.88
30	N	-		
31	15.25	0.438	0.88	13.93
32	7.88	0.449	1.84	5.59
33	7.17	0.458	2.86	3.85
34	7.61	0.469	3.92	3.22
35	8.80	0.479	4.95	3.37
36	10.31	0.488	4.80	5.02
37	11.99	0.497	4.43	7.06
38	12.63	0.506	3.82	8.31
39	11.81	0.515	3.00	8.29
40	10.00	0.522	2.08	7.40
41	8.35	0.529	1.55	6.27
42	7.14	0.536	1.16	5.44
43	7.85	0.543	0.87	6.44
44	11.71	0.550	0.59	10.57
45	N			
46	11.16	0.562	0.12	10.48
47	5.60	0.568	0.04	4.99

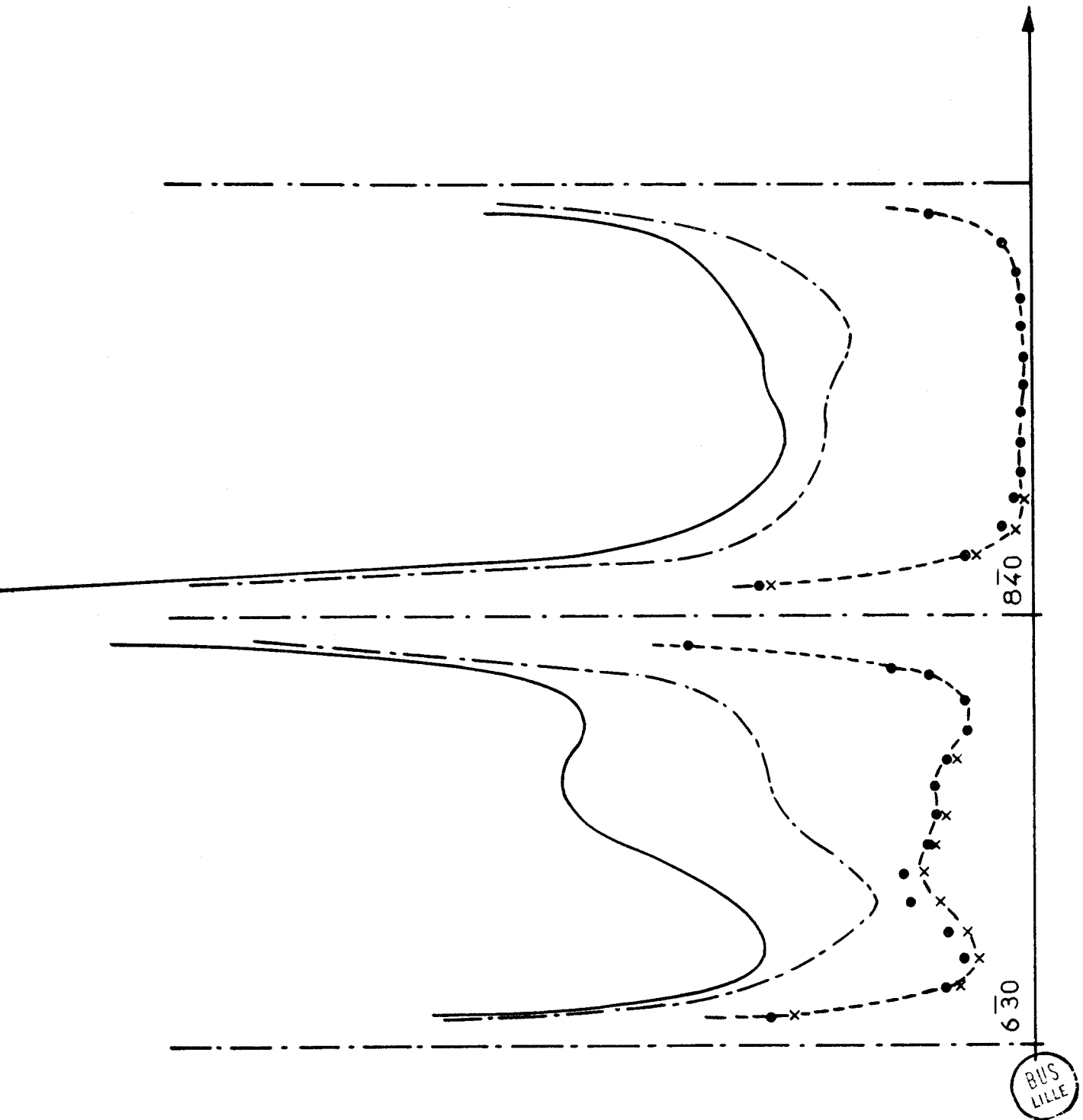


48	4.72	0.573	0.30	3.85
49	4.85	0.578	1.04	3.23
50	5.33	0.583	2.03	2.72
51	6.15	0.588	2.35	3.21
52	7.13	0.593	2.71	3.83
53	7.96	0.597	2.98	4.38
54	8.23	0.602	3.06	4.57
55	8.20	0.606	2.06	4.73
56	7.83	0.610	2.34	4.88
57	7.94	0.613	1.94	5.39
58	9.28	0.617	1.66	7.00
59	15.18	0.62	1.48	13.08
60	N	-		
61	17.49	0.626	2.49	14.38
62	8.17	0.629	1.39	6.15
63	5.94	0.632	0.66	4.65
64	4.96	0.635	0.24	4.09
65	4.46	0.638	0.11	3.71
66	4.28	0.640	0.05	3.59
67	4.39	0.643	0.17	3.58
68	4.59	0.647	0.43	3.51
69	4.65	0.649	0.76	3.24
70	4.93	0.650	1.07	3.21
71	5.19	0.652	0.93	3.61
72	5.64	0.654	0.81	4.18
73	6.31	0.655	0.72	4.94
74	9.05	0.656	0.68	7.71
75	N			



Pouvoir diffusant pour un vecteur de diffusion porté par l'axe d'ordre 2





Des mesures de pouvoir diffusant à basse température (ébullition de l'azote) mériteraient d'être effectuées dans le but d'étendre le domaine de comparaison limité à la température ambiante à $X < 1$. En effet, le facteur de Debye Waller variant approximativement comme T - température absolue - le rayon de convergence de la série varie comme $1/\sqrt{T}$. D'autre part, entre les températures d'inversion de P_1 et P_2 , il est possible de trouver un domaine de température où le rapport P_2/P_1 est inférieur à sa valeur à l'ambiante. Ces diverses conditions réunies permettraient alors d'atteindre un ou plusieurs "rayons de zones" situés à $X > 1$ et donneraient une détermination supplémentaire de la courbe de dispersion des fréquences qui nous intéressait tout au long de ce travail.

1	Malgrange - Quentin - Thuillier Physica - Status - Solide	1964	4	139-
2	B. H. Torrie Solid State - Communication	1970	8	1899-
3	Geick - Schröder - Stuke Physica - Status - Solidi	1967	24	99-
4	Powell - Martel Bull - Americ - Phys. Soc.	1970	15	810-
5	Hulin (Thèse) Annales de Physique	1963	8	647-
6	The Physics of Se and Te Pergamon - press	1967		
6'	R. Loudon The Raman effect in crystals advances in Physics	1964		423
7	Y. Chen - R. Zallen Physical Review	1968	173	833-
8	Bright Wilson Journal of Chem. Phys.	1939	7	1047-
9	Tatsuo Miyazawa Journal of Chem. Phys.	1961	35	693-
10	Boitsov Soviet Physics Solide State	1964	5	1328-
11	G. Déprez Thèse - Université de Lille	1969		
12	Streitwolf Physica Status Solidi	1964	5	383-
13	G. Lussiez Thèse - Université de Lille	1967		
14	M. More Thèse - Université de Lille	1970.		

Monsieur le Professeur FOURET m'a confié ce travail puis y a porté un intérêt grandissant ; qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie mes camarades qui m'initèrent aux différentes techniques du laboratoire et avec lesquels j'eus de fructueuses discussions.

Je remercie vivement Monsieur DOUKHAN qui a préparé et fourni les divers échantillons de tellure que nous avons utilisés aussi bien en diffusion Raman qu'en diffusion X.

Je remercie Monsieur le Professeur DELHAYE et Monsieur WALLAERT pour l'accueil chaleureux qu'ils nous réservèrent au sein du laboratoire de Spectroscopie Raman et l'intérêt qu'ils portèrent à un problème qui leur était non familier.
