

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

FONTAINE Hubert

*

STRUCTURE ET REORIENTATIONS MOLECULAIRES DU SUCCINONITRILE EN PHASE PLASTIQUE

*

Soutenue le 19 juin 1973 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

<i>M.</i>	<i>BILLARD</i>	<i>Président</i>
<i>M.</i>	<i>FOURET</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M.</i>	<i>SCHILTZ</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme</i>	<i>LAMBERT</i>	<i>Membre invité</i>



DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

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, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-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
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques André	Génie Electrique
M. FONTAINE Jacques Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes Parents,

A ma Femme.

INTRODUCTION

Dans les cristaux plastiques moléculaires, les molécules possèdent la propriété caractéristique d'effectuer des mouvements de rotation de grande amplitude entre différentes positions d'équilibre. Ces cristaux sont généralement constitués de molécules dont le haut degré de symétrie leur confère une forme stérique facilitant leur rotation. La mise en évidence des premiers cristaux plastiques fut réalisée par J. TIMMERMANS en 1938 [1] : on en connaît actuellement plus d'une centaine [2].

L'intérêt des cristaux plastiques réside dans le fait qu'ils constituent une phase de la matière condensée intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide. Ils représentent par ailleurs un modèle physique pour les théories utilisant un ensemble de molécules (ou de dipôles) orientables, répartis aux nœuds d'un réseau triplement périodique. Les cristaux plastiques ont suscité dès leur apparition de nombreux travaux. Cependant l'absence de données structurales suffisantes limite généralement l'interprétation des résultats qui restent fragmentaires.

Dans le présent travail, nous nous sommes efforcés de réaliser, en fonction des moyens techniques dont nous pouvions disposer au laboratoire et à l'Université des Sciences et des Techniques de Lille ainsi que des collaborations extérieures, une étude aussi complète que possible d'un cristal plastique.

Notre choix s'est porté sur le succinonitrile de formule $N \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$. Ce cristal plastique présente en effet la particularité d'être constitué de molécules de faible symétrie possédant un degré de liberté de rotation interne régissant la réaction d'isomérisation : isomères gauches \rightleftharpoons isomère trans, qui joue un rôle déterminant dans l'existence de la phase plastique. Cette phase plastique s'étend sur un large domaine de température ($233^\circ K - 331^\circ K$) situé de part et d'autre de la température ambiante, ce qui permet de préparer et de conserver les monocristaux de succinonitrile sans précautions spéciales et d'effectuer leur étude en fonction de la température.

Dans la première partie de ce travail, après un rappel succinct des principales propriétés des cristaux plastiques et des résultats préalablement acquis sur le succinonitrile, nous exposerons les procédés de fabrication des différents échantillons monocristallins et nous utiliserons les renseigne-

ments complémentaires donnés par l'étude thermodynamique du changement de phase solide - solide, de la polarisation des raies Raman de vibrations internes et de la radio-cristallographie pour déterminer la structure de la phase plastique.

La seconde partie sera consacrée à l'étude de la dynamique des mouvements de réorientation : Les résultats obtenus par la méthode classique de la relaxation diélectrique sont complétés par ceux de techniques plus originales de diffusion Rayleigh et de dispersion des ondes acoustiques. Ils nous ont permis de proposer un mécanisme de réorientation des molécules compatible avec leurs positions d'équilibre.

I^o PARTIE

CHAPITRE - I -

PROPRIETES GENERALES DES CRISTAUX PLASTIQUES

I - PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CRISTAUX PLASTIQUES

I - 1 - PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES :

Les propriétés thermodynamiques particulières des cristaux plastiques sont à l'origine de leur mise en évidence [2]. Elles se caractérisent par :

– une température de fusion nettement plus élevée que celle des corps homologues non plastiques,

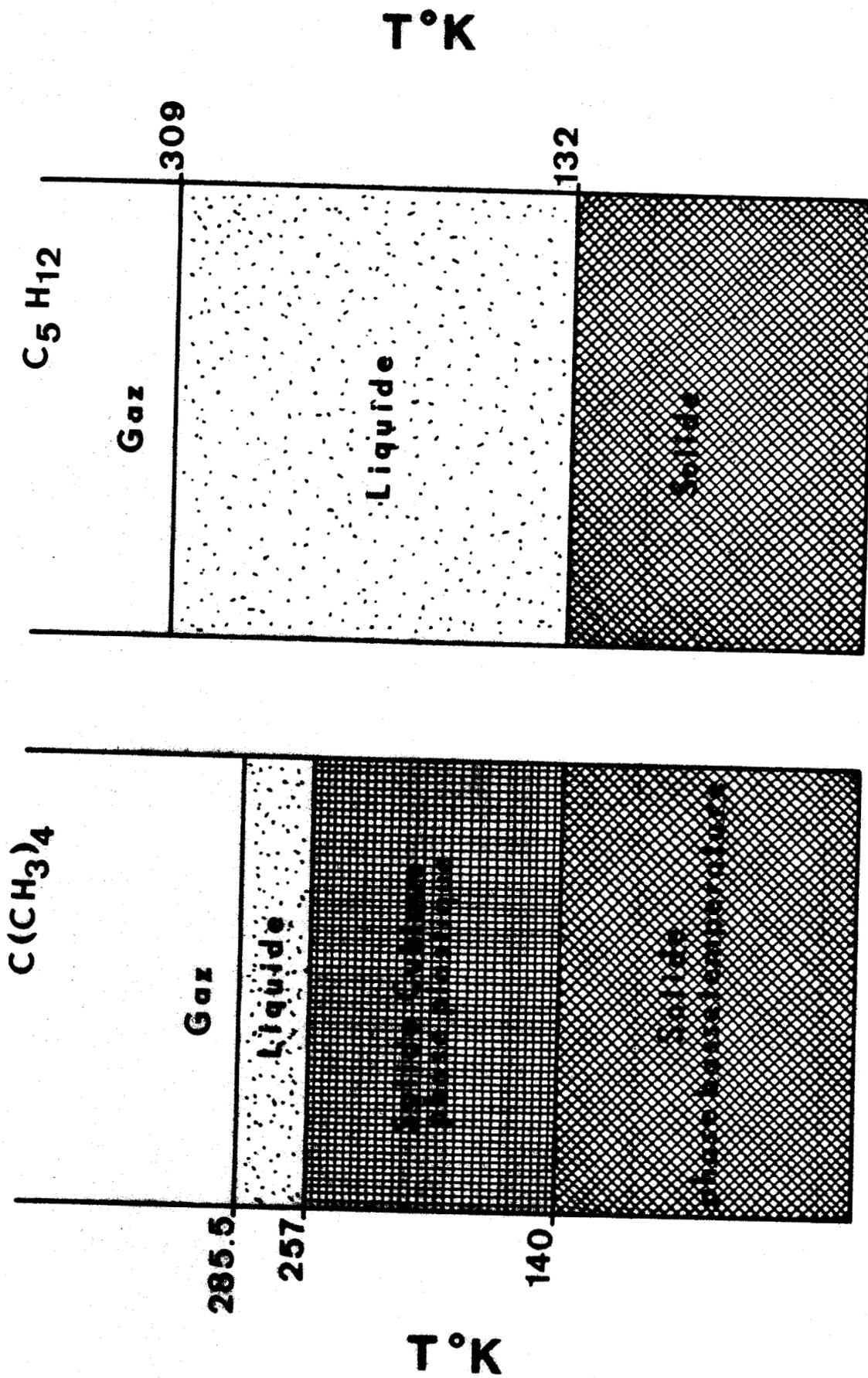
– une entropie de fusion $\Delta S_f = \frac{\Delta Q_f}{T_f}$ anormalement faible (inférieure à 5 cal. deg⁻¹. mole⁻¹),

– l'existence d'au moins une transition solide - solide avec une entropie de transition $\Delta S_t \geq \Delta S_f$.

A la fusion, la faible variation d'entropie correspond à l'apparition de la libre translation des molécules qui engendrent la fluidité. A la transition solide - solide, la variation d'entropie ΔS_t correspond à l'apparition des réorientations des molécules. Le cristal plastique compris entre la température de fusion et la température de transition présente en général une symétrie élevée (cubique, parfois hexagonale), supérieure à celle de la phase cristalline située en dessous de la température de transition. Ces propriétés sont résumées dans le diagramme proposé par TIMMERMANS (figure - 1 -) pour les deux substances homologues : le néopentane $C - (CH_3)_4$, molécule globulaire présentant une phase plastique et le pentane normal $C_5 H_{12}$.

I - 2 - PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES :

Ces cristaux sont doués d'une très grande plasticité. Elle est d'autant plus importante que l'entropie de fusion est faible et la symétrie de la phase plastique élevée [3]. En général le fluage des cristaux plastiques s'amorce pour des pressions extrêmement faibles (inférieure à 100 g par cm²



- FIGURE 1 -

Diagramme des phases du néopentane $C(CH_3)_4$ et du pentane C_5H_{12} d'après TIMMERMANS

dans le cas du succinonitrile). Il s'effectue par montée de dislocations contrôlées par la migration des lacunes [4]. Bien qu'imprécises les mesures révèlent une forte densité de lacunes dans les cristaux plastiques, comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} [5] [6].

I - 3 - MOUVEMENTS DE REORIENTATION DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES :

Deux modèles ont été proposés pour décrire la dynamique des mouvements de rotation dans la phase plastique:

1) LE MODELE DE PAULING-FOWLER [7], [8] qui suppose un état de rotation continue des molécules. On admet actuellement que ce modèle ne peut s'appliquer qu'à des molécules ou groupements de faible moment d'inertie, tels que H_2 , CH_3 .

2) LE MODELE DE FRENKEL [9] où les molécules effectuent des sauts orientationnels entre différentes positions d'équilibre. C'est ce modèle qui est actuellement communément admis, les quelques études structurales de cristaux plastiques déjà réalisées ayant toujours montré l'existence de plusieurs positions d'équilibre de la molécule dans la maille cristalline [10] [11] et les études de la dynamique des mouvements de réorientation conduisant à des énergies d'activation nettement supérieures à kT . Dans ces conditions, la rotation libre est exclue et le nombre de molécules en cours de réorientation est beaucoup plus petit que le nombre de molécules occupant les différentes positions d'équilibre.

Bien que le coefficient de remplissage de la maille cristalline dans la phase plastique soit inférieur à celui de la phase basse température, l'encombrement stérique est tel que la molécule ne peut y tourner librement: les mouvements de réorientation peuvent donc présenter un caractère coopératif.

Les cristaux plastiques sont donc le siège d'un désordre orientationnel.

I - 4 - PRINCIPALES TECHNIQUES D'ETUDE DU DESORDRE ORIENTATIONNEL:

On peut les classer en deux catégories suivant qu'elles permettent d'étudier :

- Les positions d'équilibre de la molécule dans la maille cristalline.
- La dynamique des réorientations.

1) TECHNIQUES D'ÉTUDE DES POSITIONS D'ÉQUILIBRE DE LA MOLÉCULE
DANS LA MAILLE CRISTALLINE

a) Etude thermodynamique de la transition solide - solide :

Dans le cadre du modèle de FRENKEL, les fonctions thermodynamiques seront sensibles aux positions d'équilibre des molécules et non à la dynamique de leurs réorientations. On peut relier la variation d'entropie au point de transition au nombre d'orientations possibles de la molécule dans la phase plastique. L'étude de l'encombrement stérique, de la symétrie de la molécule et du site cristallin permet en général de localiser ces positions d'équilibre [12].

b) Etude de la polarisation des raies Raman :

La polarisation des raies Raman de vibrations internes des molécules d'un cristal plastique, considérées comme des centres diffuseurs incohérents, dépend des différentes orientations de ces molécules dans la maille cristalline : elle peut donc fournir des informations sur ces différentes orientations [13].

c) La diffraction des rayons X :

Elle permet d'atteindre les facteurs de structure expérimentaux qui représentent la valeur moyenne temporelle et spatiale des facteurs de structure des mailles cristallines où les molécules occupent les différentes positions d'équilibre possibles. Ceci revient à considérer le cristal comme constitué de mailles identiques contenant une molécule moyenne qui tient compte des différentes positions d'équilibre de la molécule. Le désordre d'orientation et l'effet de l'agitation thermique affectant considérablement les réflexions dès que l'angle de Bragg croît, on observe en général sur les cristaux plastiques qu'un nombre très limité de réflexions indépendantes : la résolution de la structure est alors extrêmement délicate.

2) TECHNIQUES D'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DES RÉORIENTATIONS :

Elles conduisent en général à la détermination d'un temps de relaxation et d'une énergie d'activation.

a) La relaxation diélectrique :

Cette méthode d'étude classique est à l'origine de la mise en évidence des mouvements de réorientation dans la phase plastique. En effet, pour les substances constituées de molécules polaires, on assiste à une importante diminution de la constante diélectrique statique quand on passe de la phase liquide à la phase solide. Si ces substances présentent une phase plastique, cette diminution s'observe à la transition phase plastique - phase basse température, confirmant ainsi la persistance d'une liberté d'orientation des molécules dans la phase plastique [14]. Si on applique à un cristal plastique un champ électrique de pulsation ω , la constante diélectrique est alors de la forme $\epsilon^* = \epsilon' + i \epsilon''$ où ϵ'' caractérise les pertes d'énergie liées au frottement visqueux des molécules qui introduit un déphasage entre les dipôles s'orientant dans le champ et le champ alternatif. La théorie de Debye conduit aux expressions de ϵ' et ϵ'' :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{et} \quad \epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

avec $\epsilon_0 = \epsilon$ pour $\omega = 0$ et $\epsilon_{\infty} = \epsilon'$ pour $\omega \rightarrow \infty$, ϵ'' étant nul dans ces deux cas. Le temps de relaxation $\tau = 1/2\pi f_c$ représente le temps mis par les dipôles pour acquérir à nouveau une distribution au hasard après avoir été orienté par le champ électrique. A la fréquence critique f_c , ϵ'' (donc l'absorption) est maximum. La représentation ϵ'' , ϵ' fonction de la fréquence est un cercle (diagramme de Cole et Cole).

L'étude des constantes diélectriques en fonction de la fréquence permet de déterminer f_c donc τ .

Les variations de $\tau = A \exp(\Delta E/kT)$ avec la température permettent de déterminer l'énergie d'activation du processus.

Les résultats précédents ne sont valables que pour des processus à temps de relaxation unique. C'est en particulier le cas des cristaux plastiques où les molécules polaires possèdent deux positions d'équilibre ou un plus grand nombre de positions d'équilibre séparées par des barrières de potentiel égales [15].

L'étude de la relaxation diélectrique des cristaux plastiques est donc extrêmement intéressante car elle permet d'atteindre les barrières de potentiel et le temps de réorientation qui sont voisins de ΔE et du temps de relaxation τ .

b) Résonance magnétique nucléaire :

Le champ magnétique local auquel est soumis un spin nucléaire, est dû au moment magnétique des spins nucléaires voisins. L'apparition des mouvements de réorientation lors d'une transition phase basse température - phase plastique a pour effet de diminuer la durée de vie moyenne des champs magnétiques locaux dont dépendent les raies de résonance magnétique nucléaire. On montre que lorsque le temps de stationnement τ_s d'une molécule dans une position d'équilibre devient inférieur à $10^{-4} - 10^{-5}$ s, il se produit un rétrécissement de la largeur des raies de résonance magnétique nucléaire observées pour le réseau rigide et une diminution du second moment [16].

La résonance magnétique nucléaire est donc sensible à la dynamique des mouvements de réorientation pourvu que ceux-ci soient suffisamment rapides. On peut déduire de l'évolution de la largeur des raies dans la zone de rétrécissement l'énergie d'activation du mouvement. Cette détermination est cependant souvent plus imprécise que pour la relaxation diélectrique.

Ces études peuvent donc compléter les études de relaxation diélectrique en particulier pour les molécules non polaires.

c) La diffusion inélastique des neutrons :

La largeur du pic quasi - élastique de diffusion étant relié directement à la fonction d'auto-corrélation de la molécule, on peut déduire de ces mesures le temps de résidence de la molécule dans une position d'équilibre si le mouvement de réorientation est unique. Cette technique a été utilisée récemment dans le cas du succinonitrile [17].

d) La dispersion des ondes acoustiques

La mesure de la vitesse de propagation et de l'atténuation des ondes acoustiques dans un cristal plastique en fonction de la fréquence à différentes températures permet également d'atteindre un temps de relaxation "mécanique" et une énergie d'activation [18]. Ces vitesses de propagation sont comparables à celles observées dans les liquides [19].

I - 5 - AUTO - DIFFUSION MOLÉCULAIRE

La forte auto-diffusion des molécules constitue également une propriété caractéristique des substances plastiques. Cette auto-diffusion peut s'étudier directement à l'aide de molécules marquées (contenant des radio isotopes, en général du ^{14}C) déposées à la surface de l'échantillon : On étudie alors la concentration des molécules marquées à l'intérieur de l'échantillon en fonction de la distance de pénétration x , du temps et de la température. Comme le fluage, l'auto-diffusion dans les cristaux plastiques est contrôlée par la migration des lacunes : on doit donc s'attendre à trouver les mêmes énergies d'activation pour ces deux phénomènes et ce résultat est effectivement vérifié dans le cas du succinonitrile [20].

CHAPITRE - II -

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX PRÉALABLEMENT
ACQUIS SUR LE SUCCINONITRILE**

II - RÉSULTATS EXPERIMENTAUX PRÉALABLEMENT ACQUIS SUR LE SUCCINONITRILE

II - 1 - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES DIFFÉRENTES PHASES

Après la publication de résultats contradictoires concernant l'existence d'une phase plastique du succinonitrile, une étude calorimétrique complète et détaillée réalisée par WESTRUM [21] [22] a permis de mettre en évidence une transition solide phase basse température - solide phase plastique à 233°K avec un accroissement d'entropie à la transition de 6,35 cal/ mole. °K, la fusion intervenant à 331,3°K avec un accroissement d'entropie à la fusion de 2,68 cal/ mole. °K. A 298,15°K la chaleur spécifique à pression constante est $C_p = 34,8$ cal/ mole. °K.

Pour interpréter la variation d'entropie à la transition, il a été supposé que la molécule pouvait occuper huit positions d'équilibre correspondant à l'orientation de la liaison C - C suivant l'une des 4 diagonales du cube et à une rotation d'ensemble de la molécule de Π autour de chaque diagonale.

II - 2 - DONNÉES STRUCTURALES

1) Les données relatives à la phase plastique ont été déterminées par FINBAK [23] [24] sur des diagrammes de poudre où n'apparaissent que quelques raies, correspondant aux faibles angles de déviation, et noyées dans un fond continu intense : La phase plastique est cubique centrée, de paramètre $a = 6,37 \pm 0,08$ Å avec deux molécules par maille cubique.

2) L'étude cristallographique de la phase basse température a été réalisée par PETERS et NORDMAN [21]. Elle est mono-clinique, de paramètres $a = 9,11$ Å , $b = 8,60$ Å , $c = 5,78$ Å , $\beta = 100^\circ 36'$, et de groupe spatial $P_{2_1/a}$.

II - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX PRÉALABLEMENT ACQUIS SUR LE SUCCINONITRILE

II - 1 - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES DIFFÉRENTES PHASES

Après la publication de résultats contradictoires concernant l'existence d'une phase plastique du succinonitrile, une étude calorimétrique complète et détaillée réalisée par WESTRUM [21] [22] a permis de mettre en évidence une transition solide phase basse température - solide phase plastique à 233°K avec un accroissement d'entropie à la transition de 6,35 cal/ mole. °K, la fusion intervenant à 331,3°K avec un accroissement d'entropie à la fusion de 2,68 cal/ mole. °K. A 298,15°K la chaleur spécifique à pression constante est $C_p = 34,8$ cal/ mole. °K.

Pour interpréter la variation d'entropie à la transition, il a été supposé que la molécule pouvait occuper huit positions d'équilibre correspondant à l'orientation de la liaison C - C suivant l'une des 4 diagonales du cube et à une rotation d'ensemble de la molécule de Π autour de chaque diagonale.

II - 2 - DONNÉES STRUCTURALES

1) Les données relatives à la phase plastique ont été déterminées par FINBAK [23] [24] sur des diagrammes de poudre où n'apparaissent que quelques raies, correspondant aux faibles angles de déviation, et noyées dans un fond continu intense : La phase plastique est cubique centrée, de paramètre $a = 6,37 \pm 0,08 \text{ \AA}$ avec deux molécules par maille cubique.

2) L'étude cristallographique de la phase basse température a été réalisée par PETERS et NORDMAN [21]. Elle est mono-clinique, de paramètres $a = 9,11 \text{ \AA}$, $b = 8,60 \text{ \AA}$, $c = 5,78 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 36'$, et de groupe spatial $P_{2_1/a}$.

II - 3 - ETUDES DES SPECTRES INFRA-ROUGE ET RAMAN :

1) La disparition de certaines raies du spectre d'absorption infra-rouge du succinonitrile à la transition solide plastique \rightarrow solide phase basse température a permis à FITZGERALD et JANZ [25] de montrer qu'il existe dans la phase plastique et dans la phase liquide du succinonitrile un équilibre thermodynamique entre l'isomère trans de symétrie C_{2h} (figure - 2b -) et les isomères gauches g_1 et g_2 , de symétrie C_2 , se déduisant de l'isomère trans par rotation de l'un des groupes $-CH_2 - C \equiv N$ de $\pm 120^\circ$ autour de la liaison centrale $C - C$ (figure - 2 a - et - 2 c). La différence d'énergie entre les deux configurations gauches et la configuration trans, déduite de l'évolution de l'intensité des raies des différents isomères en fonction de la température dans la phase liquide est égale à 360 ± 50 cal., la configuration gauche étant la plus stable.

2) Les attributions du spectre Raman de la phase liquide et de la phase basse température du succinonitrile proposées par FUJIYAMA, TOKUMARU et SHIMANOUCI [26], puis par YAMADERA et KRIMM [27] confirment les résultats de l'absorption infra-rouge quant à l'existence des différents isomères.

II - 4 - PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES :

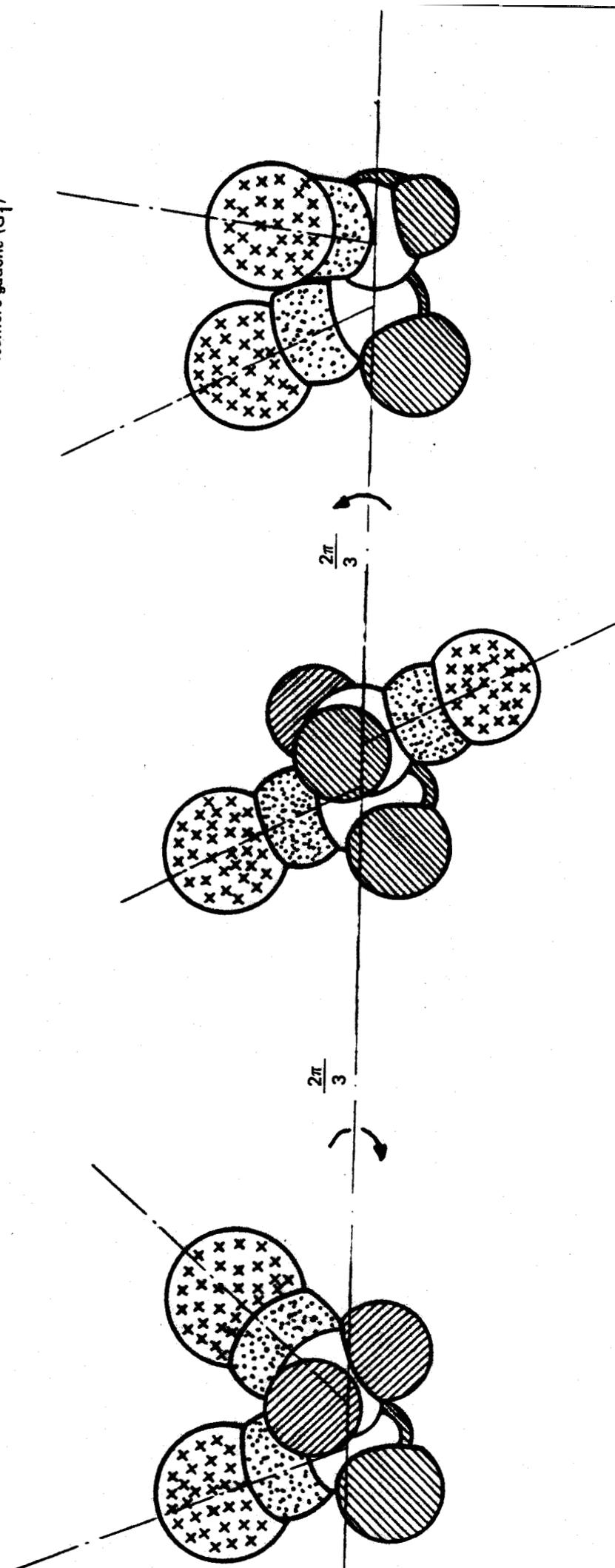
1) Les mesures du moment dipolaire sur le succinonitrile en solution ont donné les résultats reportés ci-dessous (seules les molécules gauches dépourvues de centre de symétrie possèdent un moment diélectrique permanent).

Solvant	T°	μ (en Debye $D = \frac{1}{3} 10^{-29}$ C.m)	Auteurs
Benzène	25° C	3,8 D	WILLIAMS [28]
"	25° C	3,93 D	
"	75° C	3,93 D	TRUNEL [29]
"	25° C	3,90 D	
Toluène	30° C	3,68 D	BLOOM et SUTTON [30]
Dioxane	25° C	3,80 D	

Isomère gauche (G_2)

Isomère trans (T)

Isomère gauche (G_1)



— FIGURE 2a —

— FIGURE 2b —

— FIGURE 2c —

2) WHITE et MORGAN [31] à partir d'un échantillon polycristallin, obtenu par forte compression, donnent les valeurs de la constante diélectrique statique dans une large gamme de températures, suivis par Madame ROBAZZA - SOHET [32] et par CLEMETT et DAVIES [33]. Leurs résultats sont reportés figure - 3 -. Bien que ces mesures soient parfois très divergentes, elles confirment :

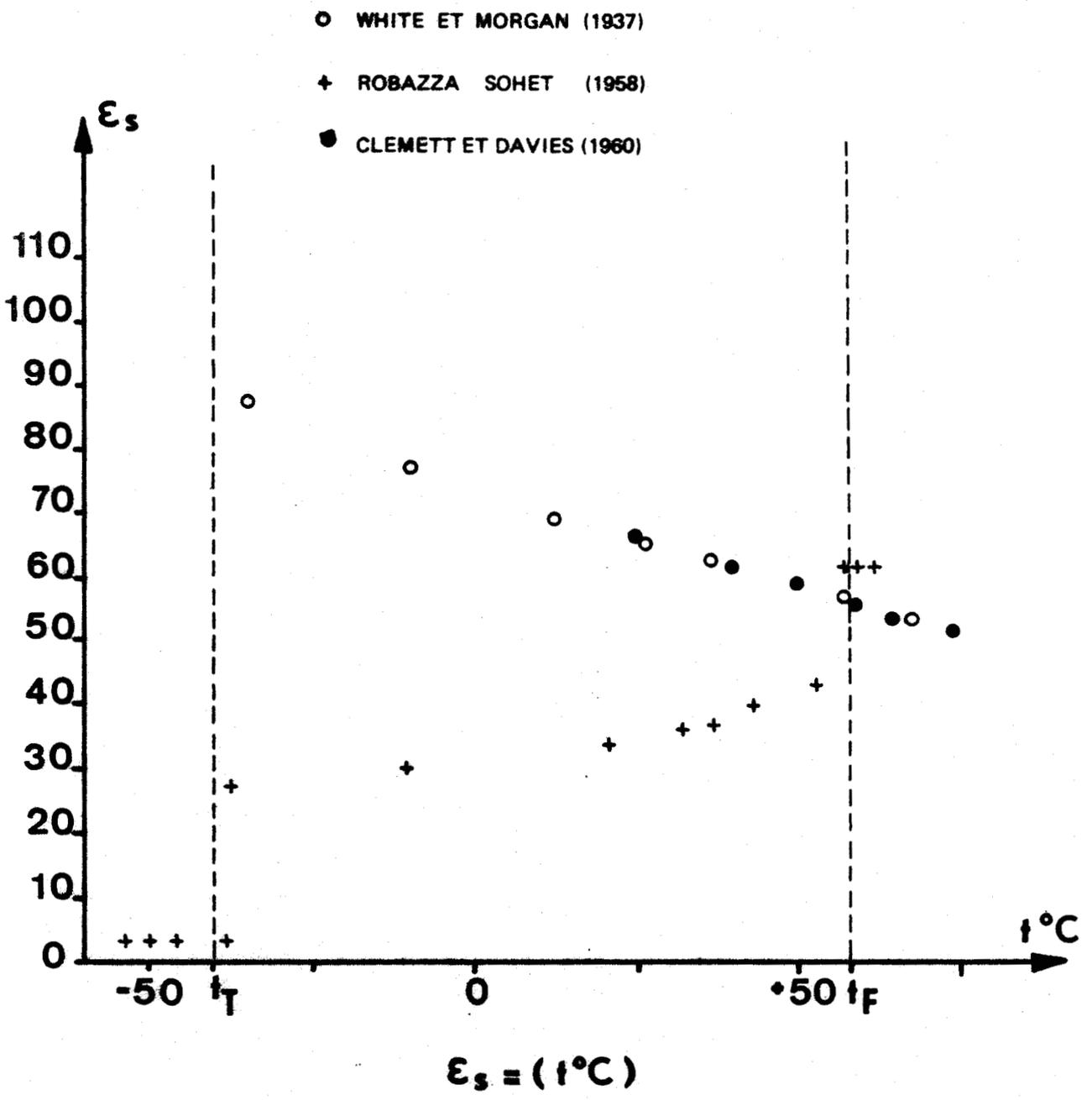
- L'existence de la transition solide phase plastique solide phase basse température à 233°K qui se traduit par une très importante diminution de la constante diélectrique.

- La liberté d'orientation des molécules dans la phase plastique caractérisée par la valeur très élevée de la constante diélectrique.

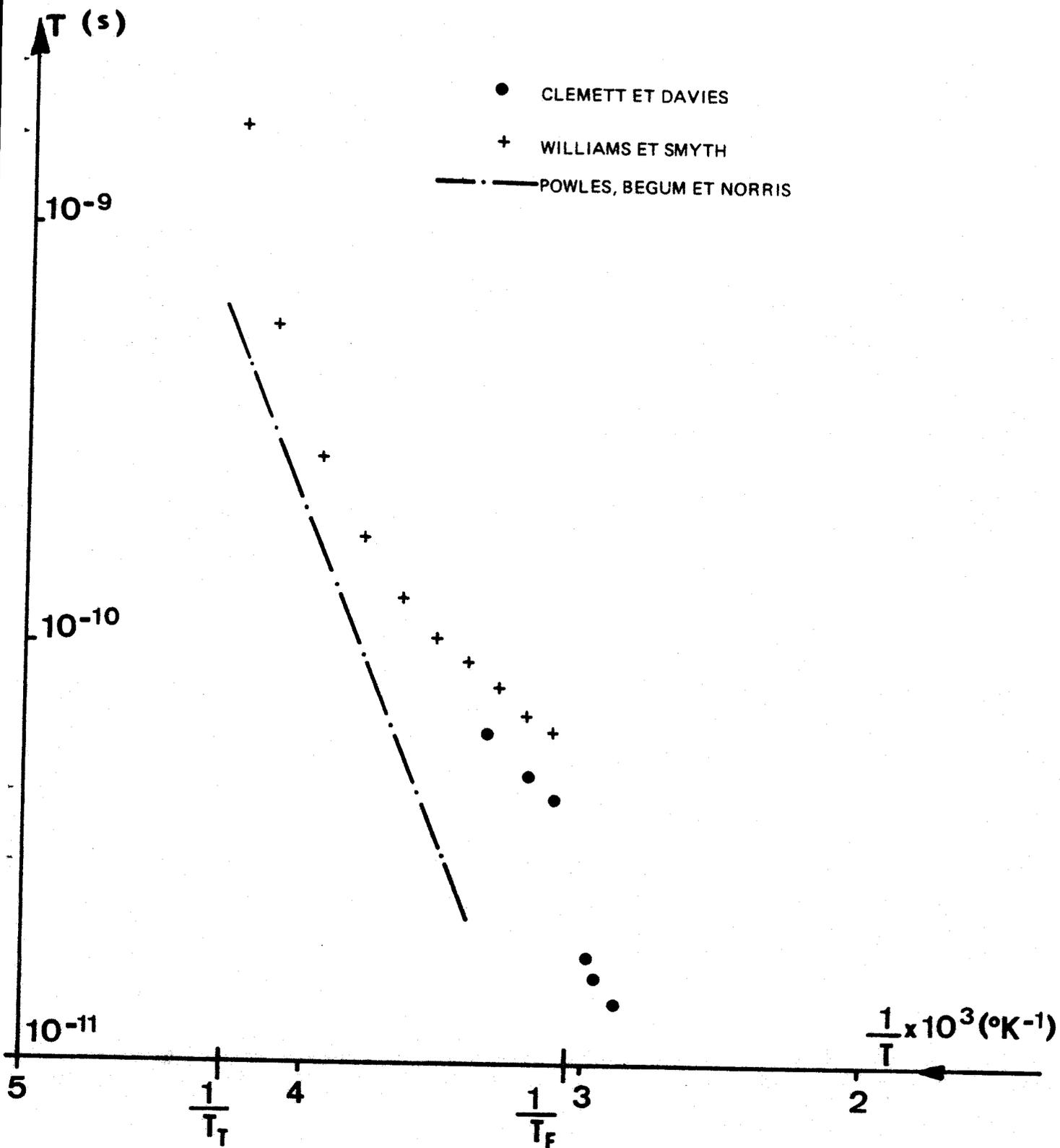
3) Une étude en fonction de la fréquence (jusque 900 MHz) à différentes températures a été réalisée par CLEMETT et DAVIES [33] dans les phases plastique et liquide. Les temps de relaxation de Debye mesurés sont reportés figure - 4 - ainsi que ceux obtenus par WILLIAMS et SMYTH [34] sur un échantillon polycristallin fortement comprimé, à fréquence fixe ($f = 9,4 \text{ GH}$) et à température variable. Les énergies d'activation au dessus de 273°K , déduites de ces mesures, sont respectivement de $2,08 \text{ k cal. mole}^{-1}$ et de $2,5 \text{ k cal. mole}^{-1}$.

II - 5 - RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

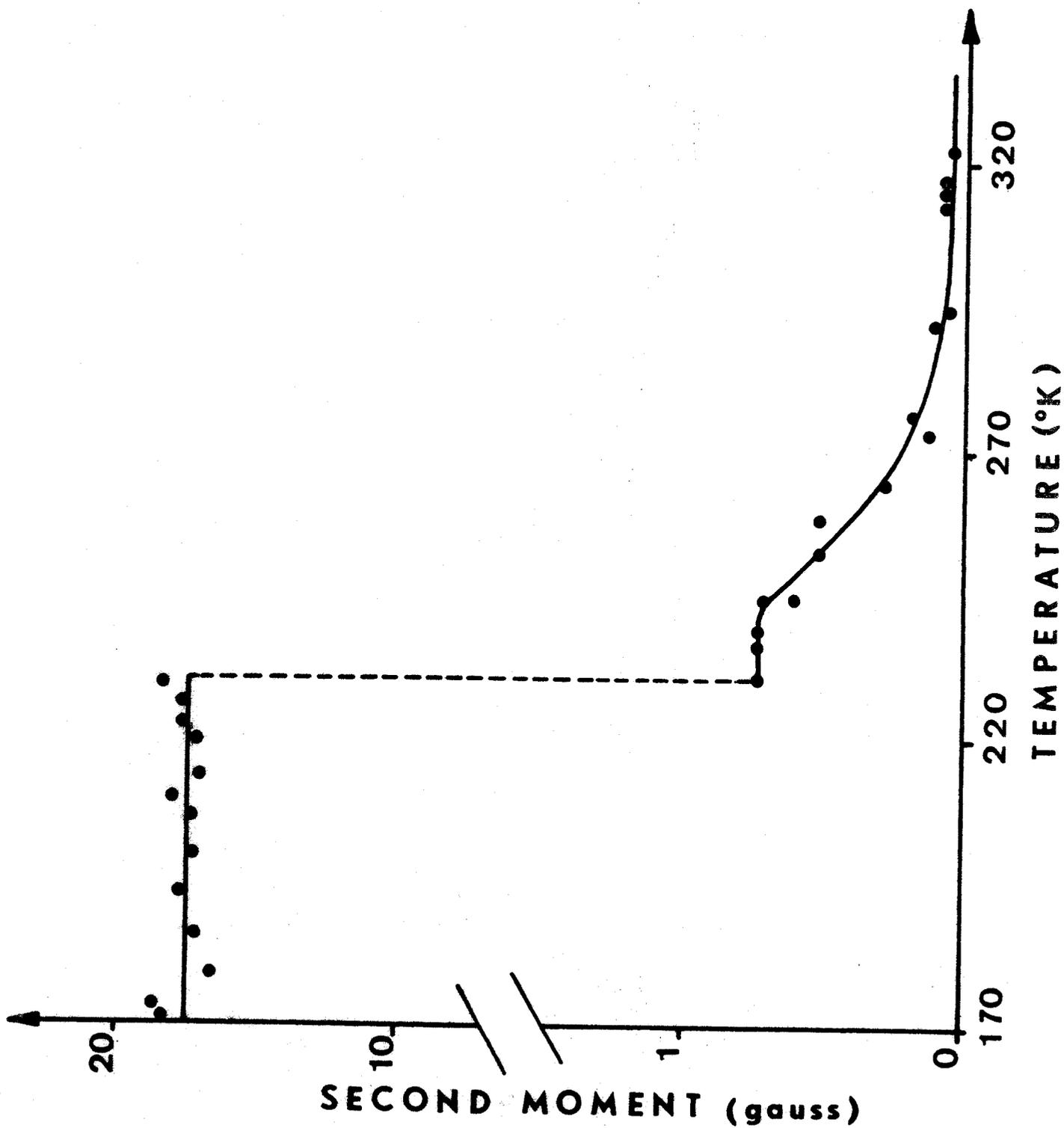
Les premiers spectres de résonance magnétique nucléaires furent réalisés par PETRAKIS et RAO [35] sur des échantillons polycristallins. La courbe [5] représentant la variation du second moment de la raie de résonance magnétique nucléaire en fonction de la température confirme également l'existence de la transition solide - solide. L'autodiffusion des molécules est supposée être à l'origine de la décroissance de la courbe observée dans la phase plastique. Cette étude a été complétée par celles plus récentes de POWLES, BEGUM et NORRIS [36] dont le temps de relaxation mesuré du processus réorientationnel en fonction de la température est reporté figure - 4 - , avec une énergie d'activation de 6 k cal , et de STRANGE et TEREZSI [37] qui étudient plus particulièrement le phénomène d'autodiffusion.



- FIGURE 3 -



- FIGURE 4 -



- FIGURE 5 -

II - 6 - CONCLUSIONS

1) Ces résultats expérimentaux obtenus par différentes techniques mettent toutes en évidence l'existence d'une phase plastique s'étendant sur un domaine de température bien défini : $233^{\circ}\text{K} - 331,3^{\circ}\text{K}$. Dans la phase plastique, la molécule de succinonitrile peut prendre les trois configurations moléculaires traps et gauches.

2) Les déterminations du temps de relaxation et de l'énergie d'activation des processus de réorientation étudiés par la relaxation diélectrique et par résonance magnétique nucléaire font apparaître des écarts parfois importants, dont l'origine réside partiellement dans l'utilisation d'échantillons polycristallins qui présentent toujours des inhomogénéités. La forte compression à laquelle sont soumis certains échantillons peut influencer également sur leurs propriétés en faisant varier la densité de lacunes qui peut jouer un rôle non négligeable dans les processus de réorientation.

3) Le manque de données cristallographiques sur les positions d'équilibre de la molécule dans la maille, ainsi que l'utilisation d'échantillons polycristallins n'ont pas permis d'interpréter les résultats expérimentaux des études du désordre dynamique, ni de déterminer les mécanismes des processus de réorientation dans le succinonitrile. Tels sont les problèmes que nous nous sommes proposés de résoudre dans le présent travail.

CHAPITRE - III -

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS MONOCRISTALLINS

III - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS MONOCRISTALLINS

Parmi les différentes techniques d'étude que nous avons utilisées, certaines nous imposent de travailler sur des échantillons monocristallins orientés (diffraction des rayons X, polarisation du spectre Raman, propagation des ondes ultrasonores et hypersonores).

Il était donc impératif, pour mener à bien notre travail, de fabriquer des monocristaux dont le volume requis est parfois de plusieurs cm^3 et de les usiner, opération particulièrement délicate étant donné la grande plasticité du succinonitrile. La description des techniques de fabrication et d'usage des échantillons monocristallins que nous avons mis au point au laboratoire est l'objet du présent chapitre.

III - 1 - PURIFICATION DU PRODUIT :

La méthode de purification par fusion de zone est basée sur la différence de solubilité des impuretés dans les phases solide et liquide du produit à purifier. Elle est simple à mettre en œuvre et conduit en général à d'excellents résultats. Le succinonitrile étant stable de part et d'autre du point de fusion, nous avons purifié le produit commercial (Eastman - Kodak) par cette technique. Pour cela il est transféré dans un tube de verre pyrex de 18 mm de diamètre intérieur et de 50 cm de haut que l'on scelle ensuite sous vide. L'appareil commercial « Fisher » utilisé comprend essentiellement deux résistances chauffantes ayant la forme d'un anneau, distantes de 10 cm au dessus desquelles se trouve un dispositif de refroidissement par jets d'air comprimé permettant de limiter la hauteur de la zone fondue (figure - 6 -). Cet ensemble effectue un déplacement lent à vitesse réglable le long du tube scellé, au cours duquel se produit la purification et un déplacement rapide en sens inverse permettant ainsi d'effectuer plusieurs passages. Une hauteur de zone fondue de 1 cm et une vitesse d'abaissement de 1,5 cm/ heure conduisent à une purification optimum nécessitant environ cinquante passages. Les impuretés étant plus solubles dans la phase liquide, le produit purifié se trouve à la partie supérieure du tube qui est alors parfaitement transparente tandis qu'à la partie inférieure, l'aspect translucide du produit commercial se trouve renforcé. Seul le produit purifié contenu dans le tiers supérieur du tube est utilisé. La pureté du produit est contrôlée par l'étude de la fusion à l'analyseur enthalpique différentiel (figure - 7-) .

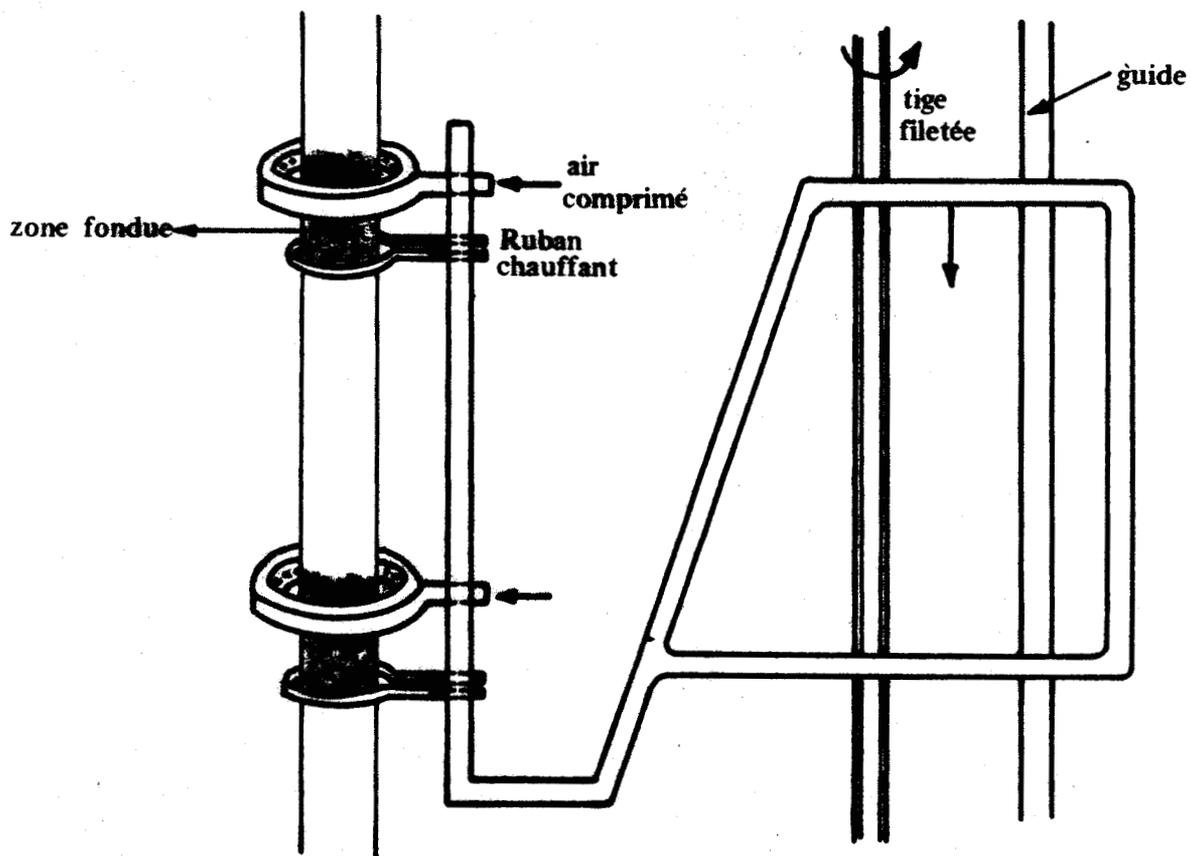
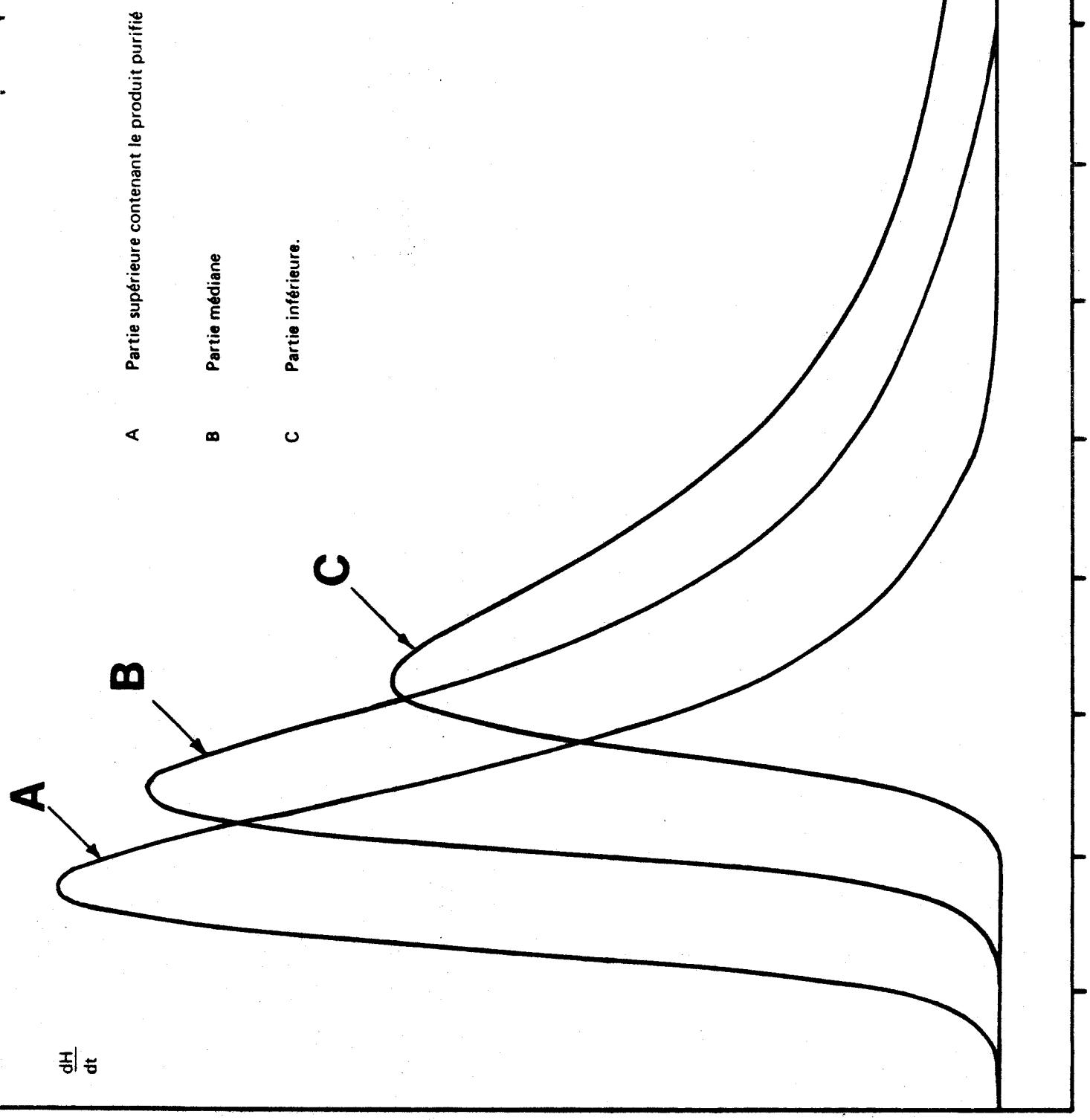


FIGURE 6 -



- FIGURE 7 -

III - 2 - FABRICATION DES MONOCRISTAUX

La solubilité du succinonitrile dans les solvants usuels est beaucoup trop importante pour que des méthodes de fabrication de monocristaux par abaissement de température ou évaporation d'une solution saturée puissent être mises en œuvre. Cependant le succinonitrile étant stable bien au dessus de sa température de fusion, nous avons choisi d'en préparer des monocristaux par la méthode de BRIDGEMAN - STOCKBARGER[38].

a) *L'appareillage comprend :* (figure - 8 -)

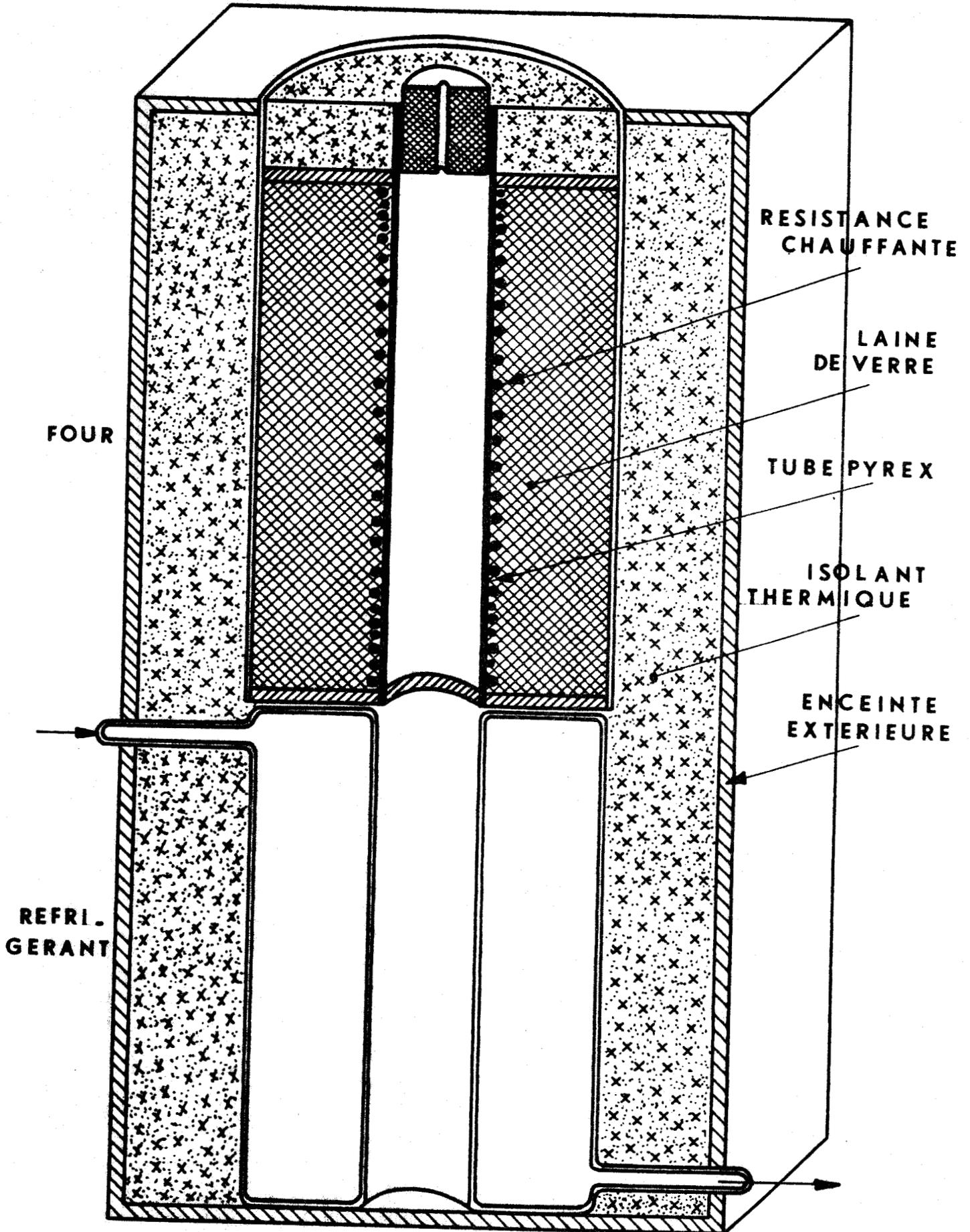
★ Un four cylindrique vertical constitué d'un tube central en verre pyrex de 25 cm de haut et 1,8 cm de diamètre intérieur, autour duquel est enroulé une résistance chauffante de 68 Ω . Une résistance chauffante additionnelle de 7 Ω est bobinée aux extrémités pour y compenser les pertes de chaleur. Il est entouré d'une gaine d'isolement thermique. La résistance chauffante, alimentée par une source de tension réglable stabilisée (Philips P.E. 4806), maintient le centre du four à la température de 63° C.

★ Un réfrigérant à double paroi sur lequel repose le four. Les tubes centraux du réfrigérant et du four ont même diamètre et sont co-axiaux. Le réfrigérant est alimenté à l'aide d'une pompe centrifuge par l'eau d'un thermostat dont la température est stabilisée à 23° C par une régulation à thermomètre à contact fonctionnant par tout ou rien. L'ensemble four et réfrigérant est placé dans une enceinte calorifugée.

L'enregistrement de la température, effectué à l'aide d'une thermistance perle translaturée à vitesse constante suivant l'axe du système, est reporté figure - 9 - . Après une journée de fonctionnement les variations de température mesurées en un point du four sont inférieures à 0,1° C par 24 heures.

Nous avons utilisé également un four analogue de 3,8 cm de diamètre intérieur pour la fabrication de plus gros monocristaux.

b) *La cristallisation* s'effectue dans une ampoule de verre pyrex dans laquelle le produit purifié est transféré et qui est ensuite scellée sous vide. La partie inférieure de l'ampoule est consti-



- FIGURE 8 -

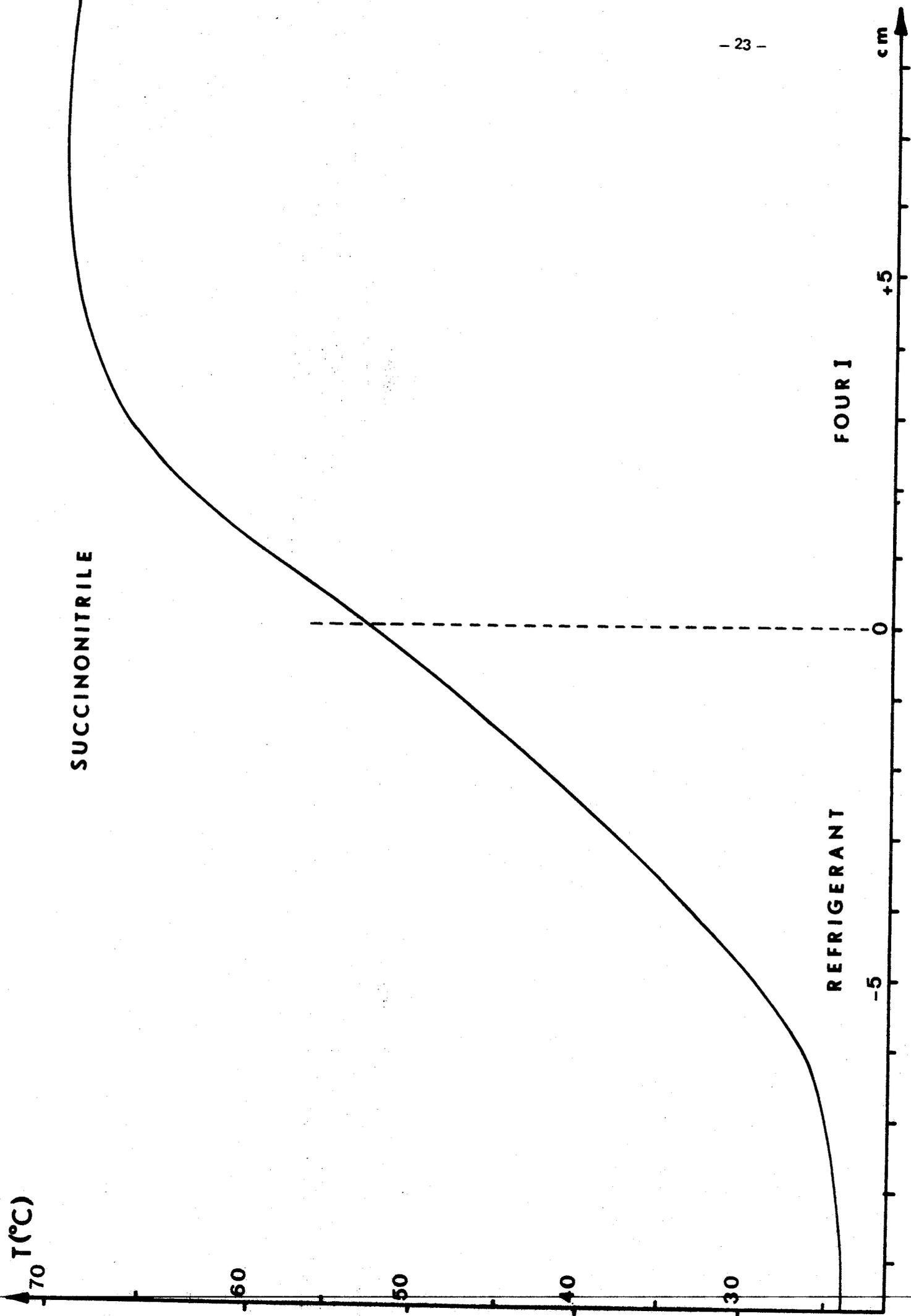


FIGURE 9

tuée d'un tube capillaire de 1 mm de diamètre intérieur et de 1 cm de haut. L'ampoule est ensuite placée au centre du four (le succinonitrile est alors liquide), puis abaissée vers le réfrigérant à la vitesse de 2 mm / heure. La cristallisation s'amorce d'abord à l'extrémité du capillaire dans lequel ne se développe en général qu'un seul germe conduisant à la formation du monocristal. La forme des ampoules utilisées varie suivant les types d'échantillons monocristallins désirés :

★ Lorsque les échantillons doivent être orientés et usinés, on les fabrique dans des ampoules cylindriques terminées par un capillaire (figure - 10 -). Le volume des cristaux ainsi fabriqués varie de 3 à 25 cm³ . Leur démoulage nécessite un léger chauffage de l'ampoule provoquant une fusion superficielle du cristal.

★ Les études en diffusion RAYLEIGH et BRILLOUIN nécessitent des échantillons transparents à faces parfaitement planes, ne provoquant pas de diffusion parasite de la lumière. Les monocristaux sont alors fabriqués directement dans une cellule de mesure comportant deux faces planes parallèles, de qualité optique, de 2 cm de diamètre et distantes de 2 cm (figure - 11 -).

★ Pour les mesures diélectriques nous avons été amenés à fabriquer un monocristal entre les armatures d'un condensateur. Dans ce cas nous avons introduit ces armatures, maintenues à l'écartement voulu par une colonne de silice, dans une ampoule cylindrique et lors de sa croissance le cristal remplit le volume libre à l'intérieur du condensateur. Après démoulage, on élimine le produit se trouvant à l'extérieur des armatures.

III - 3 - USINAGE DES CRISTAUX

Le découpage des cristaux de succinonitrile a été réalisé exclusivement à la scie à fil [39] travaillant par dissolution. Cette scie est associée à une chambre de LAÛE et à une chambre de cristal tournant. Le cristal, fixé sur la tête goniométrique d'une embase Beaudouin, est orienté aux rayons X sur un banc de diffraction : on peut ainsi amener une direction cristallographique donnée suivant le faisceau incident. L'embase est alors transférée sur la scie, dont la tête est réglée, par construction, de sorte que le plan de coupe soit perpendiculaire à la direction cristallographique orientée initialement suivant le faisceau de rayons X incident. On peut ainsi réaliser un plan de coupe d'orientation donnée.

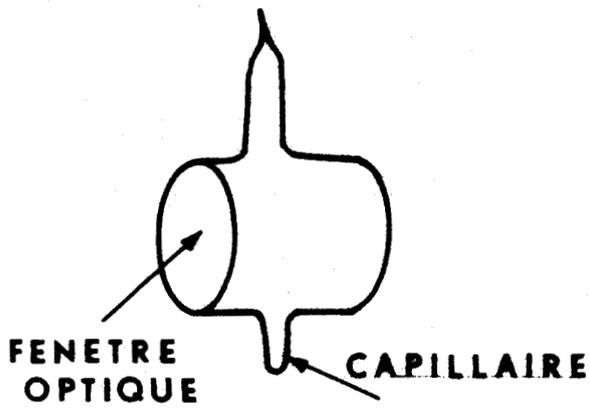
Pour obtenir une lame à faces parallèles, d'épaisseur e , il suffit après avoir dressé la première face de translater l'embase d'une quantité $e + e'$ (e' , épaisseur du trait de scie est de l'ordre de 0,3 mm) et de dresser la seconde face.

Pour l'étude de la diffusion RAMAN, nous avons découpé des échantillons monocristallins ayant la forme de bâtonnets à section carrée de 3 à 4 mm de côté dont les faces latérales sont perpendiculaires à des directions cristallographiques données. Le cristal étant convenablement orienté, il suffit de découper d'abord une lame à faces parallèles, puis après rotation de 90° de la tête goniométrique autour de l'axe vertical, de découper les deux autres faces.

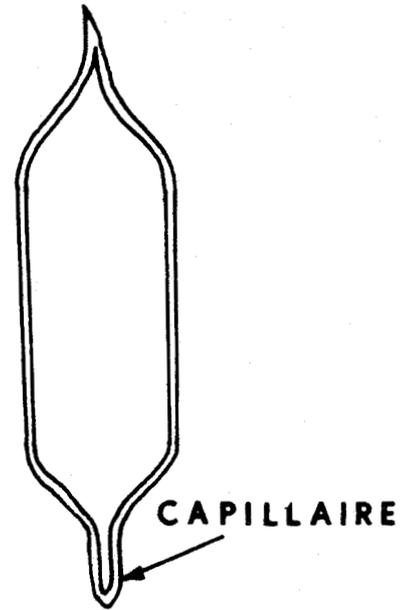
Nous avons également réalisé pour l'étude de la diffraction des rayons X, des échantillons cylindriques dont l'axe coïncide avec un axe cristallographique.

Après orientation du cristal par diagramme de LAUE on découpe un bâtonnet à section carrée avec lequel on réalise un diagramme de cristal tournant qui permet d'orienter avec précision l'axe cristallographique suivant l'axe de rotation vertical de l'embase. On effectue alors un sciage pendant lequel le bâtonnet est animé d'un mouvement de rotation uniforme ce qui a pour effet d'en dissoudre les arêtes et on obtient ainsi un échantillon cylindrique (figure - 12 -). Le diamètre des cylindres ainsi usinés est de l'ordre de 0,8 mm : la plasticité du succinonitrile est telle que la moindre action mécanique sur de tels échantillons les déforme, ce qui rend leur réalisation délicate. Elle nécessite le choix d'un fil bien calibré et d'une vitesse d'abaissement suffisamment faible pour éviter tout contact entre le fil et l'échantillon.

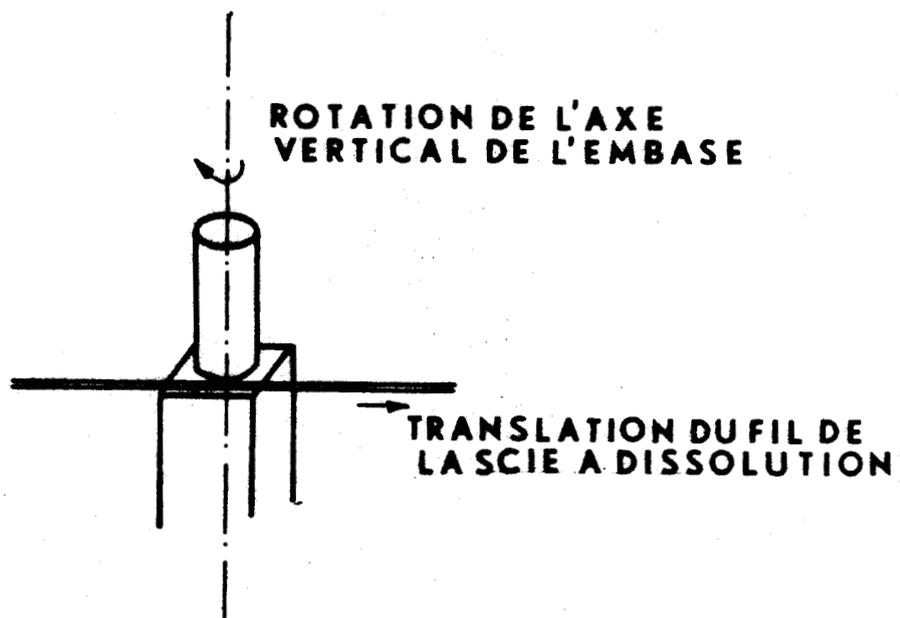
Pour le sciage du succinonitrile, nous avons utilisé un fil de coton de 0,2 mm de diamètre et un solvant composé de 25 % d'alcool éthylique et de 75 % d'eau en volume. La vitesse d'abaissement du fil varie de 0,2 à 1 mm / heure suivant les longueurs de coupe. Les faces de sciage présentent en général des défauts de planéité de l'ordre de quelques centièmes de mm. Etant donné la faible tenue mécanique du succinonitrile et l'action très énergique de la plupart des solvants les essais de polissage n'ont pas donné de bons résultats. Nous avons cependant réussi à améliorer nettement les états de surface des échantillons en les plaçant en atmosphère fermée en présence de silicagel. Il se produit alors une légère sublimation qui nivelle les défauts de surface.



- FIGURE 11 -



- FIGURE 10 -



- FIGURE 12 -

III - 4 - QUALITÉ DES ÉCHANTILLONS OBTENUS

La méthode de fabrication utilisée conduit toujours à de bons résultats pourvu que l'on dispose de produit suffisamment purifié. Les monocristaux sont toujours parfaitement transparents.

La faible diffusion élastique de la lumière observée en diffusion RAYLEIGH sur des monocristaux fabriqués directement dans la cellule de mesure témoigne de leur excellente homogénéité.

Lorsque les échantillons doivent être démoulés, le choc thermique qui résulte de la fusion superficielle du cristal altère certainement leur perfection. Nous n'utilisons alors que le cœur du cristal qui est le moins perturbé. Une topographie par la méthode de LANG sur une lame découpée dans un tel cristal a montré que les grains du cristal mosaïque ont des dimensions de l'ordre du millimètre. L'importance de ces grains est supposée être à l'origine du phénomène d'extinction secondaire observé en diffraction X.

L'usinage des faces des échantillons ne perturbe le réseau cristallin que superficiellement et les réflexions observées restent en général de bonne qualité.

CHAPITRE - IV -

**ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE
PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE**

IV - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

IV - 1 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CRISTAUX PLASTIQUES

1) Dans la phase plastique d'un cristal moléculaire, les molécules possèdent la propriété caractéristique d'effectuer des mouvements de réorientation. Ces réorientations sont libérées lors d'une (ou parfois plusieurs) transition solide phase basse température - solide phase plastique. La molécule effectue alors de façon aléatoire autour de son centre de gravité des rotations entre ses différentes positions d'équilibre suivant le modèle de FRENKEL [9]. L'enthalpie d'activation du phénomène de réorientation étant nettement supérieure à kT , si τ_0 est le temps mis par la molécule pour effectuer une rotation entre deux positions d'équilibre et τ_r le temps pendant lequel elle réside dans l'une de ces positions, on a $\tau_0 \ll \tau_r$. Dans ces conditions, à un instant donné, le nombre de molécules en cours de réorientation est négligeable devant le nombre de molécules répartis suivant les différentes positions d'équilibre. Les fonctions thermodynamiques d'un tel système seront donc sensibles aux positions d'équilibre des molécules et non à leurs mouvements de réorientation.

2) Les transitions thermodynamiques phase basse température - phase plastique peuvent être de différents types [40]:

- Les mouvements de réorientation sont libérés brusquement, sans apparition préalable d'un désordre partiel d'orientation dans la phase basse température : la chaleur spécifique C_p , l'enthalpie, l'entropie et la dérivée première de l'énergie libre présentent une discontinuité à la température de transition. Cette transition est du premier ordre selon la classification d'EHRENFEST [41], du type 1 selon celle de MAC CULLOUGH [42]:

- Le désordre orientationnel peut s'installer progressivement : la transition qui s'étend sur tout un domaine de température est du type I, N ou G selon la classification de MAC CULLOUGH.

- Dans certaines substances plastiques, des mouvements de réorientation apparaissent sans qu'aucune transition thermodynamique ne soit décelée : le groupe de symétrie de l'ensemble des positions d'équilibre est un sous groupe du groupe de symétrie de la molécule. Ces positions d'équilibre sont alors thermodynamiquement indiscernables car dans chacune d'elles, la molécule a la même énergie d'interaction avec les molécules voisines. Ces substances sont en fait des cas limites car elles ne présentent pratiquement pas les caractères généraux de la phase plastique.

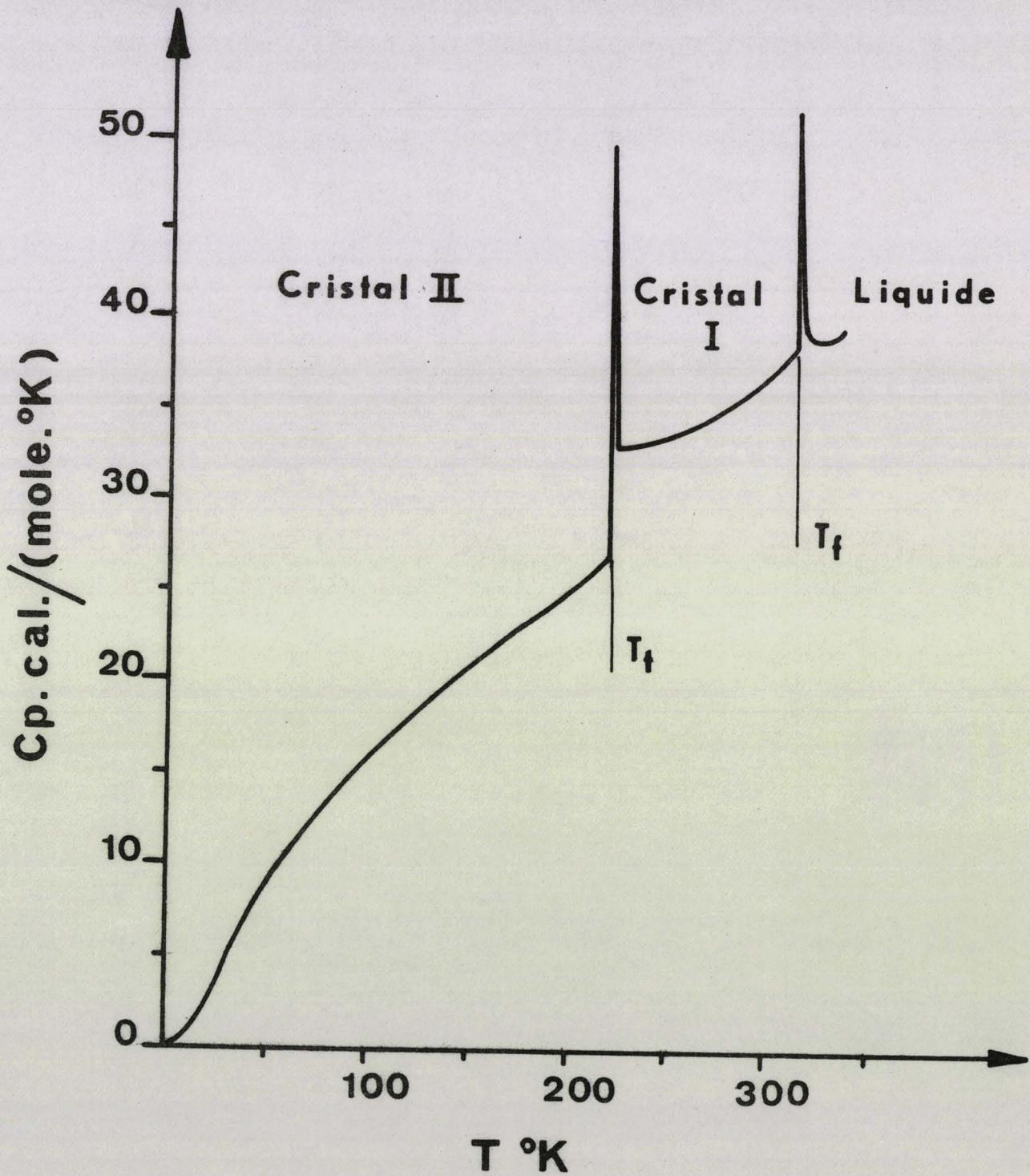
- Le " caractère plastique " est d'autant plus affirmé que la variation d'entropie au point de transition, ΔS_t , est plus importante. Elle peut être nettement supérieure à la variation d'entropie à la fusion ΔS_f . Pour les substances plastiques la somme $\Delta S_t + \Delta S_f$ est comparable à l'entropie de fusion ΔS_f des substances homologues non plastiques, mais la température de fusion des substances plastiques est plus élevée. On peut alors considérer que la fusion a lieu en deux temps :

- à la transition solide sont libérés les mouvements de réorientation des molécules autour de leur centre de gravité qui conservent leur arrangement périodique dans le cristal (apparition de l'isotropie) : la symétrie du cristal augmente et devient cubique ou hexagonale.

- à la fusion sont libérés les mouvements de translation des centres de gravité des molécules qui correspondent à la fluidité.

IV - 2 - ETUDE THERMODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

Elle a été réalisée par E.F. WESTRUM [21] [22]. La courbe représentative de la chaleur spécifique à pression constante C_p en fonction de la température (figure - 13 -) montre que le succinonitrile subit une transition solide basse température (cristal II) - solide phase plastique (cristal I) à $T_t = 233,3^\circ\text{K}$ alors que la fusion a lieu à $331,3^\circ\text{K}$. L'étude détaillée de la variation d'enthalpie au voisinage de la transition montre que celle-ci est du premier ordre. La variation d'entropie au point de transition est $\Delta S_t = 6,35$ UE (1 unité entropique = 1 cal / mole. degré) alors que l'entropie de fusion vaut 2,68 UE. Le cristal II est monoclinique alors que le cristal I est cubique centré.



- FIGURE 13 -

Nous avons observé, lors de nos mesures à l'analyseur enthalpique différentiel en température décroissante un retard au changement de phase solide - solide pouvant atteindre 25°K. En température croissante cette transition ne subit aucun retard.

IV - 3 - EXPRESSION DE LA VARIATION D'ENTROPIE A LA TRANSITION EN FONCTION DES POSITIONS D'ÉQUILIBRE POSSIBLES DE LA MOLÉCULE :

1) La variation d'entropie à la transition s'exprime par les trois termes suivants :

★ Si n est le rapport entre le nombre d'orientations thermodynamiquement discernables et équiprobables de la molécule respectivement dans la phase plastique et basse température, l'accroissement d'entropie correspondant au point de transition est égal à :

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \text{ Log } n . \quad [4 - 1]$$

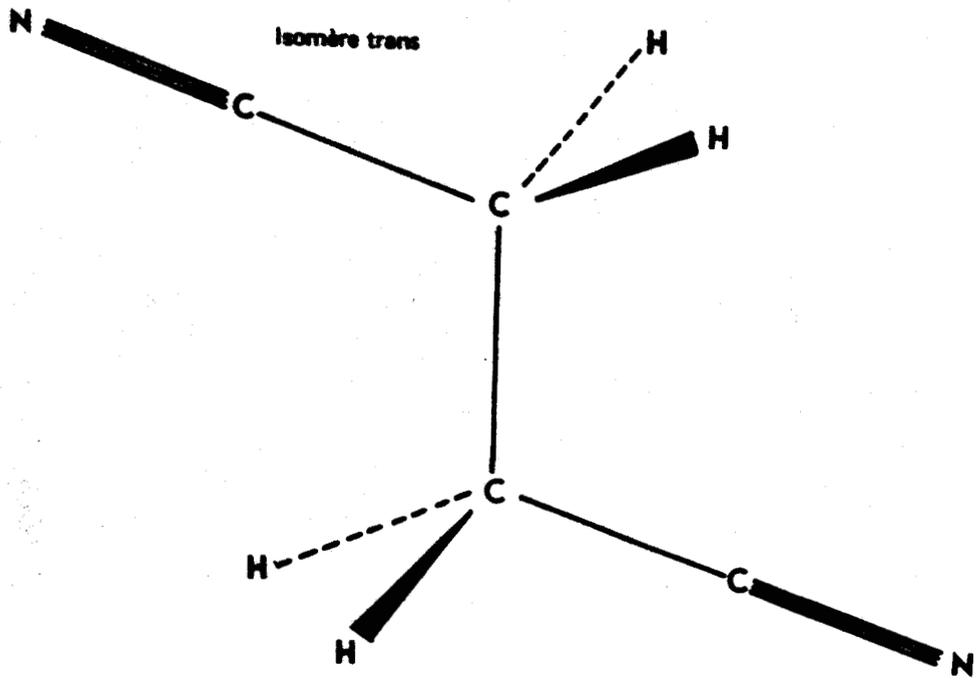
★ L'étude du spectre infra-rouge du succinonitrile [25] a montré qu'il existe dans la phase plastique un équilibre thermodynamique entre l'isomère trans T , de symétrie C_2h (figures 14 - et - 15 -) et les isomères gauches G_1 et G_2 de symétrie C_2 se déduisant de l'isomère trans par rotation de $\pm \frac{2\pi}{3}$ autour de la liaison centrale $C - C$ de l'un des groupements $CH_2 - C \equiv N$ par rapport à l'autre (figures - 16 - et - 17 -), alors que dans la phase basse température, seuls subsistent les isomères G_1 et G_2 en équipropor-tion. Il en résulte un incrément d'entropie de mélange des différents isomères à la transition :

$$\Delta S_m = - R (X_{G_1} \text{ Log } X_{G_1} + X_{G_2} \text{ Log } X_{G_2} + X_T \text{ Log } X_T) \quad [4 - 2]$$

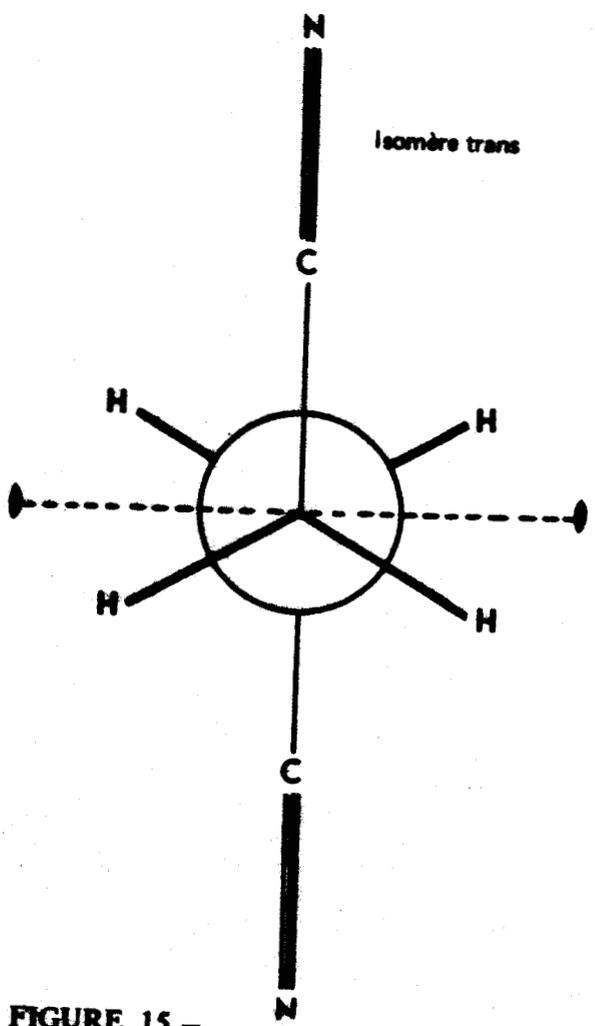
où $2 X_{G_1} = 2 X_{G_2} = X_G$ est la concentration en isomères gauches et X_T la concentration en isomères trans.

★ Le troisième terme est l'incrément d'entropie correspondant à la variation de volume au point de transition ΔS_v . Ce terme, généralement petit, est difficile à évaluer.

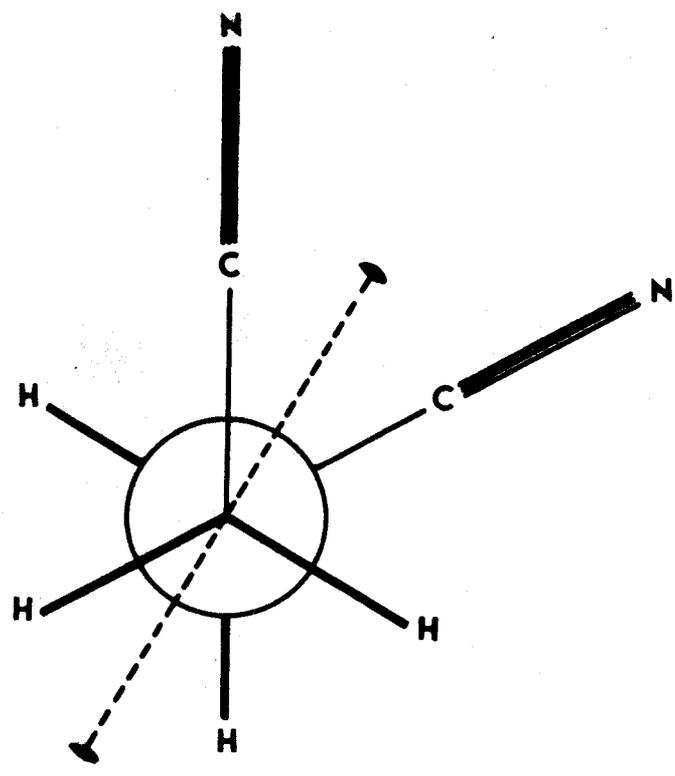
2) Pour rendre compte de la valeur expérimentale de la variation d'entropie à la transition, E.F. WESTRUM a évalué ces différents termes [21] :



- FIGURE 14 -

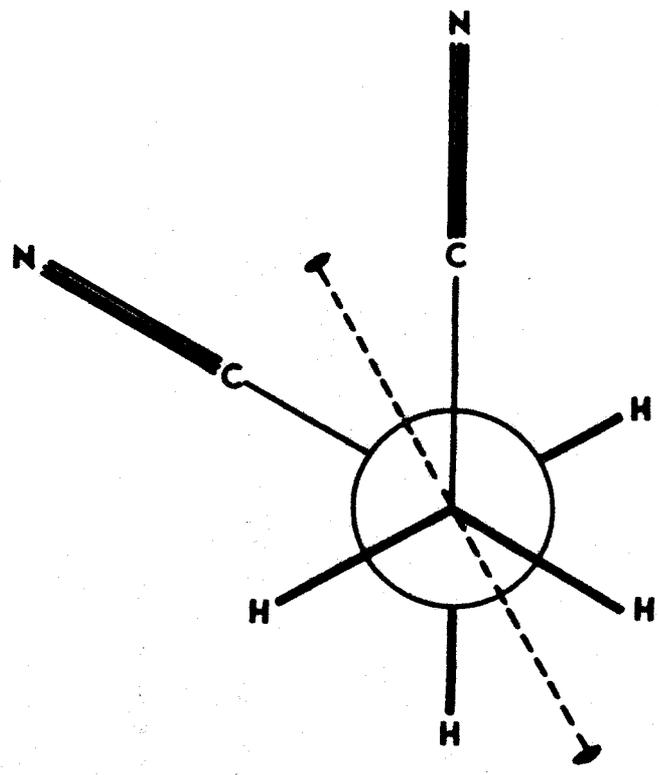


- FIGURE 15 -



Isomère Gauche (G₁)

- FIGURE 16 -



Isomère Gauche (G₂)

- FIGURE 17 -

★ Utilisant les résultats des travaux de G.B. G JTHÉRIE et J.P. Mc CULLOUGH [12] qui dénombrent les positions d'équilibre en faisant coïncider certains éléments de symétrie de la molécule avec les éléments de symétrie compatibles du site cristallin, il émet les hypothèses suivantes :

a) La molécule peut orienter sa liaison centrale C - C suivant les quatre axes d'ordre trois de la maille cubique.

b) La molécule peut effectuer autour de l'axe d'ordre trois coïncidant avec sa liaison centrale une rotation rigide de Π .

Chaque molécule aurait ainsi huit positions d'équilibre dans son site cristallin, d'où une entropie de configuration :

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \text{ Log } 8 = 4,132 \text{ UE}$$

★ Les proportions d'isomères trans et gauches (0,187 d'isomères trans et 0,813 d'isomères gauches à 233,3°K) déduites des mesures infra-rouges dans la phase liquide [25] conduisent à un incrément d'entropie de mélange à la transition :

$$\Delta S_m = 2,077 \text{ UE.}$$

★ Par analogie avec les transitions polymorphiques de la silice, l'incrément d'entropie dû à la variation de volume est estimé égal à $R \text{ Log } \frac{v_2}{v_1}$ (où v_2 et v_1 sont respectivement les volumes rapportés à une molécule des mailles cristallines dans les phases plastique et basse température). Le rapport $\frac{v_2}{v_1}$ calculé à partir des valeurs des densités dans les deux phases donne :

$$\Delta S_v = 0,15 \text{ UE.}$$

La variation d'entropie au point de transition ainsi calculée:

$$\Delta S_t = \Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_m + \Delta S_v \quad [4 - 3]$$

$$\Delta S_t = 6,36 \pm 0,09 \text{ UE}$$

est en excellent accord avec la valeur mesurée, $6,35 \pm 0,03 \text{ UE}$.

3) Nous avons repris ce calcul à partir des considérations suivantes :

★ L'hypothèse b étant incompatible avec la symétrie cubique du site, nous n'avons pris en compte que l'hypothèse a, et nous avons supposé que la molécule n'effectuait aucune rotation rigide autour de l'axe d'ordre trois, mais pouvait cependant passer d'une configuration trans

à une configuration gauche et inversement par rotation de $\frac{2\pi}{3}$ d'un groupement $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ par rapport à l'autre autour de cet axe. Partons d'une position d'équilibre de l'un quelconque des trois isomères et fixons l'un des groupements $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$: pour que la molécule puisse prendre les trois configurations possibles, l'autre groupement devra occuper les trois positions représentées figure - 18 - . Si l'on fixe maintenant le groupement $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ initialement "mobile" dans une de ses trois positions d'équilibre, l'autre groupement devra occuper les trois positions représentées figure - 19 - . A ces positions d'équilibre des groupements $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ correspondent, pour chaque isomère, trois positions d'équilibre se déduisant l'une de l'autre par une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe d'ordre trois. Dans ces conditions, chaque isomère peut occuper douze positions d'équilibre dans son site.

Pour calculer l'entropie de configuration, il faut encore tenir compte des corrélations locales à courtes distances [43] qui sont essentiellement dues ici à l'encombrement stérique et aux interactions dipolaires :

- La structure du succinonitrile montre en effet que pour certaines positions d'équilibre de molécules secondes voisines il y a recouvrement des atomes d'azote ce qui réduit leur nombre d'orientations permises.

- L'interaction dipolaire due au moment électrique permanent des molécules gauches entraîne une corrélation entre les orientations des molécules, caractérisée par le facteur :

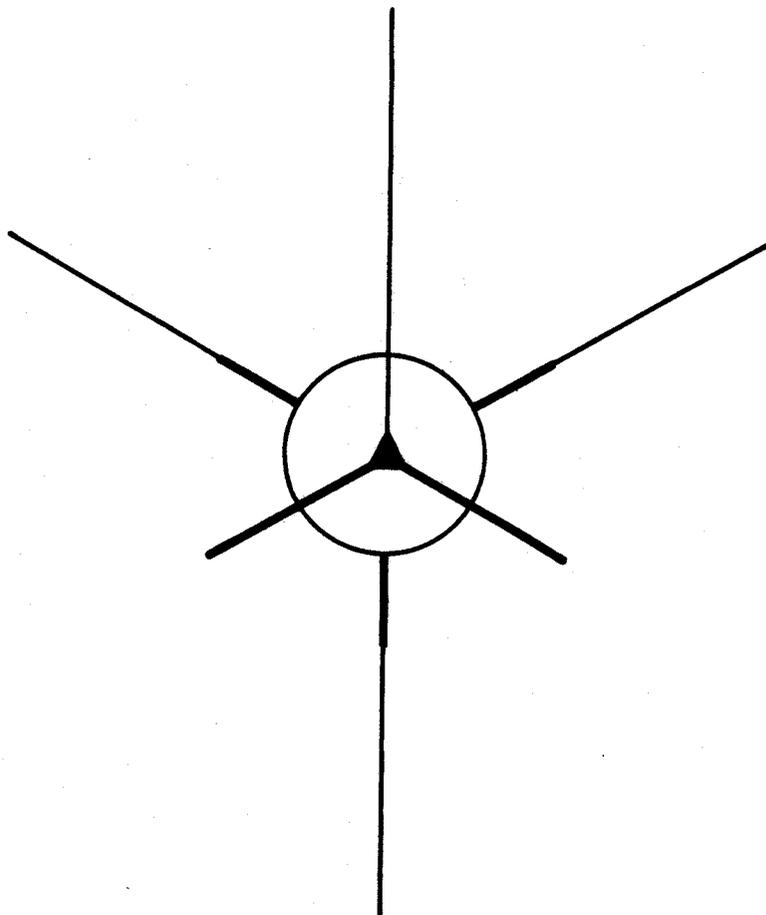
$$g = \frac{(\sum \vec{\mu})^2}{N \mu^2} \quad [4 - 4]$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire permanent et N le nombre de dipôles. En présence de corrélation, $g \neq 1$ et dans le cas du succinonitrile [44], $g \neq 0,3$.

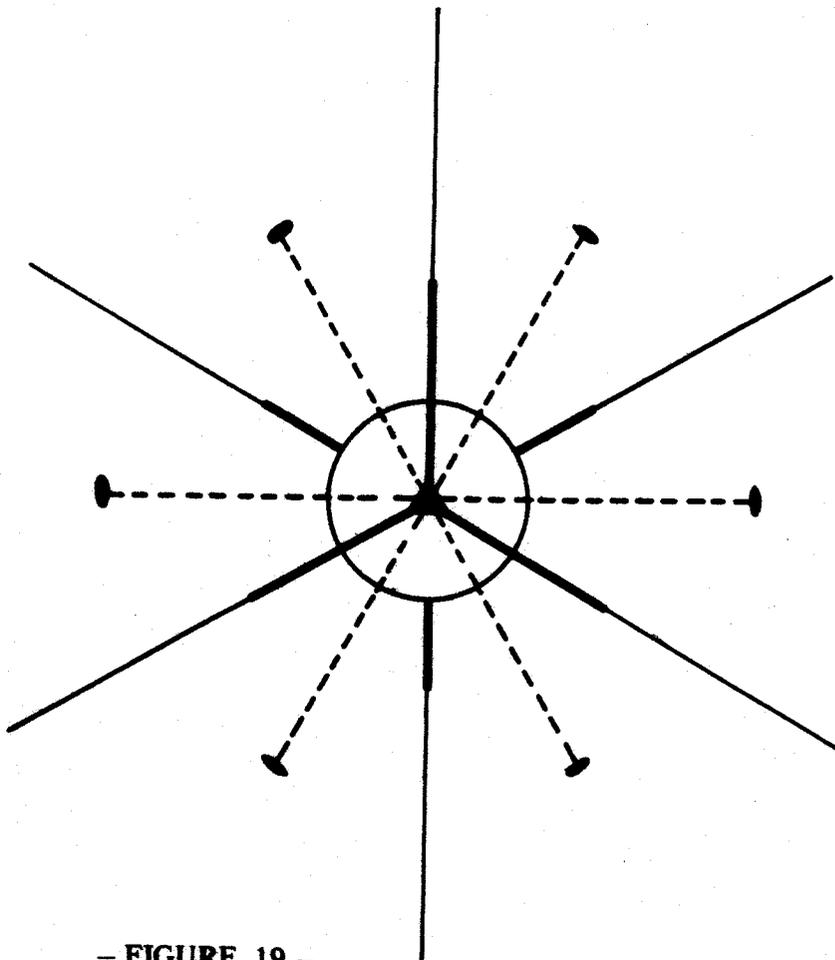
Nous pouvons alors mettre l'incrément d'entropie de configuration à la transition sous la forme :

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \text{ Log } 12 - \Delta S_{\text{corrél.}} = 4,94 - \Delta S_{\text{corrél.}}$$

où le dernier terme tient compte de l'abaissement du nombre d'orientations permises du fait des corrélations.



- FIGURE 18 -



- FIGURE 19 -

* Le calcul de la concentration des différents isomères au voisinage de la transition solide plastique - solide basse température a été effectué à partir de la différence d'énergie ΔW entre l'isomère trans et les isomères gauches (360 cal \pm 50 cal.) déduite de données spectroscopiques à l'état liquide.

Nous avons repris ce calcul en utilisant la valeur de ΔW déterminée dans la phase plastique à la température de transition [45]. Cette différence d'énergie est obtenue en étudiant la variation des intensités des raies RAMAN en fonction de la température. La nécessité de faire cette étude sur des raies suffisamment intenses, résolues et caractéristiques soit de l'isomère trans, soit des isomères gauches, nous a amené à reprendre l'étude complète du spectre RAMAN à en proposer une nouvelle attribution [43]. Ce travail est reporté en annexe I.

La détermination expérimentale de ΔW dans la phase plastique est reportée en annexe II.

Elle montre que, au voisinage de la transition, la diminution N_t / N_g du nombre d'isomères trans et du nombre d'isomères gauches s'accélère. A la transition, la différence d'énergie vaut 294 ± 3 cal. et le pourcentage des différents isomères $X_t = 0,19$ et $X_g = 0,81$. L'entropie de mélange correspondante est alors de 2,07 UE.

* L'incrément d'entropie ΔS_v , qui caractérise surtout l'abaissement de fréquence des modes de réseau de la phase plastique dû à l'augmentation de volume de la maille à la transition ne peut être calculé directement mais reste généralement faible [42].

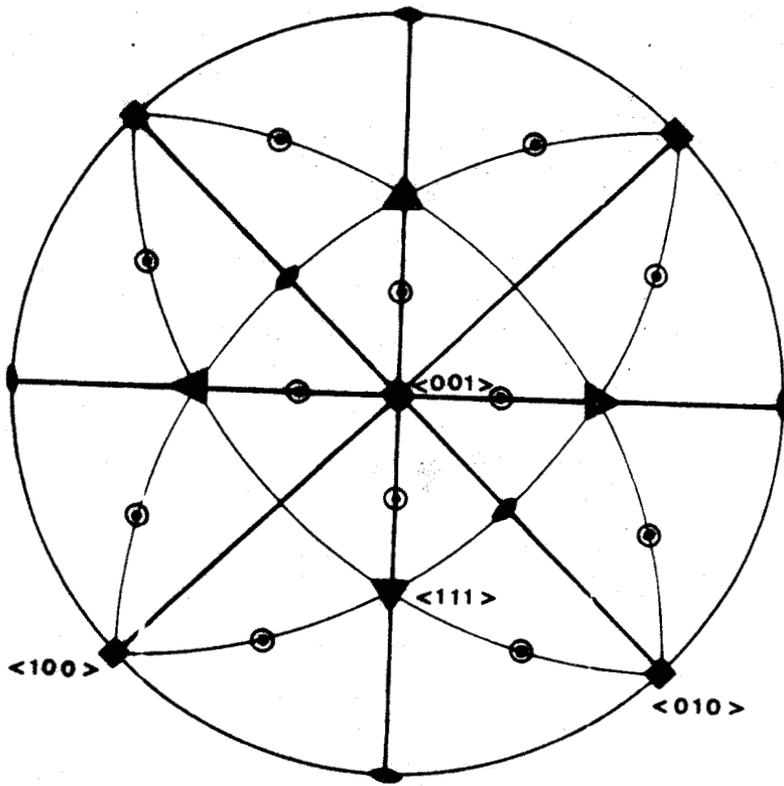
La variation d'entropie à la transition, calculée à partir de nos hypothèses :

$$\Delta S = 7,0_1 - \Delta S_{\text{corrél.}} + \Delta S_v$$

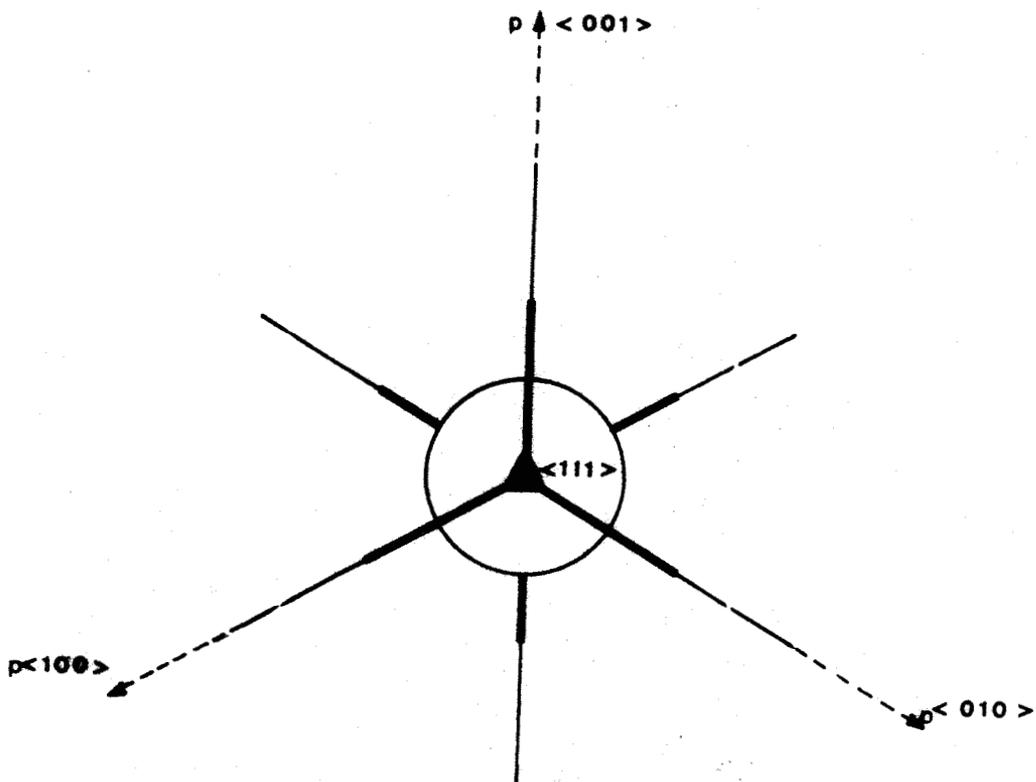
n'est donc pas a priori incompatible avec la valeur expérimentale de $\Delta S = 6,35 \pm 0,03$ UE.

IV - 4 - CONCLUSION

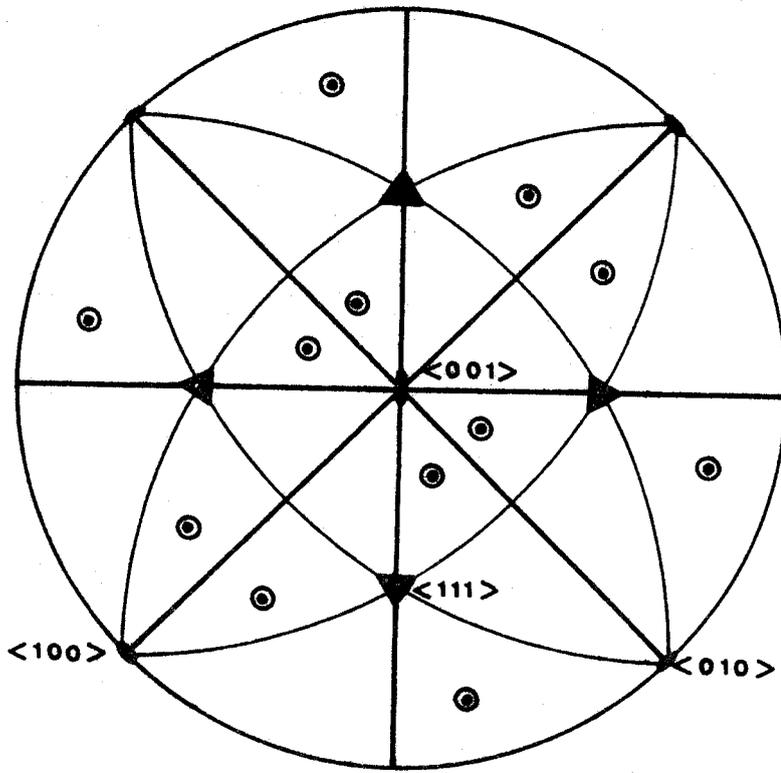
La prise en considération de la réaction d'isomérisation $G_1 \rightleftharpoons t \rightleftharpoons G_2$ et de la symétrie cubique du cristal nous a amené à émettre l'hypothèse que, pour chaque isomère, il existe douze positions d'équilibre par site cristallin:



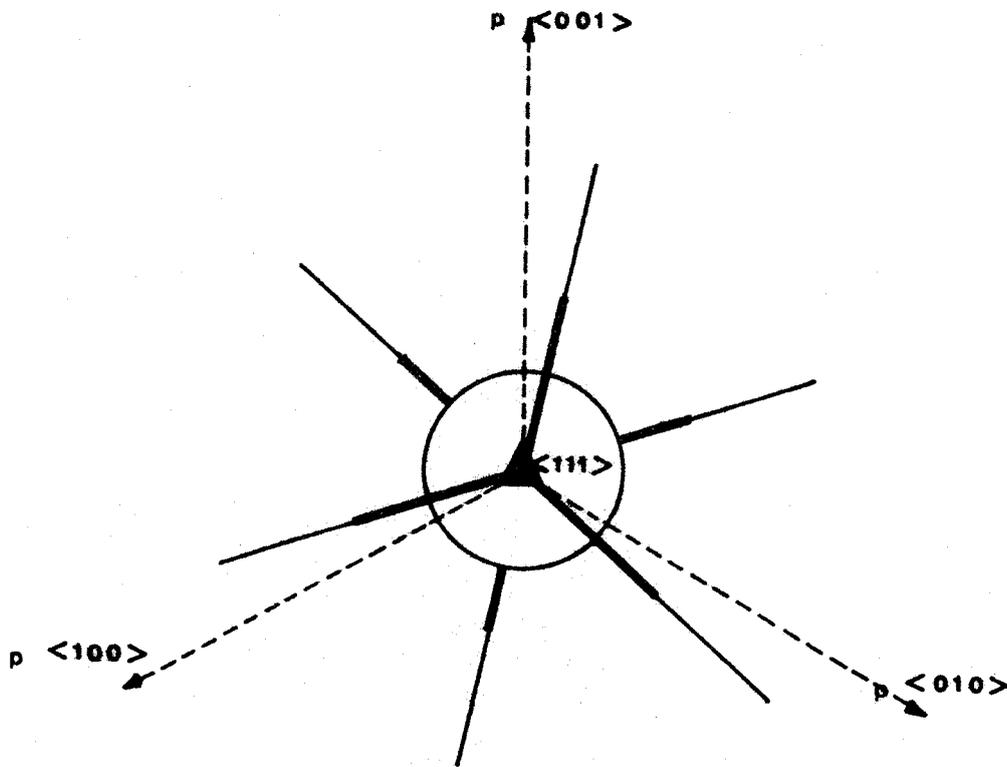
- FIGURE 20 -



- FIGURE 21 -



- FIGURE 22 -



- FIGURE 23 -

- Chaque isomère peut orienter sa liaison centrale C - C suivant les quatre diagonales du cube.

- Autour de chaque diagonale, chaque isomère peut occuper trois positions d'équilibre se déduisant l'une de l'autre par rotation de $\frac{2\pi}{3}$. A ces positions d'équilibre des différents isomères correspondent les mêmes positions d'équilibre des atomes (figure - 19 -).

Ces positions d'équilibre devant être compatibles avec la symétrie cubique, deux cas peuvent se présenter :

- ou les groupements C - H et C - C \equiv N sont dans des plans du type (110), (figure - 20 -), et la symétrie de l'ensemble des positions d'équilibre est $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ (figure - 21 -).

- ou les groupements C - H et C - C \equiv N ne sont pas dans les plans (110), (figure - 22 -), et la symétrie de l'ensemble des positions d'équilibre est $\frac{2}{m} \bar{3}$ (figure - 23 -).

D'autre part ces douze positions d'équilibre pour chaque isomère nous permettent de proposer une interprétation de la valeur expérimentale de la variation d'entropie à la transition qui tient compte des corrélations.

CHAPITRE - V -

**POLARISATION DES RAIES RAMAN ET POSITIONS D'EQUILIBRE
DE LA MOLECULE DANS LA MAILLE CRISTALLINE**

V - POLARISATION DES RAIES RAMAN ET POSITIONS D'EQUILIBRE DE LA MOLECULE DANS LA MAILLE CRISTALLINE

La polarisation des raies Raman de vibrations internes, observées sur des échantillons monocristallins de la phase plastique, dépend des orientations de la molécule dans son site. L'étude des composantes polarisées de ces raies devrait donc nous permettre de vérifier les hypothèses émises au chapitre précédent sur les positions d'équilibre de la molécule.

V - 1 - PROPRIÉTÉS DES COMPOSANTES POLARISÉES DES RAIES RAMAN DUES A LA SYMÉTRIE CUBIQUE DU CRISTAL

a) Pour interpréter la diffusion RAMAN du cristal plastique nous supposons que :

- Les molécules se comportent comme des centres diffuseurs indépendants,
- Le milieu de la liaison centrale C - C de chaque molécule coïncide avec un nœud du réseau cubique centré,
- Autour de ce nœud la molécule s'oriente suivant les différentes positions d'équilibre définies au chapitre précédent, ces positions d'équilibre ayant, pour chaque isomère, le même poids statistique.

b) L'intensité d'une raie RAMAN peut se mettre sous la forme [47]:

$$I_{\nu} = N \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{2\pi C^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} n_{\alpha} n_{\beta} I_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\nu) \cdot E_{\gamma} E_{\delta} \quad [5-1]$$

où :

- N est le nombre de molécules,
- $\nu_0 - \nu$ la fréquence de la raie RAMAN considérée et ν_0 la fréquence de l'excitatrice,
- C la vitesse de la lumière,
- \hat{n} un vecteur unitaire définissant la polarisation du diffusé
- \vec{E} le vecteur électrique de l'onde incidente supposée polarisée rectilignement

- $I_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\nu)$ sont les termes d'un tenseur de rang 4 .

Les fonctions $I_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\nu)$ s'expriment en fonction des éléments du tenseur de polarisabilité qui est réel et symétrique et satisfont les relations [30] :

$$I_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\nu) = I_{\gamma\alpha, \beta\delta}(\nu) \text{ et } I_{\alpha\gamma, \delta\beta}(\nu) = I_{\beta\delta, \alpha\gamma}(\nu) \cdot [5-2]$$

D'autre part l'intensité d'une raie Raman, résultant de la diffusion de l'excitatrice par un grand nombre d'isomères du même type, les fonctions $I_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\nu)$ présentent la symétrie de la configuration moléculaire moyenne dans le cristal qui dans le cadre de nos hypothèses est la même symétrie cubique pour les positions d'équilibre de chaque type d'isomères.

Dans ces conditions, il existe uniquement trois fonctions $I_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\nu)$ indépendantes [48] : $I_{xx, xx}(\nu)$, $I_{xx, yy}(\nu)$ et $I_{xy, xy}(\nu)$, les axes x, y, z , coïncidant avec les axes cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$. (On peut remarquer que les fonctions $I_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\nu)$ possèdent les mêmes propriétés de symétrie que les constantes élastiques).

Les composantes polarisées d'une raie Raman d'un type d'isomères dépendront donc uniquement de ces trois fonctions. En particulier, pour les conditions expérimentales réalisées sur l'échantillon I où OX, OY, OZ sont parallèles à $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ (tableau I , ligne 1) et qui peuvent être schématisées suivant la notation de Porto (ligne 2) nous avons reporté les intensités des composantes polarisées à un coefficient de proportionnalité près.

TABLEAU - I -

Y (Z Z) X	Y (Z Y) X	Y (X Z) X	Y (X Y) X
$I_{xx, xx}$	$I_{xy, xy}$	$I_{xy, xy}$	$I_{xy, xy}$

Pour les conditions expérimentales réalisées sur l'échantillon II où OX' , OY' , OZ' sont respectivement parallèles à $\langle 110 \rangle$, $\langle \bar{1}10 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ on obtient au même coefficient de proportionnalité près les intensités reportées tableau II :

TABLEAU - II -

$Y' (Z'Z') X'$	$Y' (Z'Y') X'$	$Y' (X'Z') X'$	$Y' (X'Y') X'$
$I_{xx, xx}$	$I_{xy, xy}$	$I_{xy, xy}$	$\frac{1}{2} (I_{xx, xx} - I_{xx, yy})$

On peut donc s'attendre à observer expérimentalement les mêmes intensités pour les conditions expérimentales $Y (ZZ) X$ et $Y' (Z'Z') X'$ d'une part, et $Y (ZY) X$, $Y (XZ) X$, $Y (XY) X$, $Y' (Z'Y') X'$ et $Y' (X'Z') X'$ d'autre part.

V - 2 - CALCUL DE L'INTENSITÉ DES COMPOSANTES POLARISÉES DES RAIES RAMAN :

1) La symétrie cubique du site ne pouvant être définie qu'en moyenne sur tout le cristal, nous n'avons tenu compte dans ce calcul que de la symétrie propre et des positions d'équilibre de chaque isomère.

L'expression de l'intensité d'une raie RAMAN relative à la coordonnée normale q_j en fonction des éléments du tenseur RAMAN est de la forme :

$$I = K \left| \sum_{\alpha\gamma} u_{\alpha} \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j} E_{\gamma} \right|^2 \quad [5-3]$$

où :

- u_{α} sont les composantes sur les axes moléculaires du vecteur unitaire définissant la polarisation rectiligne du diffusé ,

- E_{γ} sont les composantes du champ électrique incident polarisé rectilignement,

$\frac{\partial P_{(\alpha\gamma)}}{\partial q_j}$ sont les éléments du tenseur RAMAN.

Pour l'isomère trans de symétrie C_{2h} , les raies RAMAN sont du type A_g ou B_g et pour les isomères G_1 et G_2 de symétrie C_2 elles sont du type A ou B.

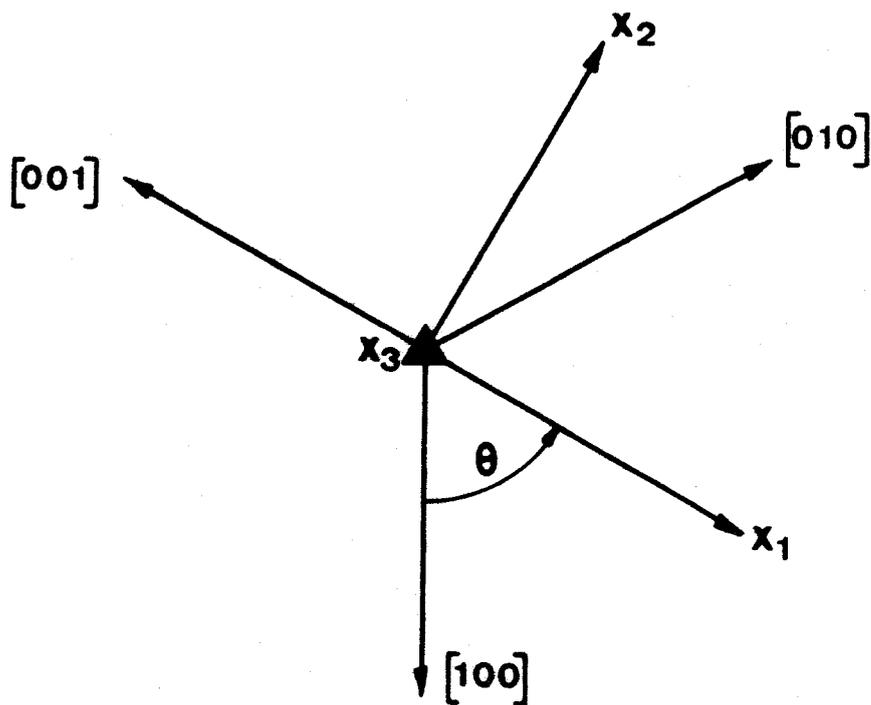
La forme du tenseur RAMAN [49] pour les différents types de raies est donnée dans le tableau III.

TABLEAU - III -

raies	A , A_g	B , B_g
tenseur RAMAN	$\begin{pmatrix} a & o & d \\ o & b & o \\ d & o & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} o & e & o \\ e & o & f \\ o & f & o \end{pmatrix}$

Nous avons calculé la polarisation des raies A_g et B_g de l'isomère trans pour ses douze positions d'équilibre par site. Les axes moléculaires ox_1 , ox_2 , ox_3 ont été choisis de sorte que ox_2 coïncide avec l'axe d'ordre deux de la molécule et ox_3 avec la liaison centrale $\text{>C} - \text{C} \text{<}$. Les trois positions d'équilibre de l'isomère trans autour de l'axe d'ordre trois qui coïncide avec ox_3 sont repérées par l'angle θ que fait ox_1 , avec la projection de l'axe [100] sur le plan, ox_1 , ox_2 (figure - 24 -).

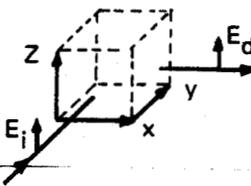
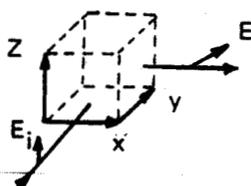
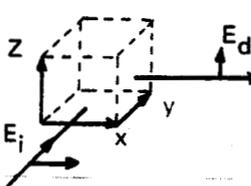
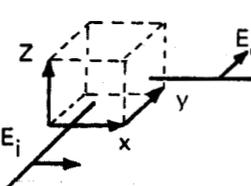
Les trois positions d'équilibre de la molécule correspondent donc aux angles θ_0 , $\theta_0 + \frac{2\pi}{3}$, $\theta_0 + \frac{4\pi}{3}$. Les directions du faisceau incident et diffusé et les directions de polarisation sont repérées en utilisant la notation de PORTO, par rapport au trièdre trirectangle OX , OY , OZ , (respectivement parallèles aux axes cristallographiques [100], [010] et [001] pour l'échantillon I et par rapport au trièdre trirectangle OX' , OY' , OZ' respectivement parallèles aux axes [110], [110] et [001] pour l'échantillon II. Le détail des calculs est donné en annexe III et les résultats sont reportés dans le tableau IV.



- FIGURE 24 -

TABLEAU - IV -

ECHANTILLON I

				
orientations	Y (Z Z) X	Y (Z Y) X	Y (X Z) X	Y (X Y) X
raies de type Ag	I _{Ag}	I' _{Ag}	I' _{Ag}	I' _{Ag}
raies de type Bg	I _{Bg}	I' _{Bg}	I' _{Bg}	I' _{Bg}

ECHANTILLON II

orientations	Y' (Z' Z') X'	Y' (Z' Y') X'	Y' (X' Z') X'	Y' (X' Y') X'
raies de type Ag	I _{Ag}	I' _{Ag}	I' _{Ag}	I'' _{Ag}
raies de type Bg	I _{Bg}	I' _{Bg}	I' _{Bg}	I'' _{Bg}

avec $\star I_{Ag} = 4K [(A^2a + B^2b + C^2c + 2ACd)^2 + (A'^2a + B'^2b + C'^2c + 2A'C'd)^2 + (A''^2a + B''^2b + C''^2c + 2A''C''d)^2] E^2$

$\star I'_{Ag} = 4K [\{ AA'a + BB'b + CC'c + (AC' + CA') d \}^2 + \{ AA''a + BB''b + CC''c + (AC'' + CA'') d \}^2 + \{ A'A'a + B'B'b + C'C'c + (A'C' + C'A') d \}^2] E^2$

$$\begin{aligned} \star I''_{Ag} = K [& \{ (A^2a + B^2b + C^2c + 2ACd) - (A'^2a + B'^2b + C'^2c + 2A'C'd) \}^2 \\ & + \{ (A'^2a + B'^2b + C'^2c + 2A'C'd) - (A''^2a + B''^2b + C''^2c + 2A''C''d) \}^2 \\ & + \{ (A''^2a + B''^2b + C''^2c + 2A''C''d) - (A^2a + B^2b + C^2c + 2ACd) \}^2] E^2 \end{aligned}$$

$$\star I_{Bg} = 4 K' [(2ABc + 2BCf)^2 + (2A'B'c + 2B'C'f)^2 + (2A''B''c + 2B''C''f)^2] E^2$$

$$\begin{aligned} \star I_{Bg} = 4 K' [& \{ (AB' + BA')c + (BC' + CB')f \}^2 + \{ (AB'' + BA'')c + (BC'' + CB'')f \}^2 \\ & + \{ (A'B'' + B'A'')c + (B'C'' + C'B'')f \}^2] E^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \star I''_{Bg} = K' [& \{ (2ABc + 2BCf) - (2A'B'c + 2B'C'f) \}^2 + \{ (2A'B'c + 2B'C'f) - \\ & (2A''B''c + 2B''C''f) \}^2 + \{ (2A''B''c + 2B''C''f) - (2ABc + 2BCf) \}^2] E^2 \end{aligned}$$

où :

$$A = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cos \theta_0, \quad A' = -\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} - \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{2}}, \quad A'' = -\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{2}}$$

$$B = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \sin \theta_0, \quad B' = -\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{2}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{6}}, \quad B'' = \frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{2}}$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad C' = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad C'' = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

K et K' étant des coefficients de proportionnalité.

On étend immédiatement ces résultats aux isomères gauches G_1 et G_2 en remarquant que leurs axes moléculaires, définis comme pour l'isomère trans, coïncident avec les axes moléculaires liés aux isomères trans (figure - 24 -).

Le calcul montre donc que si les hypothèses de départ sont vérifiées :

- pour chaque raie du type A, Ag, B ou Bg on a pour θ_0 quelconque :

$$\begin{aligned} I_{Y(ZZ)X} &= I_{Y'(Z'Z')X'} \\ I_{(Y(ZY)X)} &= I_{Y(XZ)X} = I_{Y(XY)X} = I_{Y'(Z'Y')X'} = I_{Y'(X'Z')X'} \end{aligned}$$

- pour les raies de type B ou Bg

$$\rho = \frac{I''}{I} = \frac{3}{4} \quad \forall \theta_0$$

Ces résultats sont indépendants du taux des différents isomères.

V - 3 - ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA POLARISATION DES RAIES RAMAN

1) DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les différents enregistrements ont été réalisés à l'aide du montage suivant comprenant :

■ Un laser " Cohérent Radiation Laboratories 52 " à Krypton ionisé de 300 mW de puissance dans la raie 647,1 nm .(Etant donné la température de fusion relativement basse du succinonitrile nous avons choisi de travailler sur cette raie suffisamment intense mais peu énergétique).

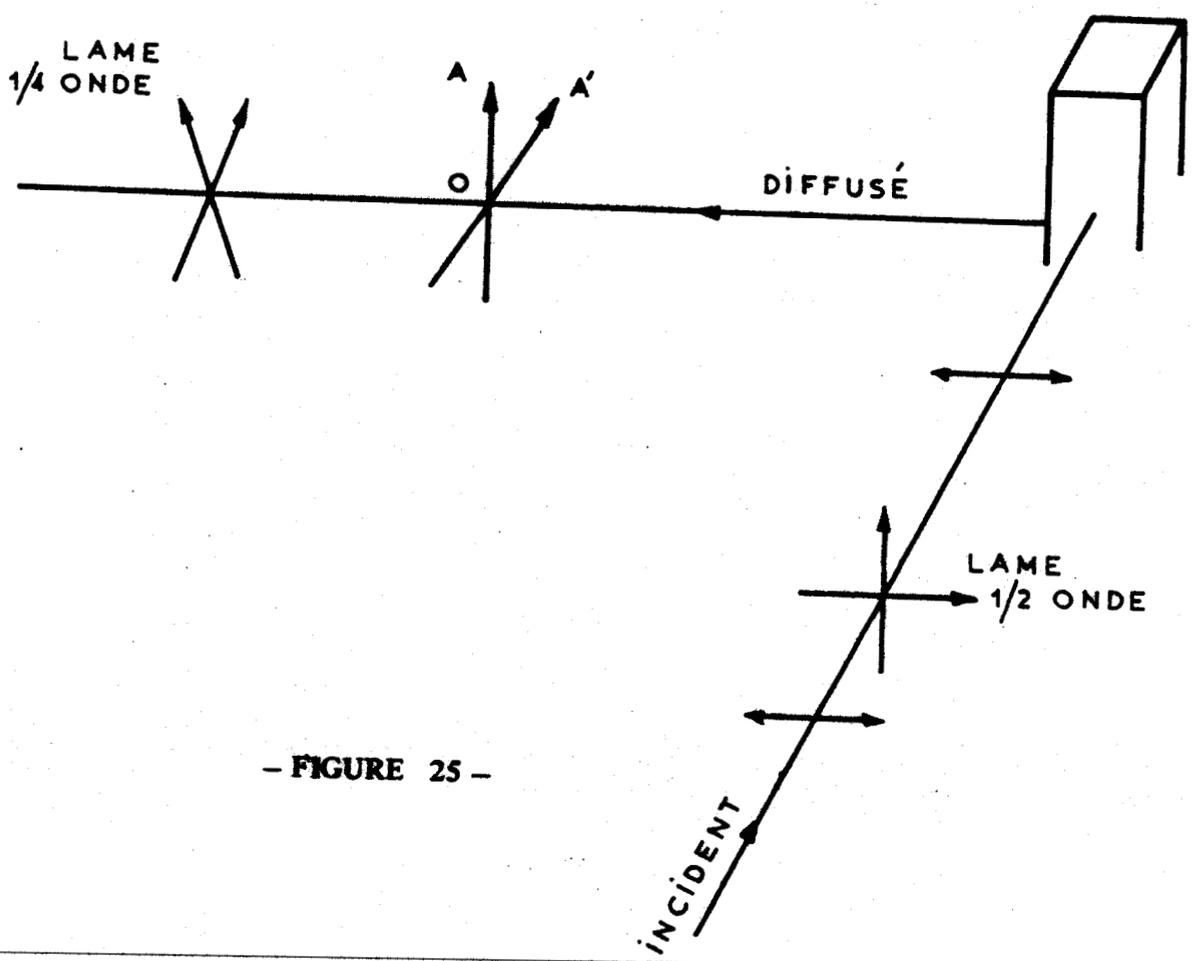
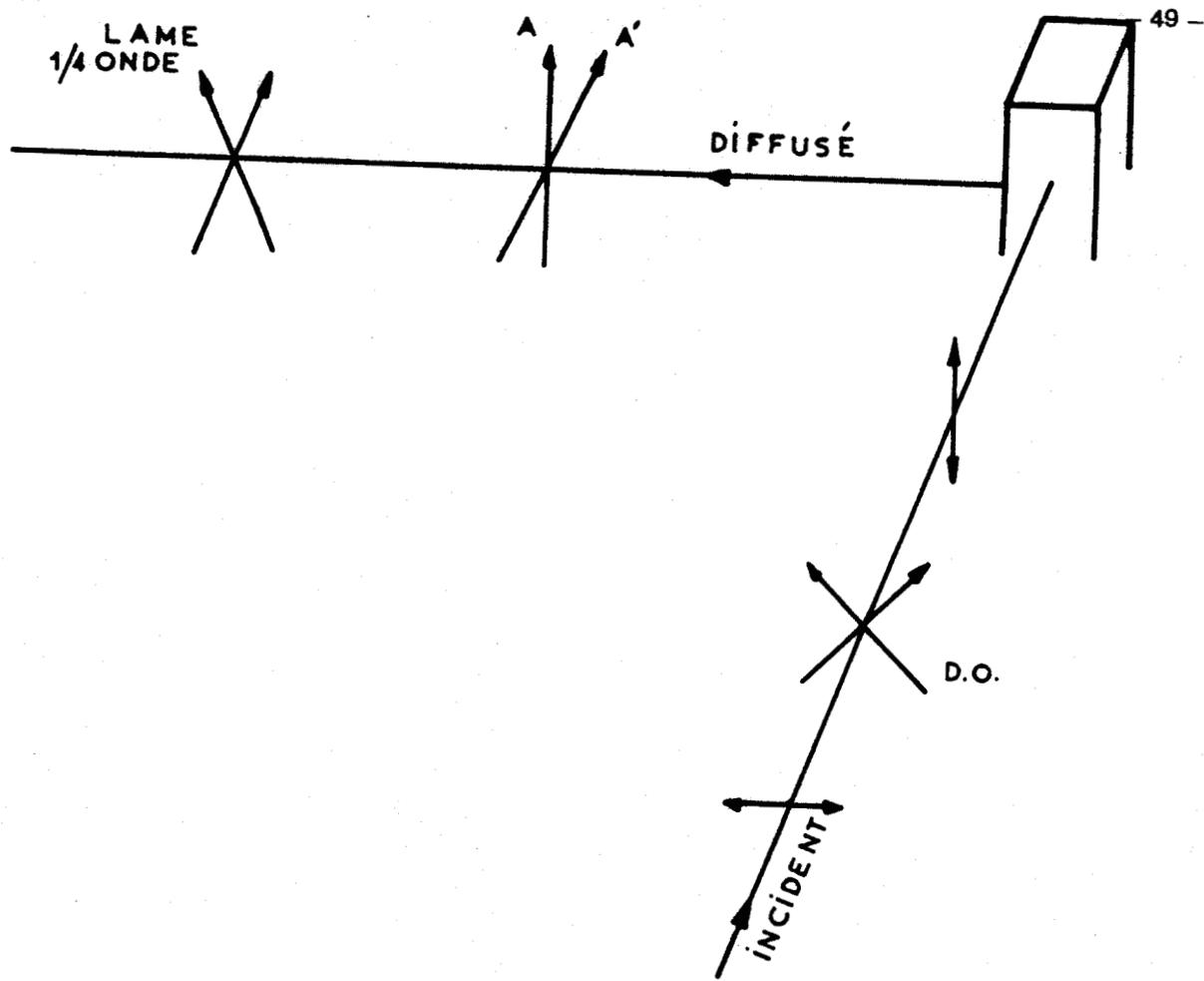
■ Un spectromètre CODERG du type PHO comportant un monochromateur double de 600 mm de focale, équipé de réseaux à 1800 traits par mm.

■ Le faisceau laser incident est polarisé rectilignement de sorte que la direction de polarisation soit parallèle au rayon diffusé. Une lame demi-onde interposée sur le faisceau incident permet d'obtenir, par rotation de 45° de ses lignes neutres, deux directions de polarisation perpendiculaires avec la même intensité (figure - 25 -). Sur le faisceau diffusé un jeu de deux analyseurs croisés commutables permet de détecter les composantes du diffusé respectivement parallèle ou perpendiculaire à l'incident polarisé rectilignement. Une lame 1/4 d'or de placée derrière ces deux analyseurs et dont les lignes neutres sont à 45° de ceux-ci, permet d'éclairer les réseaux en lumière circulaire quelle que soit la composante détectée.

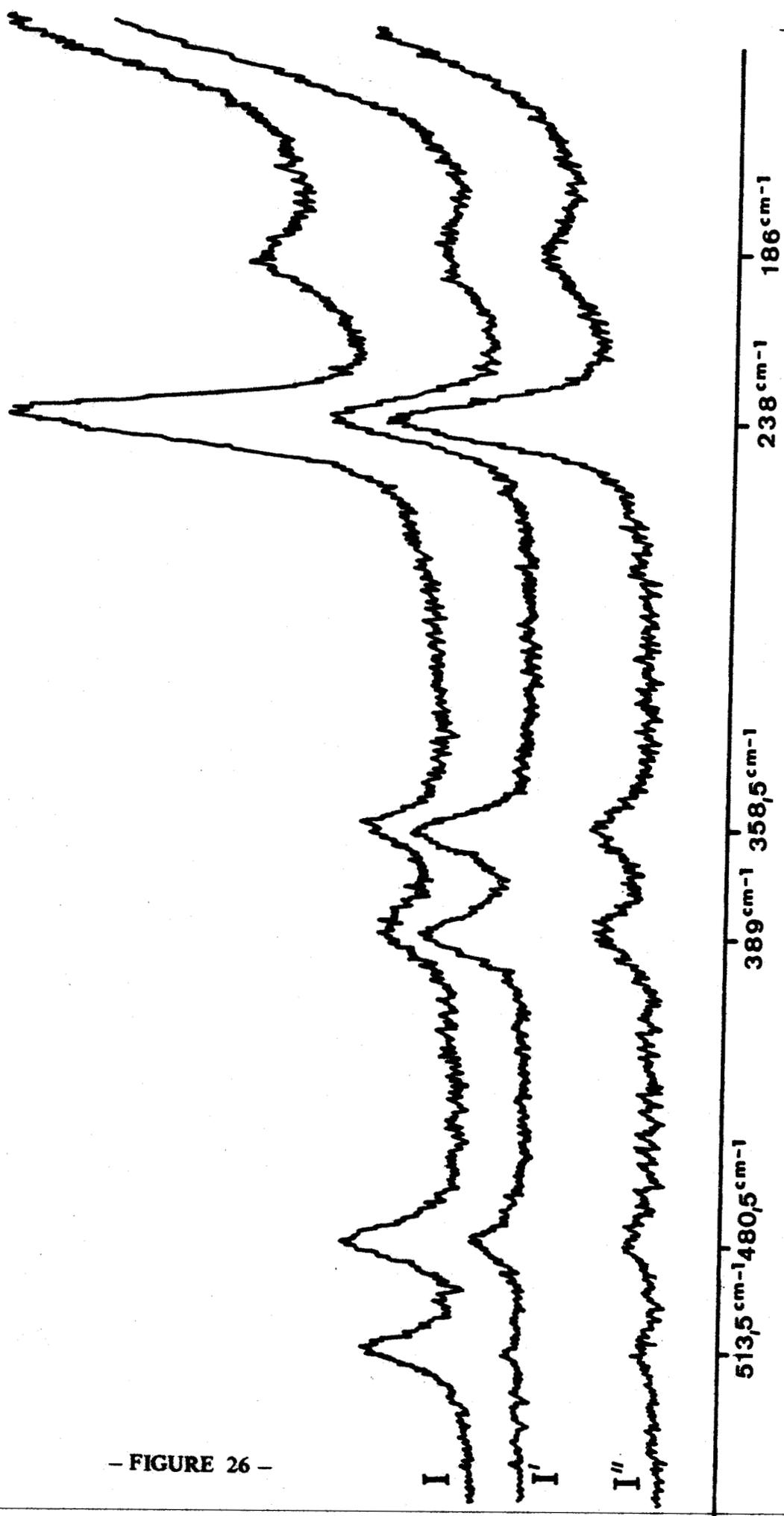
■ Les enregistrements ont été effectués en mono passage avec une fente d'entrée du spectromètre correspondant à une largeur de bande passante de 4 cm^{-1} et avec une vitesse de balayage de 80 cm^{-1} / minute.

2) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les spectres RAMAN dans le domaine 0-550 cm^{-1} des échantillons monocristallins dont les faces latérales ont été taillées parallèlement aux plans (110) pour l'échantillon I et aux plans (110) pour l'échantillon II , sont reproduits figure - 26 - . Toutes les mesures ont été effectuées à la température $T = 293^\circ\text{K}$.



- FIGURE 25 -



- FIGURE 26 -

★ Pour l'échantillon I, les enregistrements des spectres correspondant aux orientations Y (ZY) X, Y (XZ) X et Y (XY) X sont superposables.

★ Pour l'échantillon II, les enregistrements des spectres correspondant aux orientations Y' (Z'Y') X' et Y' (X'Z') X' sont superposables. Ces deux enregistrements sont aussi, à une constante d'échelle près due aux dimensions différentes des échantillons, superposables aux trois enregistrements précédents de l'échantillon I.

★ Les enregistrements des spectres Y' (Z'Z') X' et Y (ZZ) X sont également superposables à la constante d'échelle près.

★ Par ailleurs une étude complète du spectre du succinonitrile dans ses différentes phases nous a permis de proposer une nouvelle attribution du spectre RAMAN (Annexe I). Il ressort de cette attribution que les raies observées à $358,5 \text{ cm}^{-1}$ et 389 cm^{-1} sont de type B ou Bg et ce sont les seules raies de ce type, intenses et assez bien résolues.

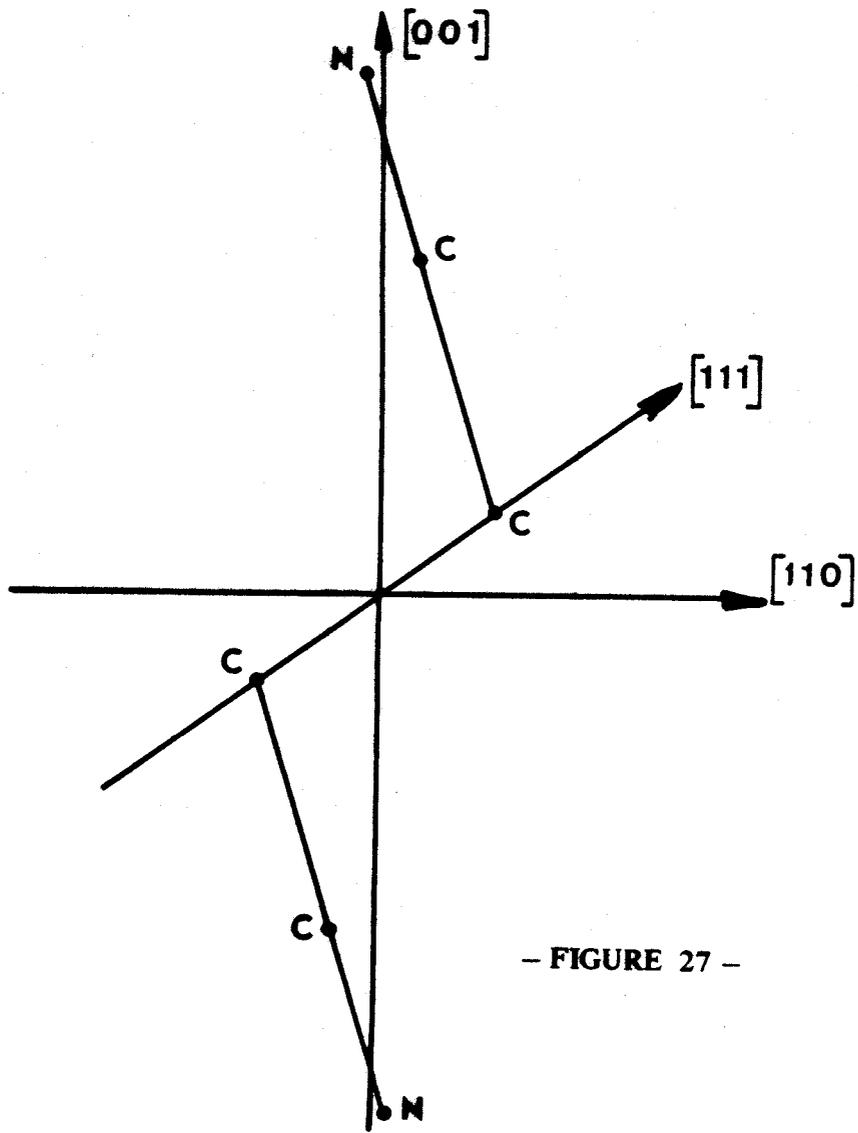
La valeur expérimentale du rapport $\rho = \frac{I_{Y' (X'Y') X'}}{I_{Y' (Z'Z') X'}}$ des intensités intégrées de ces deux raies vaut $0,72 \pm 0,05$.

V - 4 - CONCLUSION

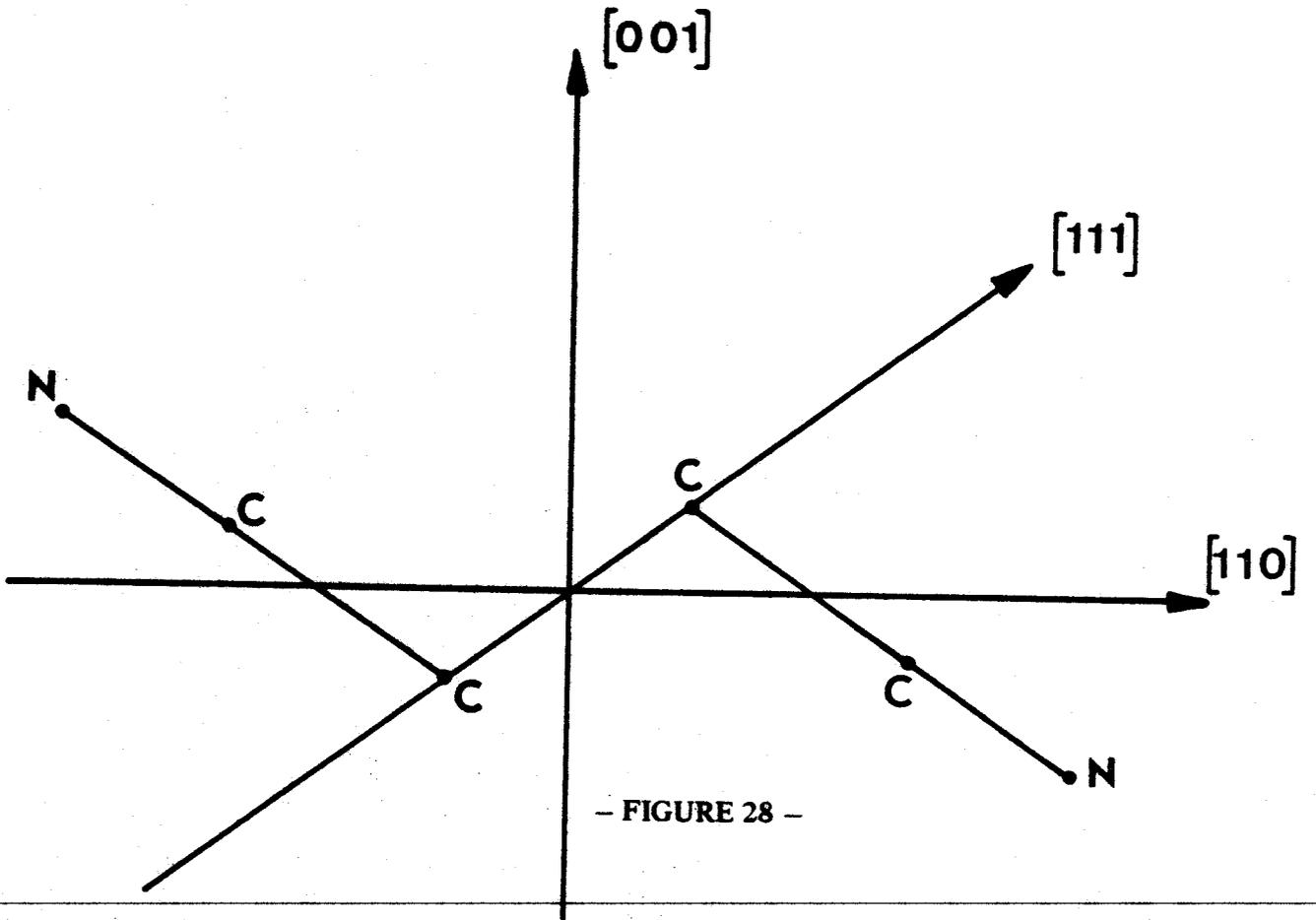
1) Les résultats expérimentaux concordent avec les résultats du calcul précédent et vérifient les hypothèses suivantes :

- La liaison centrale de la molécule peut s'orienter suivant les quatre diagonales du cube.
- La molécule occupe autour de l'axe d'ordre trois qui coïncide avec sa liaison centrale les positions d'équilibre définies par les angles θ_0 , $\theta_0 + 2\pi / 3$, $\theta_0 + 4\pi / 3$.

L'étude de la variation d'entropie à la transition ayant montré que la molécule peut occuper au maximum trois positions d'équilibre autour de l'axe d'ordre trois, il y a donc une seule valeur acceptable pour θ_0 .



- FIGURE 27 -



- FIGURE 28 -

2) Les positions d'équilibre possibles de chaque isomère étant statistiquement également occupées, on peut alors définir, pour chaque valeur de θ_0 comprise entre 0 et $2\pi/3$ une configuration moléculaire moyenne.

a) Pour $\theta_0 = 0$, les groupements C - H et C - C \equiv N sont répartis dans les plans du type (110) et orientés de l'axe d'ordre trois vers l'axe d'ordre quatre comme l'indiquent les figures - 20 - et - 27 - :

- les deux atomes de carbone de la liaison centrale de la molécule peuvent occuper huit positions d'équilibre réparties sur les quatre axes d'ordre trois. Le taux d'occupation de ces positions d'équilibre est de 1/4.

- les atomes du groupement C \equiv N et les atomes d'hydrogène peuvent occuper respectivement 24 positions d'équilibre réparties dans les plans du type (110). Le taux d'occupation des positions d'équilibre est de $\frac{1}{12}$ pour les atomes du groupement C \equiv N et $\frac{1}{6}$ pour les atomes d'hydrogène. Cette configuration moléculaire moyenne possède la symétrie $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$. Elle sera appelée a.

b) Pour $\theta_0 = \frac{\pi}{3}$, les groupements C - H et C - C \equiv N sont encore situés dans les plans du type (110) comme l'indique la figure - 28 -. Cette configuration moléculaire moyenne possède également la symétrie $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$. Elle sera appelée b.

c) Pour les autres valeurs de θ_0 les atomes des groupements C \equiv N et les atomes d'hydrogène sont en position générale. Ces configurations moléculaires moyennes possèdent la symétrie $\frac{2}{m} \bar{3}$. Elles seront appelées c.

On peut remarquer que pour les configurations moléculaires a et b, l'axe d'ordre deux des différents isomères dans les différentes positions d'équilibre coïncide avec un axe d'ordre deux du cristal.

CHAPITRE - VI -

STRUCTURE DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

VI - STRUCTURE DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

VI - 1 - INTRODUCTION

L'étude cristallographique du succinonitrile dans sa phase plastique a fait l'objet de deux études antérieures [23] et [24] : la décroissance rapide de l'intensité des réflexions quand l'angle de BRAGG croît et l'existence d'un flux diffusé important ne permettent d'observer sur les diagrammes de DEBYE-SCHERRER qu'un nombre restreint de raies larges. Ces études à température ambiante ont montré que le succinonitrile cristallise dans le système cubique centré de paramètre $a = 6,37 \pm 0,08 \text{ \AA}$ avec deux molécules par maille cubique.

L'incompatibilité entre la symétrie propre des différents isomères et la symétrie cubique du cristal ainsi que le petit nombre de réflexions observables ne permettent pas une détermination de la structure basée uniquement sur la diffraction des rayons X .

Utilisant les résultats des études thermodynamiques et de la polarisation des raies RAMAN, nous avons alors défini pour les positions d'équilibre possibles des différents isomères des configurations moléculaires moyennes. Une seule d'entr'elles étant compatible avec le groupe spatial et rendant compte des facteurs de structure observés, les positions d'équilibre de la molécule dans la maille cristalline sont déterminées de façon univoque.(50) .

VI - 2 - ETUDE DU PARAMETRE DE LA MAILLE :

1) La plasticité du succinonitrile ne permettant pas l'obtention de poudre à grains suffisamment fins, nous avons choisi de travailler sur des monocristaux. Pour cette étude nous avons utilisé deux échantillons cylindriques de diamètre $\phi = 0,7 \text{ mm}$ dont les axes coïncident respectivement avec un axe d'ordre II et un axe d'ordre IV.

2) *Dispositif expérimental* : Les mesures sont effectuées sur un diffractomètre à monocristaux équipé d'un dispositif basse température à flux gazeux. L'échantillon cylindrique étant centré sur l'axe du diffractomètre, la géométrie du faisceau de rayons X incident, issu d'un tube à anticathode de cuivre, est choisie de sorte que l'intensité de sa partie utile couvrant tout le diamètre de l'échantillon soit constante. Les réflexions sont détectées dans le plan équatorial par transmission, avec un récepteur à fente large. Le coefficient d'absorption du succinonitrile étant faible, les raies observées par rotation du cristal ont alors un profil symétrique. L'angle de BRAGG est mesuré par la rotation 2θ du cristal permettant d'observer une réflexion pour deux positions symétriques du compteur à $\pm 2\theta$ du faisceau incident.

Résultats expérimentaux : Nous avons choisi de travailler sur la réflexion 400 car c'est la réflexion qui possède le plus grand angle de BRAGG ($\theta = 24$ degrés) avec une intensité suffisante pour permettre des pointés précis.

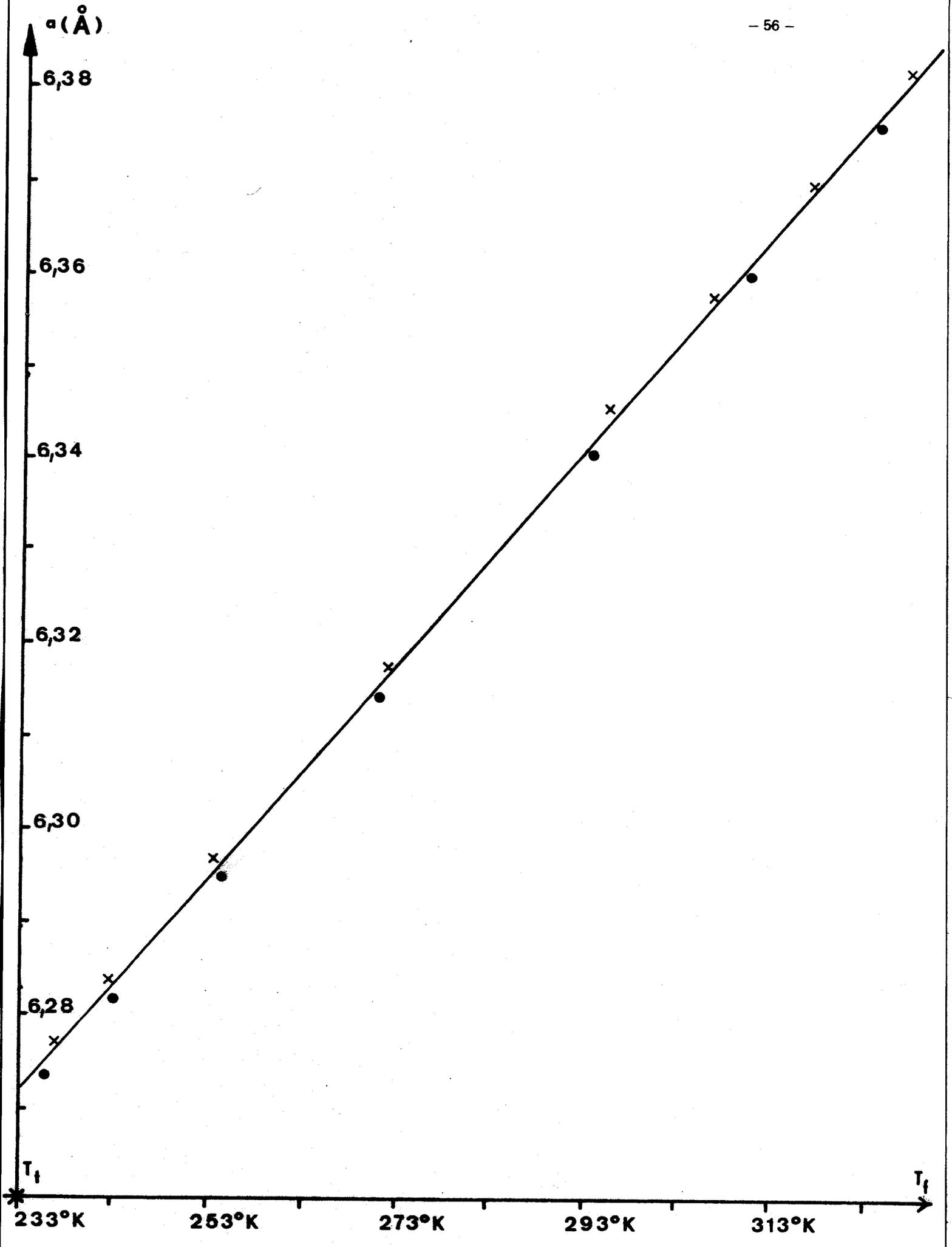
★ La valeur du paramètre de la maille est $a = 6,271 \pm 0,003 \text{ \AA}$ à $T_t = 233^\circ\text{K}$,
 $a = 6,341 \pm 0,003 \text{ \AA}$ à $T = 293^\circ\text{K}$ et $a = 6,386 \pm 0,003 \text{ \AA}$ à $T_f = 331^\circ\text{K}$.

★ La variation du paramètre de la maille en fonction de la température est linéaire dans toute la phase plastique : le coefficient linéaire de dilatation thermique vaut $\alpha = 1,85 \pm 0,01 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

★ Les variations du paramètre de la maille en fonction de la température sont reportées figure - 29 -, pour les deux échantillons utilisés. L'écart systématique entre les deux déterminations provient d'une erreur de centrage. La faible dispersion des points expérimentaux montre que la température au niveau de l'échantillon est régulée à mieux que 1 degré près. Cependant, l'existence d'un gradient de température entre l'échantillon et le flux gazeux à la sortie du cryostat où se fait le repérage de la température fait que celle-ci n'est guère connue à mieux que 1° près. Par ailleurs, l'excentrement des échantillons et la précision des pointés entraînent une erreur de l'ordre du 1/100 de degré sur la détermination de θ . Dans ces conditions, l'erreur expérimentale est supérieure à l'écart entre les deux déterminations.

3) *Interprétations* :

★ Dans la phase plastique, le coefficient de remplissage de la maille, $K = Z \frac{v}{V}$ où v et V sont les volumes de la molécule et de la maille et Z le nombre de molécules par maille, vaut 0,725 à la température de transition, 0,685 à la température de fusion. Dans la



- FIGURE 29 -

phase basse température (où le cristal monoclinique appartient au groupe $P 2_1 / a$ avec pour paramètres de la maille $a = 9,11 \text{ \AA}$, $b = 8,60 \text{ \AA}$, $c = 5,37 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 36'$ et quatre molécules par maille [21] il vaut 0,787. La diminution importante de l'encombrement stérique dans la phase haute température favorise donc les réorientations moléculaires.

★ La variation du volume de la maille de part et d'autre du point de transition explique le fractionnement du monocristal au changement de phase solide - solide.

★ Le coefficient de dilatation thermique, important pour un solide, est tout à fait comparable à celui des liquides organiques. Ce résultat est analogue à celui obtenu sur la mesure des vitesses de propagation des ultrasons dans les monocristaux de succinonitrile [19] et confirme que du point de vue des propriétés physiques, la phase plastique constitue une phase de la matière condensée intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide.

VI - 3 - DÉTERMINATION DU GROUPE D'ESPACE

★ Les clichés de Laue réalisés sur trois lames à faces parallèles monocristallines convenablement orientées révèlent les symétries $2mm$, $3m$, $4mm$. Le cristal appartient donc au groupe de Laue $m3m$. Les réflexions du type hkl , okl , hhl et ool observées sur les clichés de Weissenberg sont telles que $h+k+l=2n$, $k+l=2n$, $2h+l=2n$ et $l=2n$. Dans ces conditions les différents groupes d'espace possibles sont I_{m3m} , I_{432} et I_{43m} .

La symétrie C_{2h} et C_2 des isomères trans et gauches ne permet donc pas, seule, de rendre compte de la haute symétrie du cristal dans lequel ces isomères sont engagés.

Les positions d'équilibre possibles de la molécule dans la maille cristalline, déduites de l'étude thermodynamique du changement de phase et de l'étude de la polarisation des raies Raman, nous ont permis de définir les configurations moléculaires moyennes possibles de la molécule dans la maille cristalline (§ IV - 4). Parmi ces configurations moléculaires moyennes, les configurations a et b possèdent la symétrie $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$, alors que les autres configurations possèdent la symétrie $\frac{2}{m} \bar{3}$. Seules les configurations a et b sont compatibles avec l'un des trois groupes d'espace possibles, le groupe I_{m3m} .

★ Il apparaît donc que :

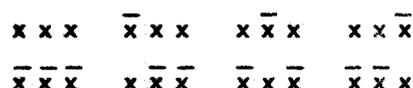
- c'est la symétrie de la configuration moléculaire moyenne qui rend compte de la haute symétrie du cristal.
- Le groupe d'espace du succinonitrile dans sa phase plastique est I_{m3m} .
- Seules les configurations moyennes a et b sont compatibles avec la symétrie du cristal : on peut remarquer que dans ces deux configurations, l'axe d'ordre deux des différents isomères s'oriente suivant les six axes d'ordre deux du cristal.

VI - 4 - COMPARAISONS DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS ET DES FACTEURS DE STRUCTURE CALCULÉS A PARTIR DES CONFIGURATIONS MOLÉCULAIRES MOYENNES

1) CALCUL DES FACTEURS DE STRUCTURE

a) Considérons la molécule moyenne a située à l'origine de la maille cubique.

★ Les 2 atomes de carbone de la liaison centrale C - C peuvent occuper les huit positions d'équilibre



dont le taux d'occupation moyen est de 1/4. On peut donc attribuer à chaque position d'équilibre un facteur de diffusion atomique égal à $\frac{f_c}{4}$. Leurs coordonnées, calculées à partir de la longueur de la liaison centrale C - C sont données par $x_1 = 0,445 \text{ \AA}$.

★ Les quatre atomes d'hydrogène, les deux atomes d'azote et les deux atomes de carbone des deux groupements $C \equiv N$ peuvent occuper respectivement vingt quatre positions d'équilibre du type



De la même façon que précédemment, on attribuera aux positions d'équilibre :

- des atomes d'hydrogène un facteur de diffusion atomique égal à $\frac{f_H}{6}$ et les coordonnées $x_2 = 0,23 \text{ \AA}$ et $z_2 = 1,52 \text{ \AA}$ calculées à partir des longueurs des liaisons et de l'angle de valence du carbone tétravalent.

- des atomes de carbone des groupements $C \equiv N$ un facteur de diffusion atomique égal à $\frac{f_C}{12}$ et les coordonnées $x_3 = 0,17 \text{ \AA}$ et $z_3 = 1,83 \text{ \AA}$.

- des atomes d'azote un facteur de diffusion atomique égal à $\frac{f_N}{12}$ et les coordonnées $x_4 = -0,055 \text{ \AA}$ et $z_4 = 2,945 \text{ \AA}$.

b) Pour la molécule moyenne b située à l'origine seules les coordonnées des 24 positions d'équilibre respectivement des atomes d'hydrogène, de carbone et d'azote des groupements $C \equiv N$ changent. Ces coordonnées sont données pour chaque type d'atome en fonction des précédentes par $x' = \frac{x}{3} + \frac{2z}{3}$ et $z' = \frac{4x}{3} - \frac{z}{3}$

c) Le facteur de structure

$$F_{(\vec{X})} = \sum_j f_j e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{j}} \quad [6-1]$$

(où \vec{j} repère la position de l'atome par rapport à l'origine de la maille, f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome considéré et \vec{X} représente le vecteur de diffusion),

peut alors s'écrire en introduisant la configuration moléculaire moyenne :

$$\begin{aligned} F_{(hkl)} = & [1 + \cos \Pi (h+k+l)] \left\{ 2 f_C [\cos 2\Pi h x_1 \cos 2\Pi k x_1 \cos 2\Pi l x_1] + 2 \frac{f_C}{3} [\cos 2\Pi h x_2 \right. \\ & \cos 2\Pi k x_2 \cos 2\Pi l z_2 + \cos 2\Pi h z_2 \cos 2\Pi k x_2 \cos 2\Pi l x_2 + \cos 2\Pi h x_2 \cos 2\Pi k z_2 \cos 2\Pi l x_2] \\ & + \frac{2}{3} f_N [\cos 2\Pi h x_3 \cos 2\Pi k x_3 \cos 2\Pi l z_3 + \cos 2\Pi h z_3 \cos 2\Pi k x_3 \cos 2\Pi l x_3 + \cos 2\Pi h x_3 \\ & \cos 2\Pi k z_3 \cos 2\Pi l x_3] + \frac{4}{3} f_H [\cos 2\Pi h x_4 \cos 2\Pi k x_4 \cos 2\Pi l z_4 + \cos 2\Pi h z_4 \cos 2\Pi k x_4 \\ & \left. \cos 2\Pi l x_4 + \cos 2\Pi h x_4 \cos 2\Pi k z_4 \cos 2\Pi l x_4] \right\} \quad [6-2] \end{aligned}$$

d) Les facteurs de structure des réflexions observables, calculés pour la température de 237°K , et les valeurs de $\left(\frac{F_{(hkl)}}{F_{(110)} \text{ calc.}} \right)$ sont reportées dans le tableau I colonnes 1 et 3 pour la molécule moyenne a et colonnes 2 et 4 pour la molécule moyenne b.

2) MESURE DES INTENSITÉS :

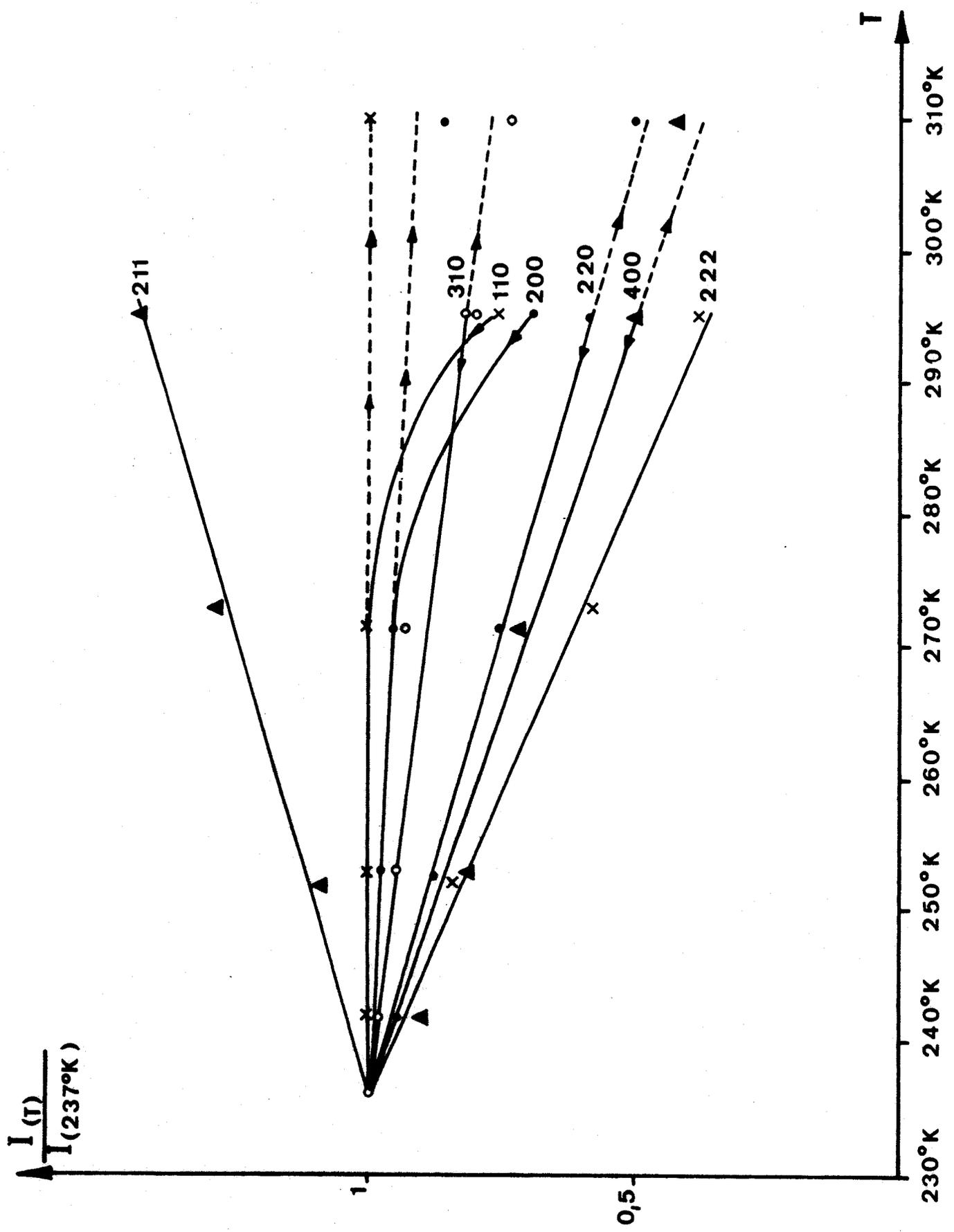
L'existence d'un fond continu intense (dû à la diffusion importante des rayons X) sur les clichés de Weissenberg ne permettant pas une détermination précise des intensités des réflexions, nous avons réalisé ces mesures au diffractomètre. Les intensités intégrées des réflexions de la strate équatoriale ont été mesurées pour deux échantillons monocristallins cylindriques d'axe $\langle 100 \rangle$ (échantillons A) et pour un échantillon d'axe $\langle 110 \rangle$ (échantillon B) à différentes températures de la phase plastique. Le fond continu dû à la diffusion a été éliminé par soustraction. Les variations en fonction de la température de l'intensité de chaque réflexion rapportée à son intensité à 237°K sont représentées figure - 30 - et les quantités $\left| \frac{F(hkl)}{F(110)} \right|_{\text{obs}}$ déduites des mesures à 237°K sont reportées tableau I colonne 5.

Pour chaque échantillon, nous avons mesuré des intensités égales pour les réflexions équivalentes, exception faite des réflexions intenses du type 110 et 200 à température ambiante pour lesquelles l'écart moyen n'excède pas 5 %, l'étude de ces réflexions en fonction de la température mettant d'ailleurs en évidence un phénomène d'extinction secondaire important pouvant expliquer cet écart. La figure - 30 - montre en effet que si les variations des intensités en fonction de la température sont sensiblement monotones pour les réflexions d'intensité moyenne ou faible, les réflexions intenses 110 et 200 présentent une brusque augmentation d'intensité dès que la température diminue à partir de l'ambiante, puis une augmentation régulière en-dessous de 273°K jusqu'au voisinage de la température de transition. Si on réchauffe alors le cristal jusqu'au voisinage de sa température de fusion la variation d'intensité reste sensiblement linéaire jusqu'à cette température. On peut alors supposer que l'abaissement de température provoque un fractionnement des blocs monocristallins du cristal mosaïque ce qui a pour effet d'annuler l'extinction secondaire.

Les deux échantillons A ont conduit aux mêmes valeurs des intensités pour les différentes réflexions. Les mesures des intensités intégrées des réflexions accessibles à la fois sur les échantillons A et B montrent des écarts parfois légèrement supérieurs aux erreurs expérimentales.

3) COMPARAISON DES FACTEURS DE STRUCTURE. OBSERVÉS ET CALCULÉS

Nous avons choisi de faire ces comparaisons à la température de 237°K car les intensités intégrées des réflexions 411, 330 et 420, inobservées à 293°K, peuvent alors être mesurées avec



- FIGURE 30 -

une précision suffisante, et dans ce domaine de température les intensités des réflexions 110 et 200 ne semblent pas affectées par l'extinction secondaire.

Réflexions	(1) F calc. (mol. a)	(2) F calc. (mol. b)	(3) $\frac{F(hkl)}{F(110)}$ calc. (mol. a)	(4) $\frac{F(hkl)}{F(110)}$ calc. (mol. b)	(5) $\frac{F(hkl)}{F(110)}$ obs.	(6) $\frac{F'(hkl)}{F'(110)}$ calc.
110	13,77	20,92	1	1	1	1
200	38,56	-9,12	2,80	-0,44	1,27	1,17
211	-6,59	6,57	-0,48	0,31	0,13	0,11
220	17,14	9,68	1,24	0,46	0,23	0,33
310	4,32	0,77	0,31	0,04	0,16	0,16
222	5,60	5,12	0,41	0,24	0,04 ₅	0,18
400	17,50	-0,86	1,27	-0,04	0,15	0,13
411	-5,62	-1,39	-0,41	-0,07	0,03	0,04
330	4,31	-3,88	0,31	-0,19	0,03	0,13
420	10,67	-0,64	0,77	-0,03	0,01 ₅	0,01 ₅

TABLEAU - I -

La comparaison des colonnes (3), (4) et (5) du tableau I montre que :

★ Les coefficients de Debye Waller doivent être très importants au point d'annuler les intensités des réflexions au delà de la réflexion 420 pour laquelle l'angle de BRAGG n'est encore que de 33°32' pour la radiation K_{α} du cuivre.

★ Tous les facteurs de structure observés sont inférieurs aux facteurs de structure calculés pour la molécule moyenne a et les plus grands facteurs de structure observés (110, 200, 220, 400) correspondent bien aux plus grands facteurs de structure calculés pour cette configuration moléculaire.

★ Les facteurs de structure observés sont incompatibles avec les facteurs de structure calculés pour la molécule moyenne b : pour les réflexions 200, 310 et 400 les facteurs de structure observés sont beaucoup plus importants que les facteurs de structure calculés, ce qui est impossible étant donné l'importance des coefficients de DEBYE-WALLER et leur évolution en fonction de la température.

C'est donc la molécule moyenne a qui rend le mieux compte des facteurs de structure observés.

4) DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DEBYE WALLER

Le calcul nous ayant montré qu'il était impossible de rendre compte des facteurs de structure observés en attribuant à chaque type d'atomes un facteur de DEBYE-WALLER isotrope il était indispensable d'utiliser des facteurs de Debye-Waller anisotropes. Pour que notre interprétation ait un sens compte tenu du nombre réduit de réflexions observées, nous avons introduit ceux-ci à partir de la connaissance que nous avons par d'autres méthodes, des mouvements de réorientation des molécules. Nous avons analysé le mouvement de chaque molécule comme résultant de la translation isotrope de son centre de gravité et de la réorientation anisotrope à partir de ses positions d'équilibre.

• Les atomes de la molécule moyenne a étant répartis dans des plans du type (110) les mouvements de réorientation des différents isomères s'effectuent :

☆ soit par rotation des groupements $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ autour d'un axe d'ordre 3 contenu dans ces plans : les déplacements des atomes lors des oscillations dans leur puit de potentiel sont alors sensiblement perpendiculaires à ces plans tant que l'amplitude des mouvements n'est pas trop importante ;

☆ soit par rotation autour d'un axe d'ordre 4, la molécule étant alors sous forme trans et alignée suivant cet axe : les atomes (excepté les atomes d'hydrogène) sont dans un plan du type (110) contenant l'axe de rotation et les déplacements des atomes sont ici encore sensiblement normaux à ce plan.

Les déplacements atomiques liés aux mouvements de réorientation, présentent donc un caractère fortement anisotrope et pour un atome occupant la position d'équilibre j , la direction du déplacement \vec{u}_j est déterminée.

Lors de la réorientation autour d'un axe d'ordre 4, la molécule est sous la forme trans : cette réorientation n'affecte donc qu'environ 19 % des molécules. Par ailleurs, la molécule trans étant pratiquement alignée suivant cet axe de rotation, les rayons de giration des atomes (exceptés

les atomes d'hydrogène) restent petits. Etant donné la faible contribution des atomes d'hydrogène aux facteurs de structure, nous avons négligé ce mouvement de réorientation et supposé que les déplacements atomiques lors des mouvements de réorientation étaient dus uniquement à la rotation des groupements $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ autour des axes d'ordre trois.

Dans ces conditions, ces déplacements atomiques peuvent se mettre sous la forme

$u_j = \rho_j \cdot \theta$, où θ est l'angle de rotation autour de l'axe d'ordre 3 et ρ_j les rayons de giration des différents atomes.

• Le cristal étant cubique, nous pouvons tenir compte des mouvements de translation des molécules autour de leurs positions d'équilibre en introduisant un facteur de DEBYE-WALLER isotope de la forme e^{-BX^2} avec $B = 2\pi^2 \overline{u^2}$ (où $\overline{u^2}$ est l'amplitude quadratique moyenne de translation) et \vec{X} le vecteur de diffusion.

Le facteur de structure peut alors s'écrire en tenant compte des coefficients de DEBYE-WALLER:

$$F'(\vec{X}) = e^{-BX^2} \sum_j f_j e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j} \cdot \overline{e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{u}_j}} \quad [6-3]$$

et en faisant l'approximation $\overline{e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{u}_j}} = e^{-2\pi^2 \overline{(\vec{X} \cdot \vec{u}_j)^2}}$ qui tient compte partiellement de l'anharmonicité [36]

$$F'(\vec{X}) = e^{-BX^2} \sum_j f_j e^{i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j} \cdot e^{-2\pi^2 \overline{(\vec{X} \cdot \vec{u}_j)^2}} \quad [6-4]$$

Avec les mêmes notations qu'au paragraphe VI - 4 - 1 et en remarquant que les rayons de giration sont nuls pour les atomes de carbone de la liaison centrale, on obtient :

$$F'_{(h,k,l)} = [1 + \cos \pi (h+k+l)] e^{-2\pi^2 \overline{u^2} (h^2+k^2+l^2)} \left\{ 2f_C \cos 2\pi h x_1 \cdot \cos 2\pi k x_1 \cdot \cos 2\pi l x_1 \right. \\ + \frac{f_C}{3} [\cos 2\pi h z_2 \{ e^{-\pi^2 \overline{u_2^2} (k-l)^2} \cdot \cos 2\pi x_2 (k+l) + e^{-\pi^2 \overline{u_2^2} (k+l)^2} \cdot \cos 2\pi x_2 (k-l) \} \\ + \cos 2\pi k z_2 \{ e^{-\pi^2 \overline{u_2^2} (l-h)^2} \cdot \cos 2\pi x_2 (l+h) + e^{-\pi^2 \overline{u_2^2} (l+h)^2} \cdot \cos 2\pi x_2 (l-h) \} \\ + \cos 2\pi l z_2 \{ e^{-\pi^2 \overline{u_2^2} (h-k)^2} \cdot \cos 2\pi x_2 (h+k) + e^{-\pi^2 \overline{u_2^2} (h+k)^2} \cdot \cos 2\pi x_2 (h-k) \}] \\ \left. + \frac{f_N}{3} [\dots] + 2 \frac{f_H}{3} [\dots] \right\} \quad [6-5]$$

où la translation d'ensemble de la molécule u et les déplacements atomiques dus à la rotation $u_j = \rho_j \theta$ sont exprimés en fractions de maille.

Ce calcul nécessite donc l'introduction de deux paramètres : l'amplitude quadratique moyenne de translation du centre de gravité de la molécule et l'amplitude quadratique moyenne de rotation autour de l'axe d'ordre trois.

★ Les amplitudes quadratiques moyennes de translation et de rotation qui conduisent à des facteurs de structure calculés rendant le mieux compte des facteurs de structure observés valent respectivement $\overline{u^2} = 0,089 \text{ \AA}^2$ et $\overline{\theta^2} = 0,37 \text{ rd}^2$. Les valeurs de $\frac{F'_{(hkl)}}{F'_{(110)}}$ ainsi calculées sont reportées tableau I colonne 6.

★ La comparaison des colonnes 5 et 6 du tableau I montre que les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés en tenant compte des coefficients de DEBYE-WALLER sont du même ordre de grandeur sauf pour les réflexions 222 et 330 : il faut cependant remarquer que, étant donné nos hypothèses simplificatrices (nous avons négligé la rotation autour de l'axe d'ordre quatre) :

– Les contributions des atomes de carbone de la liaison centrale C – C aux facteurs de structure ne sont pas affaiblies par la rotation ;

– Pour les réflexions du type $(h, h, 0)$ et (h, h, h) le vecteur de diffusion est perpendiculaire au déplacement par rotation des atomes du groupement $C \equiv N$ et des atomes d'hydrogène dans certaines positions d'équilibre. Les contributions au facteur de structure de ces atomes dans ces positions d'équilibre ne sont donc pas non plus affaiblies par la rotation. Quand le vecteur de diffusion \vec{X} est suffisamment grand, on peut s'attendre à des écarts pour les réflexions de ce type.

Par ailleurs, étant donné l'importance des déplacements atomiques, les approximations que nous avons faites pour exprimer ces déplacements sont très approchées ce qui entraîne une erreur sur F'_{calc} d'autant plus importante que l'ordre des réflexions augmente.

★ Les valeurs de $\overline{u^2}$ et $\overline{\theta^2}$ permettent de rendre compte qualitativement de la variation des intensités des réflexions avec la température. On peut remarquer en particulier figure - 8 - que l'intensité de la réflexion 211 décroît quand la température diminue. Or le facteur de structure

calculé pour cette réflexion vaut :

$$F_{(211)} = 7,70 - 1,15 - 6,64 - 6,51 = - 6,59$$

alors que le facteur de structure calculé en tenant compte des coefficients de DEBYE-WALLER vaut

$$F'_{(211)} = + 1,58 ;$$

ce sont les coefficients de Debye-Waller les plus importants qui affectent les termes négatifs de ce facteur de structure qui devient alors positif, d'où une diminution du facteur de structure observé quand la température commence à décroître.

Par ailleurs, les plus importantes variations d'intensité en fonction de la température correspondent bien aux réflexions les plus affectées par les coefficients de DEBYE-WALLER comme le montre la comparaison des colonnes 3 et 5 tableau I .

★ Evolution des paramètres $\overline{u^2}$ et $\overline{\theta^2}$ en fonction de la température :

Les valeurs de $\left(\frac{F_{(110)}}{F_{(hkl)}} \right)_{obs}$ à 293°K sont reportées tableau II pour les

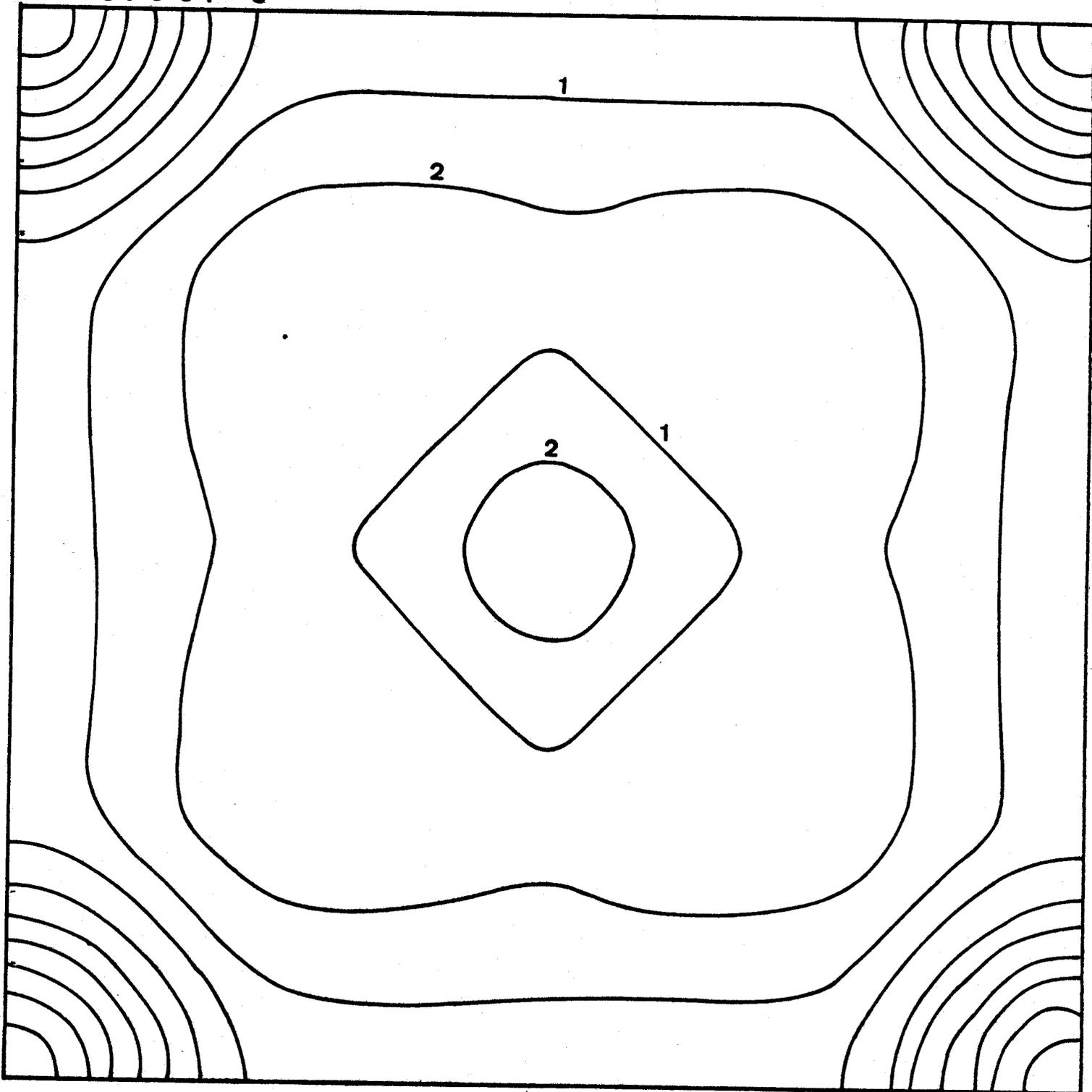
réflexions observables. Les valeurs de $\overline{\theta^2}$ et $\overline{u^2}$ qui rendent le mieux compte des valeurs expérimentales sont $\overline{\theta^2} = 0,45 \text{ rd}^2$ et $\overline{u^2} = 0,10$. Elles diffèrent assez peu des valeurs obtenues à 233°K du fait du faible intervalle de température disponible. Dans ces conditions et étant donné les écarts observés sur les réflexions 220 et 222, il ne nous a pas été possible de tirer de conclusions sur l'évolution de $\overline{\theta^2}$ et $\overline{u^2}$ en fonction de la température .

TABLEAU - II -

Réflexions T= 293°K	$\left(\frac{F_{(h, k, l)}}{F_{(110)}} \right)_{obs}$	$\left(\frac{F'_{k, k, l}}{F'_{(110)}} \right)_{calc}$
1 1 0	1	1
2 0 0	1, 19	1, 01
2 1 1	0, 14 _s	0, 13 ₂
2 2 0	0, 16	0, 30 ₃
3 1 0	0, 14 ₇	0, 14 _s
2 2 2	0, 02 _s	0, 16 ₆
4 0 0	0, 10 ₂	0, 10 ₄

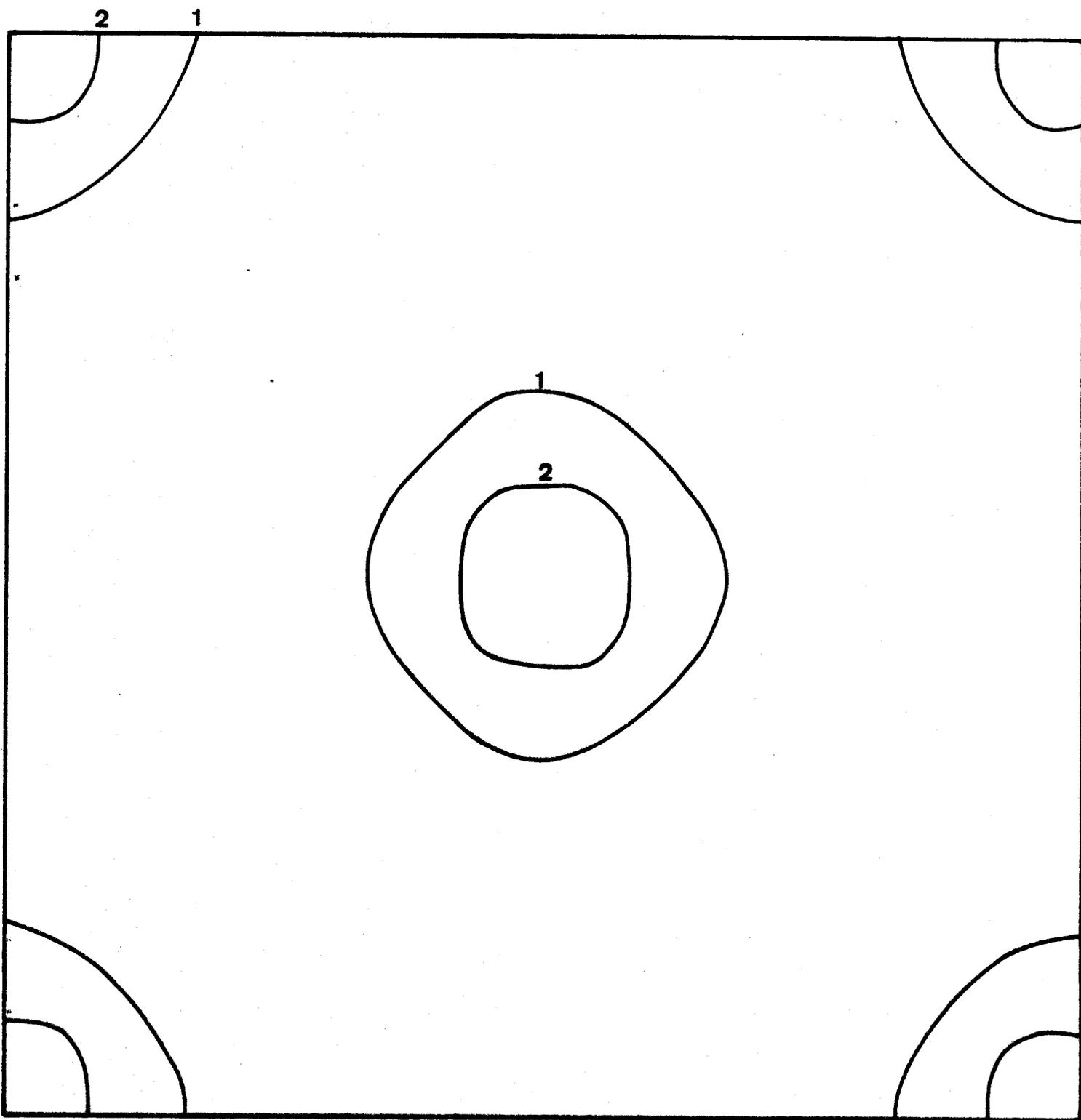
Densité électronique dans le plan de côté $z = 0$

9 8 7 6 5 4 3



- FIGURE 31 -

Densité électronique dans le plan $z = \frac{1}{4}$



- FIGURE 32 -

VI - 5 - SECTION DE DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

Nous avons calculé les sections de densité électronique à partir des facteurs de structure observés. Les sections effectuées aux cotes $z = 0$ et $z = 1/4$ sont représentées figures - 31 - et - 32 - . Les courbes d'égalité de densité, numérotées de 1 à 9 suivant une échelle linéaire croissante, caractérisent la répartition de densité électronique dans les différents plans de section. On peut remarquer que les coefficients de Debye-Waller affectant plus particulièrement les contributions aux facteurs de structure des atomes d'azote et de carbone des groupements $C \equiv N$ ainsi que celles des atomes d'hydrogène, la densité électronique correspondant aux atomes de carbone de la liaison centrale C - C du "cœur" de la molécule moyenne se trouve de ce fait fortement renforcée.

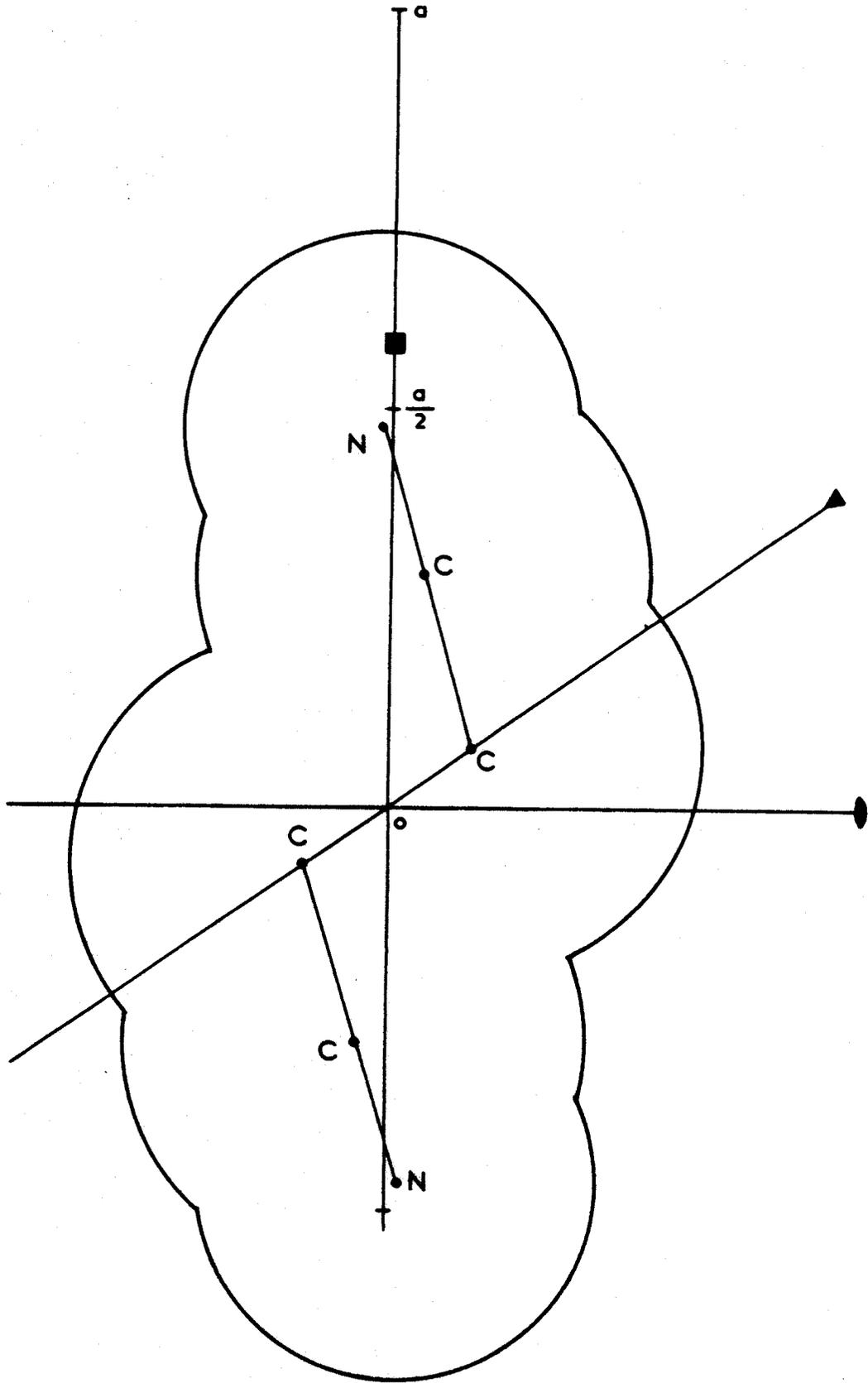
Par ailleurs, la densité électronique correspondant aux atomes des groupements $C \equiv N$ se répartit suivant les arêtes de la maille cubique pour les molécules moyennes ayant leur centre de gravité sur les différents sommets. Ceci confirme bien que c'est la configuration moléculaire moyenne α qui rend compte des différentes positions d'équilibre de la molécule : pour une telle molécule moyenne située sur un nœud du réseau, les vingt quatre positions d'équilibre des atomes d'azote se situent au voisinage du milieu des six arêtes issues de ce nœud et les groupements $C \equiv N$ sont sensiblement alignés suivant ces arêtes. (Pour obtenir la configuration moléculaire moyenne α , il suffit d'appliquer les opérations de symétrie à la molécule trans représentée figure - 33 - et d'attribuer aux positions d'équilibre de chaque atome le poids statistique introduit au paragraphe VI - 4 - 1). Nous avons représenté schématiquement figure 33 bis une molécule trans et une molécule gauche premières voisines dans la maille cristalline.

VI - 6 - CONCLUSION

L'exemple du succinonitrile que nous avons traité démontre que pour atteindre la structure d'un cristal plastique moléculaire dont les molécules ne possèdent pas d'atome lourd et sont animées de mouvement de réorientation importants et complexes, il est indispensable d'utiliser dès le départ les renseignements fournis par d'autres méthodes que la diffraction des rayons X.

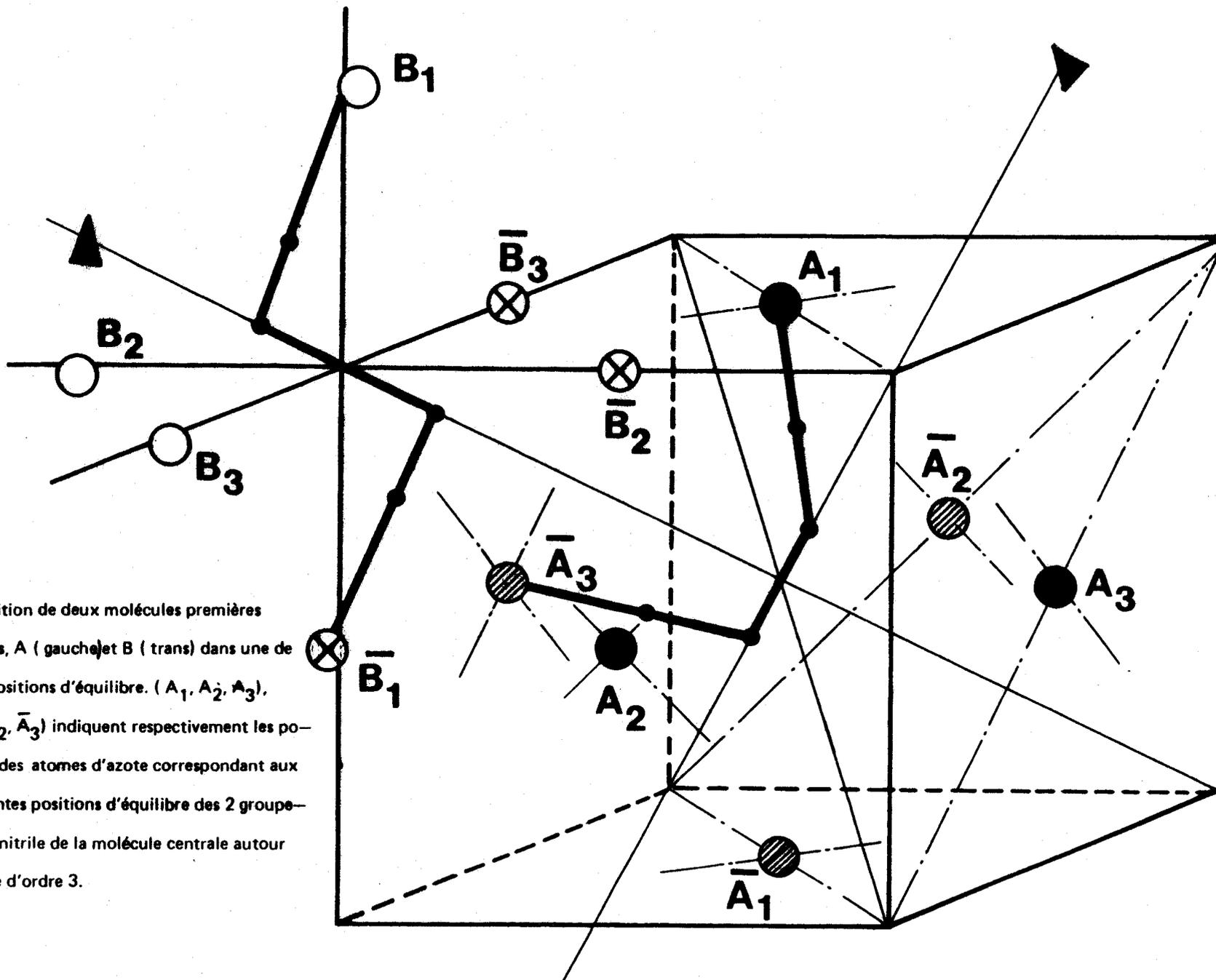
A partir des positions d'équilibre possibles des molécules dans le cristal, obtenues par l'étude des propriétés thermodynamiques et de la polarisation des raies RAMAN, nous avons pu déterminer une configuration moléculaire moyenne compatible avec la symétrie du cristal et permet-

Position de l'isomère trans par rapport aux axes cristallographiques de la maille cubique



- FIGURE 33 -

— FIGURE 33 bis —



Disposition de deux molécules premières voisines, A (gauche) et B (trans) dans une de leurs positions d'équilibre. (A_1, A_2, A_3), ($\bar{A}_1, \bar{A}_2, \bar{A}_3$) indiquent respectivement les positions des atomes d'azote correspondant aux différentes positions d'équilibre des 2 groupes nitrile de la molécule centrale autour de l'axe d'ordre 3.

tant, par l'introduction de coefficients de Debye-Waller anisotropes liés aux mouvements de réorientation, de rendre compte par le calcul des facteurs de structure observés. L'amplitude quadratique moyenne de rotation autour des axes de réorientation $\theta^2 \neq 0,37 \text{ rd}^2$ à 237°K , déduite de ces coefficients de Debye-Waller, caractérise bien l'importante anharmonicité du cristal. Par ailleurs, les sections de densité électronique réalisées à partir des facteurs de structure observés confirment, malgré l'importance des coefficients de Debye-Waller, cette configuration moléculaire moyenne dans le cristal.

Le nombre restreint de réflexions observées et l'importante anharmonicité du cristal qui limite la validité des approximations faites ne permettent certes pas d'obtenir sur les positions des atomes dans la maille une précision compatible avec une détermination de structure au sens classique du terme.

Les résultats obtenus dans cette étude nous ont cependant permis de déterminer de façon univoque les positions d'équilibres de la molécule dans le cristal.

II PARTIE

CHAPITRE - VII -

**CORRELATIONS ET REORIENTATIONS MOLECULAIRES
DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE**

VII - CORRELATIONS ET RÉORIENTATIONS MOLÉCULAIRES DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

Dans le chapitre précédent nous avons déterminé les différentes positions d'équilibre de la molécule dans la maille cristalline. L'étude de l'encombrement stérique correspondant et des interactions dipolaires doit nous renseigner sur les corrélations entre ces différentes positions d'équilibre et nous permettre d'avancer des hypothèses sur les mécanismes de réorientation. La théorie des sauts simples d'HOFFMAN [52] appliquée aux mouvements de réorientation considérés, conduit à un temps de relaxation moléculaire unique.

VII - 1 - CORRELATIONS D'ORIENTATION DUES A L'ENCOMBREMENT STERIQUE

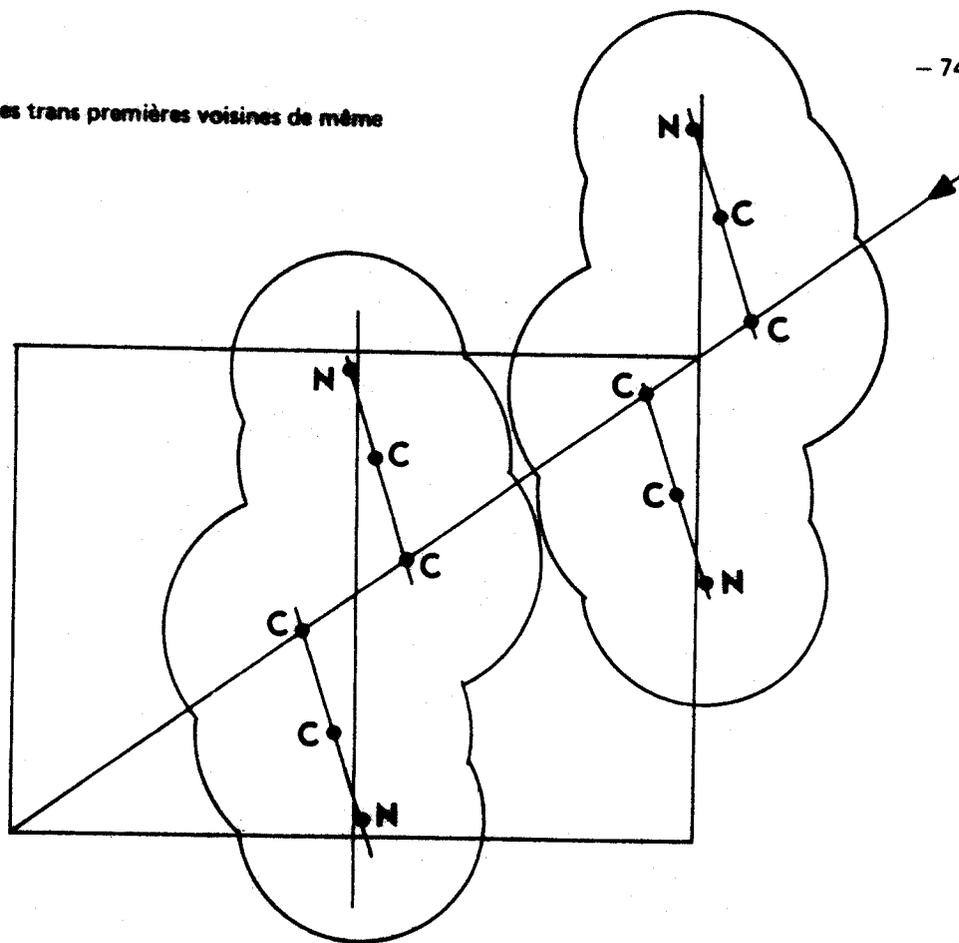
1) L'encombrement stérique dans la maille cristalline, calculé à partir des coordonnées des atomes dans leurs positions d'équilibre et de leurs rayons de VAN DER WAALS [53] ($R_{(N\equiv)} = 1,60 \text{ \AA}$, $R_{(C\equiv)} = 1,78 \text{ \AA}$, $R_{(C)} = 1,70 \text{ \AA}$, $R_{(H)} = 1,20 \text{ \AA}$) montre que :

- les sphères de Van der Waals des atomes de deux molécules premières voisines ne se coupent pas. Cette situation est représentées en partie sur les figures 34 et 35.

- Il y a recouvrement important des sphères de Van der Waals des atomes d'azote de molécules secondes voisines dans certaines de leurs positions d'équilibre. Les coordonnées des positions d'équilibre des atomes d'azote de la molécule à l'origine (x x z et les positions qui s'en déduisent par la symétrie cubique, où $x = -0,009$ et $z = 0,46$ en fraction de maille) et le rayon de VAN DER WAALS de l'atome d'azote, $R = 0,25$ en fraction de maille traduisent bien ce recouvrement suivant les directions $\langle 100 \rangle$ comme le montre la figure 36.

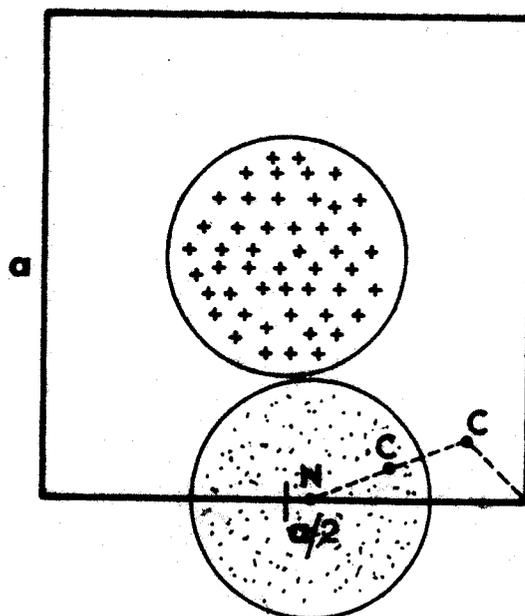
La présence simultanée de deux atomes d'azote de molécules secondes voisines dans deux positions d'équilibre situées sensiblement sur l'arête qui joint ces deux molécules est donc exclue. La présence d'un atome d'azote dans une de ses positions d'équilibre déterminant l'orientation du groupement $CH_2 - C \equiv N$ auquel il appartient, l'encombrement stérique impose donc l'existence de corrélations spatiales entre molécules secondes voisines.

Deux molécules trans premières voisines de même orientation.



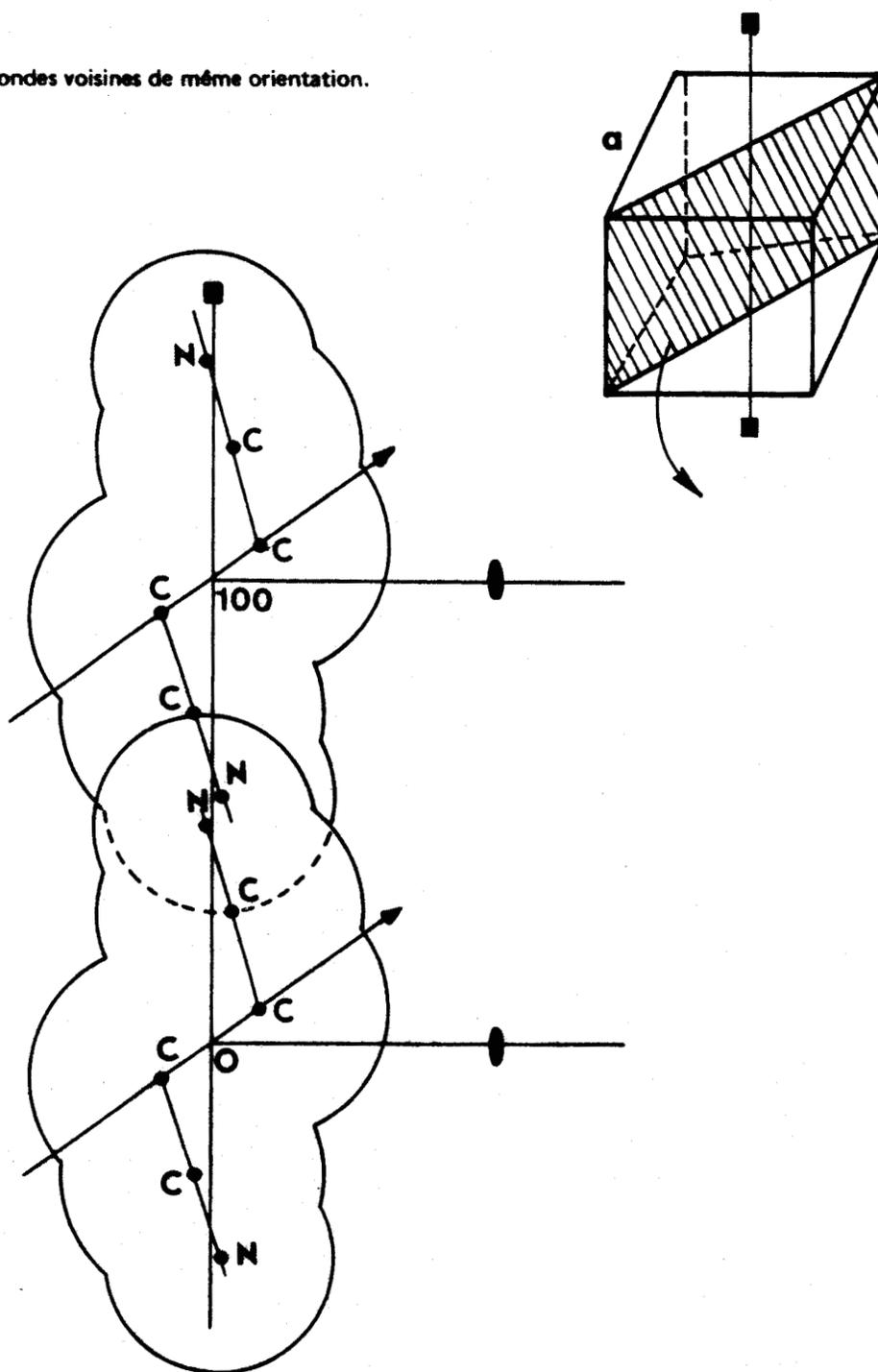
- FIGURE - 34 -

Positions d'équilibre dans un plan (100) de deux atomes d'azote appartenant à deux molécules premières voisines.



- FIGURE 35 -

Deux molécules trans secondes voisines de même orientation.



- FIGURE 36 -

2) Les coordonnées des atomes d'azote, exprimées en fraction de maille, montrent qu'ils occupent des positions d'équilibre réparties sensiblement au milieu des arêtes pour les molécules situées aux sommets de la maille cubique et au centre des faces pour les molécules situées au centre des mailles. (Par exemple, pour la molécule à l'origine, quatre des positions d'équilibre d'un atome d'azote, $x x z$, $\bar{x} \bar{x} z$, $\bar{x} x z$, $x \bar{x} z$, où $x = -0,009$ et $z = 0,46$ sont très voisines du milieu de l'arête défini par $x = 0$ et $z = 0,5$). Calculons la probabilité de présence d'un atome d'azote au milieu d'une arête ou au centre d'une face :

a) Soit une molécule en 000 , les vingt quatre positions d'équilibre des deux atomes d'azote se répartissent sensiblement au milieu des six arêtes de la maille issue de ce nœud. Le poids statistique de chaque position d'équilibre d'un atome d'azote étant de $1/12$, la probabilité de présence d'un atome d'azote de cette molécule au milieu d'une arête (en $1/200$ par exemple) est de $4 \times \frac{1}{12} = \frac{1}{3}$. Pour les mêmes raisons que précédemment, la probabilité de présence en $1/200$ d'un atome d'azote de la molécule seconde voisine située en 100 est également de $1/3$. La probabilité de présence d'un atome d'azote au milieu d'une arête est donc égale à $2/3$.

b) Pour une molécule située au centre d'une maille, les vingt quatre positions d'équilibre des deux atomes d'azote se répartissent sensiblement au milieu des six faces de la maille. Comme précédemment la probabilité de présence d'un atome d'azote au centre d'une face est égale à $2/3$.

3) Chaque isomère pouvant occuper douze positions d'équilibre, il y a trente six situations différentes par site cristallin. Nous allons déterminer l'influence de l'encombrement stérique sur les différentes orientations de cette molécule.

Considérons une molécule en position 000 . Ses deux atomes d'azote vont se répartir au milieu de deux des six arêtes issues de ce nœud. Le taux d'occupation du milieu d'une arête par un atome d'azote étant de $2/3$, deux autres arêtes sont occupées en moyenne par deux atomes d'azote de molécules secondes voisines : Les deux atomes d'azote de la molécule à l'origine ne peuvent donc se répartir qu'au milieu de quatre des six arêtes issues de ce nœud.

a) Cas où les deux atomes d'azote de molécules secondes voisines occupent deux positions d'équilibre situées sur le même axe d'ordre quatre (par exemple en $1/200$ et $-1/200$). Si les atomes d'azote de la molécule à l'origine occupent les positions (figure - 37 -) :

* $0\ 1/2\ 0$ et $0\ -1/2\ 0$, la molécule est sous forme trans et peut prendre quatre positions d'équilibre se déduisant entr'elles par une rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de $\langle 010 \rangle$. Le résultat est analogue pour les positions $00\ 1/2$ et $00\ -1/2$.

* $0\ 1/2\ 0$ et $00\ 1/2$, la molécule est sous forme gauche et correspond à l'isomère g_1 si la liaison centrale C - C est suivant $\langle \bar{1}11 \rangle$ ou à l'isomère g_2 si elle est suivant $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$. On obtient des résultats analogues pour les positions des atomes d'azote de la molécule à l'origine en $0\ 1/2\ 0$ et $00\ -1/2$, $0\ -1/2\ 0$ et $00\ 1/2$, $0\ -1/2\ 0$ et $00\ -1/2$.

La molécule à l'origine peut donc occuper huit des douze positions d'équilibre de l'isomère trans et respectivement quatre des douze positions d'équilibre possibles des isomères g_1 et g_2 .

b) Cas où les deux atomes d'azote des molécules secondes voisines occupent deux positions situées sur deux axes différents (par exemple $1/2\ 00$ et $00\ 1/2$). Si les atomes d'azote de la molécule à l'origine occupent les positions (figure - 38 -) :

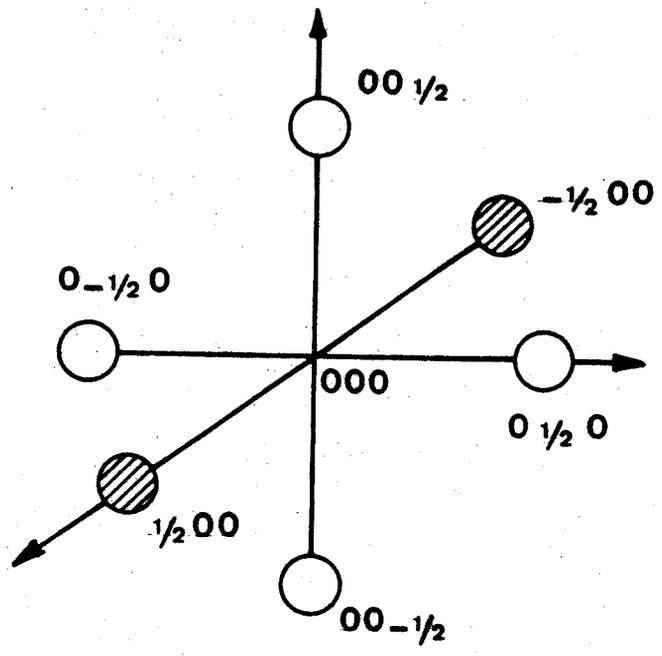
* $0\ 1/2\ 0$ et $0\ -1/2\ 0$, la molécule est sous forme trans et peut prendre quatre positions d'équilibre se déduisant par rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de $\langle 010 \rangle$.

* $0\ 1/2\ 0$ et $00\ -1/2$, la molécule est sous forme gauche et correspond à l'isomère g_1 si sa liaison centrale C - C est alignée suivant $\langle 111 \rangle$ ou à l'isomère g_2 si elle est alignée suivant $\langle \bar{1}11 \rangle$. On obtient des résultats analogues en position $0\ 1/2\ 0$ et $-1/2\ 00$, $0\ -1/2\ 0$ et $00\ -1/2$, $0\ -1/2\ 0$ et $-1/2\ 00$, $00\ -1/2$ et $-1/2\ 00$.

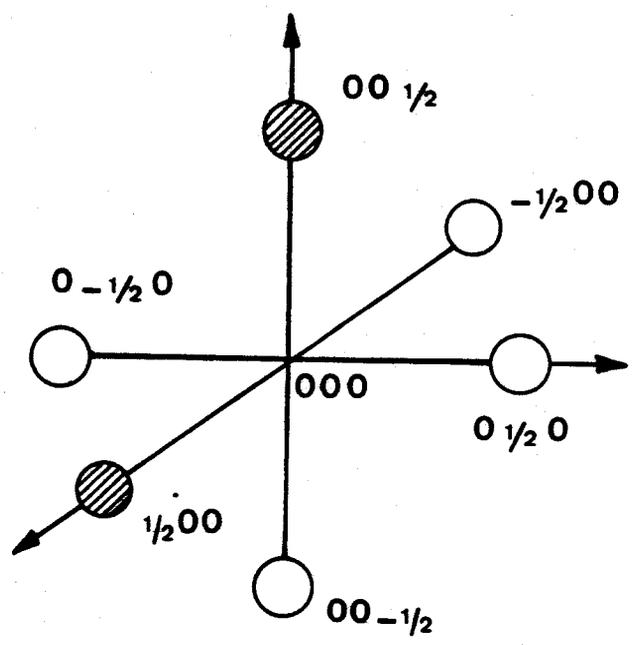
La molécule à l'origine peut donc occuper quatre des douze positions d'équilibre possibles de l'isomère trans et respectivement cinq des douze positions d'équilibre possibles des isomères g_1 et g_2 . Du strict point de vue des probabilités, le poids statistique du cas a est de $1/5$ contre $4/5$ au cas b. (On peut en effet associer deux à deux les milieux des six arêtes issues d'un nœud de $\frac{6 \times 5}{2} = 15$ façons différentes parmi lesquelles trois correspondent au cas a et douze au cas b). En un site donné, compte tenu de l'encombrement stérique, le nombre de positions d'équilibre réalisables sera :

- pour l'isomère trans, $8 \cdot \frac{1}{5} + 4 \cdot \frac{4}{5} = 12 \cdot \frac{4}{10}$.

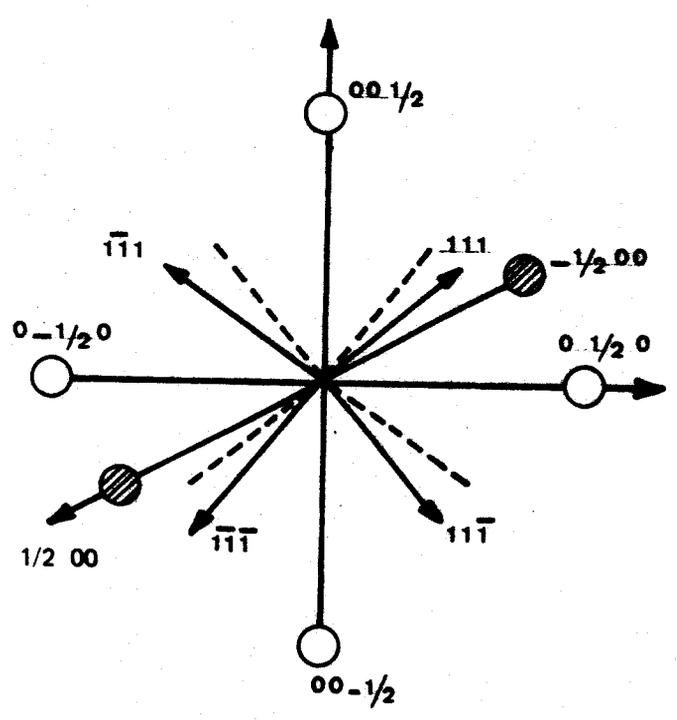
- pour chaque isomère gauche $4 \cdot \frac{1}{5} + 5 \cdot \frac{4}{5} = 12 \cdot \frac{4}{10}$.



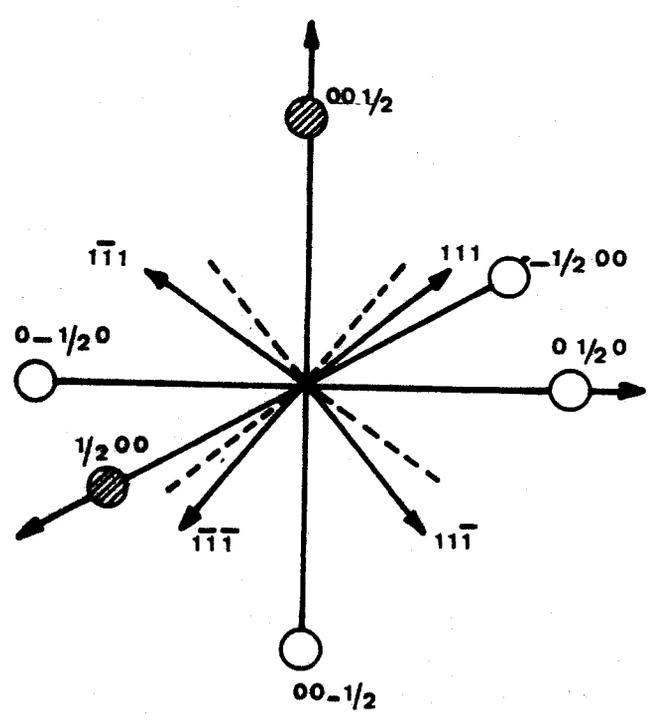
- FIGURE 37 -



- FIGURE 38 -



- FIGURE 39 -



- FIGURE 40 -

L'étude que nous venons de faire montre que l'encombrement stérique, qui permet seulement la réalisation, en moyenne, des quatre dixièmes des douze positions d'équilibre de chaque isomère, est à l'origine des corrélations spatiales entre molécules secondes voisines.

VII - 2 - PROCESSUS DE RÉORIENTATION: COMPATIBLES AVEC L'ENCOMBREMENT STÉRIQUE

Dans chacun des cas que nous venons d'étudier, la molécule conserve en chaque site, malgré l'encombrement stérique, plusieurs positions d'équilibre pouvant être décrites par des mouvements de réorientation non coopératifs. (Les mouvements coopératifs, dont la probabilité de réalisation est nécessairement plus faible ne seront pas envisagés dans l'étude qui suit). Ces mouvements de réorientation peuvent être de différents types :

1) Le fait que deux des six arêtes issues d'un nœud ne soient pas occupées en moyenne par un atome d'azote permet l'accomplissement de la réaction d'isomérisation $g_1 \rightleftharpoons t \rightleftharpoons g_2$ qui se traduit par le passage d'un atome d'azote d'une arête à une arête adjacente.

2) Pour l'isomère trans, la rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe d'ordre quatre sur lequel sont localisés les atomes d'azote, qui fait passer la liaison centrale C - C d'un axe d'ordre trois à un axe d'ordre trois adjacent mais laisse la position des atomes d'azote pratiquement inchangée, est toujours possible.

L'action combinée de ces deux mouvements de réorientation permet à la molécule de prendre en un site donné, toutes les configurations et toutes les orientations permises par l'encombrement stérique.

3) La rotation d'ensemble d'un isomère trans ou gauche de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe d'ordre trois qui coïncide avec sa liaison centrale C - C est également un mouvement de réorientation compatible avec les positions d'équilibre possibles des différents isomères dans la maille cristalline. Cependant, si l'on tient compte de l'encombrement stérique, il apparaît que :

★ Si les deux atomes d'azote des molécules secondes voisines sont situés sur le même axe d'ordre quatre (" cas a " du paragraphe VII - 1 - 3) ce mouvement de réorientation est exclu pour les isomères gauches car il amènerait un atome d'azote dans une position d'équilibre " occupée " par un atome d'azote d'une molécule seconde voisine (figure - 39 -).

Il est possible pour les isomères trans, les huit orientations permises par l'encombrement stérique se déduisant 2 à 2 par réorientation autour des quatre axes d'ordre trois.

★ Si les deux atomes d'azote des molécules secondes voisines sont situées sur deux axes différents (" cas b " du paragraphe VII - 1 - 3), ce type de réorientation est exclu pour les isomères trans et ne peut se produire pour les isomères gauches qu'autour de deux des quatre axes d'ordre trois, la réorientation autour de l'un de ces axes permettant de passer d'une position d'équilibre à une position adjacente de l'isomère g_1 ou g_2 (figure - 40 -). Ce mouvement de réorientation ne permet donc de décrire que deux des cinq orientations permises des isomères g_1 et g_2 .

Compte tenu du poids statistique du " cas a " et du " cas b ", ce mouvement de rotation d'ensemble ne permettrait donc de décrire que le tiers des orientations permises par l'encombrement stérique.

Il faut aussi remarquer que, pour ce mouvement de réorientation, le moment d'inertie de la molécule est nettement plus élevé que dans le cas des deux premiers mouvements de réorientation envisagés.

Par ailleurs nous n'avons considéré jusqu'ici que l'encombrement stérique correspondant aux molécules à l'équilibre. Pour que le mouvement de réorientation puisse se réaliser il faut encore qu'il n'y ait pas d'empêchement stérique, la molécule étant hors d'équilibre. Cette situation est d'autant moins facilement réalisée que le volume engendré par la molécule au cours de sa réorientation est plus important : C'est en particulier le cas de la réorientation d'ensemble des isomères trans et gauches autour d'un axe d'ordre trois coïncidant avec la liaison centrale C - C.

Dans ces conditions nous ne retiendrons que les deux premiers mouvements de réorientation envisagés dans ce paragraphe pour décrire les différentes positions d'équilibre de la molécule dans la phase plastique.

VII - 3 - INTERACTIONS DIPOLAIRES

1) Les isomères gauches possèdent un moment dipolaire permanent élevé ($\mu = 3,9$ Debye = $1,3 \cdot 10^{-29}$ C. m) pouvant donner lieu à des interactions dipolaires non négligeables entre molécules voisines. Etant donné le nombre d'orientations possibles de ces dipôles en un site cristallin (douze réparties suivant les six axes d'ordre deux) nous avons été amenés, pour évaluer ces interactions, à

utiliser les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Seules les interactions entre molécules premières voisines sont prises en considération.
- Nous supposons que le point d'application du moment dipolaire des molécules gauches est localisé au milieu de la liaison centrale C - C, les molécules trans, centro-symétriques, ayant un moment dipolaire nul. (La distance entre molécules premières voisines étant de l'ordre de grandeur des dimensions de la molécule, il serait plus réaliste de considérer les moments dipolaires des différents groupements -C ≡ N plutôt que le moment résultant de la molécule, mais il faudrait alors considérer 24 dipôles d'orientation et de point d'application différents par site !).

2) Calcul de l'énergie d'interaction :

Le champ électrique crée en un site i par un isomère gauche de moment dipolaire μ_j dans le site j est :

$$\vec{E}_i = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{3 (\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij} - r_{ij}^2 \vec{\mu}_j}{r_{ij}^5}$$

avec $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Si on se limite aux molécules premières voisines on peut poser :

$\vec{r}_{ij} = \frac{a}{2} \vec{r}_j$, a étant le paramètre de la maille et les vecteurs \vec{r}_j , orientés suivant les quatre axes d'ordre trois, ayant respectivement pour composantes :

$$\begin{aligned} & 1, 1, 1, \dots, 1, 1, -1, \dots, 1, -1, 1, \dots, 1, -1, -1, \dots \\ & -1, 1, 1, -1, -1, 1, \dots, -1, 1, -1, \dots, -1, 1, 1 \end{aligned}$$

Les douze moments dipolaires orientés suivant les six axes d'ordre deux peuvent s'écrire quelque soit le site :

$$\vec{\mu} = \frac{\mu}{\sqrt{2}} \vec{u}, \text{ les vecteurs } \vec{u} \text{ ayant respectivement pour composantes :}$$

$$\begin{aligned} & 110, \quad 011, \quad 101, \quad 1-10, \quad 01-1, \quad -101, \\ & -1-10, \quad 0-1-1, \quad -10-1, \quad -110, \quad 0-11, \quad 10-1. \end{aligned}$$

L'énergie d'interaction entre les dipôles $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ dans les sites i et j est alors :

$$W_{ij} = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_j = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{3 (\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}) - r_{ij}^2 (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j)}{r_{ij}^5}$$

$$= -\omega [(\vec{u}_i \cdot \vec{r}_j) (\vec{u}_i \cdot \vec{r}_j) - (\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j)]$$

$$\text{avec } \omega = \frac{\mu^2}{\pi \epsilon_0 3\sqrt{3} a^3}$$

Calculons l'énergie d'interaction d'un dipôle à l'origine dans une orientation donnée (\vec{u}_i suivant $\langle 110 \rangle$ par exemple) avec chacun des dipôles premiers voisins dans leurs différentes orientations. En remarquant que les énergies d'interaction sont les mêmes pour deux dipôles symétriques par rapport à l'origine, il suffit d'effectuer ce calcul pour les quatre premiers voisins définis par leurs vecteurs \vec{r}_j , orientés par exemple suivant $\langle 111 \rangle$, $\langle 1\bar{1}1 \rangle$, $\langle 11\bar{1} \rangle$ et $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ pour lesquels les énergies d'interaction s'écrivent respectivement :

$$-\omega [2(u_x + u_y + u_z) - (u_x + u_y)] = -\omega (u_x + u_y + 2u_z)$$

$$-\omega [2(u_x - u_y + u_z) - (u_x + u_y)] = -\omega (u_x - 3u_y + 2u_z)$$

$$-\omega [2(u_x + u_y - u_z) - (u_x + u_y)] = -\omega (u_x + u_y - 2u_z)$$

$$-\omega [2(u_x - u_y - u_z) - (u_x + u_y)] = -\omega (u_x - 3u_y - 2u_z)$$

où u_x, u_y, u_z représentent les composantes du vecteur \vec{u}_j . Les résultats sont reportés tableau I. Par raison de symétrie on obtiendrait les mêmes termes en considérant les différentes orientations du dipôle à l'origine.

TABLEAU - I -

$\vec{u}_i \backslash \vec{r}_j$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$\langle 11\bar{1} \rangle$	$\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$
$\langle 110 \rangle$	-2ω	$+2\omega$	$+2\omega$	-2ω
$\langle 011 \rangle$	-3ω	$+\omega$	$+\omega$	$+\omega$
$\langle 101 \rangle$	-3ω	$+\omega$	$+\omega$	$+\omega$
$\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	$+2\omega$	-2ω	-2ω	$+2\omega$
$\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$	$+3\omega$	$-\omega$	$-\omega$	$-\omega$
$\langle \bar{1}0\bar{1} \rangle$	$+3\omega$	$-\omega$	$-\omega$	$-\omega$
$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	0	0	0	0
$\langle 01\bar{1} \rangle$	$+\omega$	$+\omega$	$+\omega$	-3ω
$\langle \bar{1}01 \rangle$	$-\omega$	$-\omega$	$-\omega$	$+3\omega$
$\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	0	0	0	0
$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	$-\omega$	$-\omega$	$-\omega$	$+3\omega$
$\langle 10\bar{1} \rangle$	$+\omega$	$+\omega$	$+\omega$	-3ω

Nous avons supposé dans ce calcul que toutes les molécules premières voisines étaient gauches. Si une molécule première voisine est trans, tous les termes correspondants sont nuls.

3) Si W_0 est l'énergie d'une molécule à l'origine quand les interactions dipolaires sont nulles, elle devient dans le cas général :

$$W = W_0 - \sum_j W_{ij}$$

La valeur de $\omega = 0,47 \cdot 10^{-20}$ joule étant de l'ordre de grandeur de kT ($0,325 \cdot 10^{-20}$ et $0,395 \cdot 10^{-20}$ joule respectivement à 240 et 293° K), l'énergie d'interaction dipolaire d'une molécule avec ses premières voisines peut prendre des valeurs nettement supérieures à kT , d'où l'apparition de corrélations d'orientation entre molécules gauches premières voisines. Cependant le fait que les énergies d'interaction avec les molécules secondes et troisièmes voisines ne soient pas du tout négligeable (les termes d'interaction entre dipôles troisièmes voisins sont ceux que nous avons calculés, multipliés par le facteur 1/8) augmente encore la complexité de ce type de corrélations.

Etant donné le nombre de cas de figure à envisager il ne nous a pas été possible de réaliser une étude systématique de l'orientation d'une molécule gauche en fonction de son environnement et de l'influence des interactions dipolaires sur les mouvements de réorientation.

Pour des commodités d'exposé nous avons envisagé séparément l'influence de l'encombrement stérique et des interactions dipolaires sur les corrélations d'orientation entre molécules voisines. Il ne faut cependant pas perdre de vue que ces deux phénomènes liés aux forces d'interaction de type Van der Waals pour l'un et de type électrostatique pour l'autre se superposent étroitement dans le cristal.

VII - 4 - CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION MOLÉCULAIRE LIÉ AUX MOUVEMENTS DE RÉORIENTATION

1) Nous avons montré dans le paragraphe VII - 2 de ce chapitre que la molécule de succinonitrile pouvait décrire toutes ses positions d'équilibre possibles grâce à deux processus de réorientation compatibles avec l'encombrement stérique :



- Une rotation d'ensemble de la molécule, sous la forme trans, de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe d'ordre quatre suivant lequel elle est pratiquement alignée. Cette rotation fait passer la liaison centrale C - C de la molécule d'une diagonale à une diagonale voisine.

2) La courbe représentative de l'énergie potentiel de la molécule en fonction de l'angle θ du dièdre formé par la liaison centrale C - C et les deux groupements -C \equiv N est reportée figure - 41 -

- Soient k_{gt} et k_{tg} les probabilités de passage de l'isomère gauche à l'isomère trans et inversement. La probabilité de passage k_{gg} de l'isomère g_1 à l'isomère g_2 en passant par la configuration cis ($\theta = 0$) est négligée devant k_{gt} et k_{tg} .

- Soit k_{tt} la probabilité de passage d'un isomère trans d'une diagonale à une diagonale voisine.

Dans l'hypothèse des sauts simples (où les réorientations ne se produisent qu'entre positions d'équilibre adjacentes) et en négligeant le temps de réorientation devant le temps de résidence, nous pouvons écrire les dérivées par rapport au temps du nombre N_{tj} , N_{g_1j} et N_{g_2j} des différents isomères autour de la diagonale j :

$$\dot{N}_{tj} = - 2 k_{tg} \cdot N_{tj} + k_{gt} N_{g_1j} + k_{gt} N_{g_2j} - 2 k_{tt} N_{tj} + k_{tt} N_{tj-1} + k_{tt} N_{tj+1}$$

$$\dot{N}_{g_1j} = k_{tg} N_{tj} - k_{gt} N_{g_1j}$$

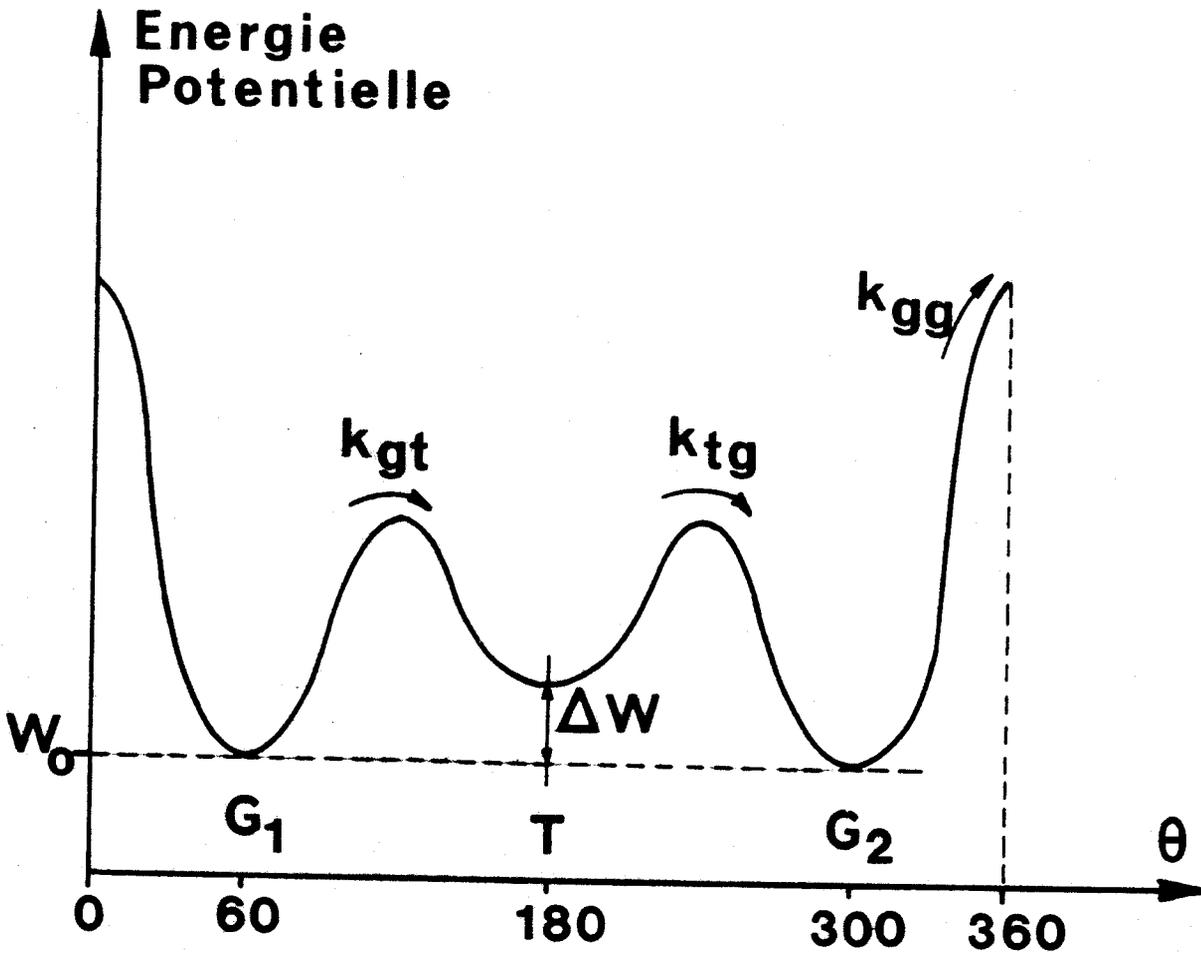
$$\dot{N}_{g_2j} = k_{tg} N_{tj} - k_{gt} N_{g_2j}$$

En effectuant la somme des différents isomères sur les quatre diagonales on obtient :

$$\dot{N}_t = - 2 k_{tg} N_t + k_{gt} N_g$$

$$\dot{N}_g = 2 k_{tg} N_t - k_{gt} N_g$$

avec $N_g = \sum_j (N_{g_1j} + N_{g_2j})$ et $N_t = \sum_j N_{tj}$.



- FIGURE 41 -

L'équation caractéristique de ce système d'équation a deux racines $\alpha_1 = 0$ et $\alpha_2 = -(2 k_{tg} + k_{gt})$.
La première donne le rapport du nombre d'isomères trans par rapport au nombre d'isomères gauches à l'équilibre :

$$\left(\frac{N_t}{N_g} \right)_0 = \frac{k_{gt}}{2 k_{tg}}$$

La seconde détermine le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{1}{2 k_{tg} + k_{gt}}$$

A partir de nos hypothèses le calcul conduit donc à un seul temps de relaxation caractéristique de la réaction d'isomérisation.

VII - 5 - CONCLUSION

L'encombrement stérique dans la maille cristalline est responsable des corrélations d'orientation entre molécules secondes voisines. Ces corrélations à courte portée qui réduisent localement le nombre d'orientations possibles d'une molécule dans son site, ont permis récemment d'interpréter au laboratoire la diffusion des rayons X par un cristal de succinonitrile en phase plastique [54].

Les interactions dues au moment dipolaire important des molécules gauches sont responsables des corrélations entre molécules premières voisines. Ces interactions dipolaires ne pouvant être négligées entre molécules secondes et troisièmes voisines rendent ce type de corrélation particulièrement complexe.

Ces deux types de corrélations justifient donc, dans le calcul de la variation d'entropie à la transition du paragraphe IV - 3, l'introduction d'un terme " d'entropie de corrélation " qui abaisse le nombre d'orientations de la molécule.

Les deux mouvements de réorientation, compatibles avec l'encombrement stérique et permettant à la molécule de décrire ses différentes positions d'équilibre, conduisent à un seul temps de relaxation moléculaire caractéristique de la réaction d'isomérisation que nous relierons aux différents temps de relaxation expérimentaux mesurés.

CHAPITRE - VIII -

**ETUDE DE LA REORIENTATION MOLECULAIRE PAR
RELAXATION DIELECTRIQUE ET DIFFUSION RAYLEIGH**

VIII - ETUDE DE LA REORIENTATION MOLECULAIRE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE ET DIFFUSION. RAYLEIGH

VIII - 1 - RAPPELS DES PRINCIPAUX RESULTATS THEORIQUES DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE :

Les molécules gauches possédant un moment électrique permanent, le succinonitrile en phase plastique peut être considéré comme un diélectrique constitué de dipôles permanents orientables. Les propriétés de tels diélectriques ont fait l'objet de plusieurs études détaillées (55) (56) (57). Nous nous bornerons dans ce paragraphe à en rappeler les principaux résultats.

Si le phénomène de relaxation diélectrique considéré est à temps de relaxation unique, la loi de décroissance de la polarisation du diélectrique lors de la suppression au temps $t = 0$, d'un champ électrique statique est :

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\chi\tau) \quad [8-1]$$

et la constante diélectrique complexe, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ pour un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω , est décrite par les équations de Debye à temps relaxation unique :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / (1 + \omega^2 \chi^2 \tau^2) \quad [8-2]$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \omega \chi \tau / (1 + \omega^2 \chi^2 \tau^2) \quad [8-3]$$

où

- * $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ sont la constante diélectrique et le facteur de perte fonction de la fréquence,
- * τ le temps de relaxation moléculaire,
- * χ un facteur numérique qui tient compte du champ interne,
- * ϵ_s et ϵ_{∞} les valeurs de la constante diélectrique pour $\omega = 0$ et $\omega = \infty$

Les équations [8-2] et [8-3] conduisent à l'expression:

$$\left\{ \epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2} \right\}^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2} \right)^2 \quad [8-4]$$

qui est l'équation du cercle de Cole et Cole.

La fréquence critique $f_{(c)}$ correspondant au maximum d'absorption :

$$2\pi f_{(c)} = \omega_{(c)} = \frac{1}{\chi \tau} = \frac{1}{\tau_D} \quad [8-5]$$

permet de déterminer expérimentalement le temps de relaxation de Debye, τ_D qui vérifie la relation

$$\tau_D = \chi \tau \quad [8-6]$$

Les variations du temps de relaxation de Debye en fonction de la température

$$\tau_D = A \exp. \frac{\Delta E}{RT} \quad [8-7]$$

(où R est la constante des gaz, ~~parfois~~ et où A est homogène à un temps) permettent d'atteindre l'énergie d'activation ΔE du processus de relaxation.

La théorie du champ interne d'Onsager appliquée à un diélectrique constitué de dipôles permanents orientables conduit au coefficient numérique

$$\chi = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \quad [8-8]$$

permettant de relier le temps de relaxation moléculaire au temps de relaxation Debye mesuré expérimentalement.

Si le processus n'était pas à temps de relaxation unique, la formulation générale due à Cole (57),

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left\{ 1 + \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \frac{\chi}{\epsilon_\infty + 2} \left[\left(L(\phi) \right)^{-1} - 1 \right] \right\}^{-1} \quad [8-9]$$

(où $L(\phi) = \int_0^\infty \phi \cdot \exp(-\frac{1}{2}\omega t) dt$)

permettrait de calculer les variations de la constante diélectrique complexe ϵ^* en fonction de la fréquence par l'intermédiaire de la fonction de corrélation microscopique

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{m}(t) \rangle_0}{\langle \vec{\mu}_0 \cdot \vec{m}_0 \rangle_0}$$

(où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire de la molécule au centre de la sphère microscopique de moment \vec{m} , la valeur moyenne étant prise par rapport à la fonction de distribution à l'équilibre.)

Dans le cas particulier de la constante diélectrique statique, la formule de KIRKWOOD:

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{N \langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu} \rangle}{3kTV} \quad [8 - 10]$$

(où $-\mu$ est le moment dipolaire de la molécule

$-N$ est le nombre de dipôles contenus dans l'échantillon de volume V

$-\vec{\mu}$ le moment résultant moyen des dipôles d'une région sphérique au centre de laquelle la molécule de moment dipolaire $\vec{\mu}$ serait maintenue fixe, la moyenne étant à prendre sur toutes les orientations possibles pour la molécule (située au centre de la sphère) permet de calculer les corrélations spatiales des dipôles à partir des valeurs de ϵ_s et ϵ_∞ . En effet, étant donné la symétrie moyenne cubique des différentes orientations $\vec{\mu}_i$ occupées par la molécule, les valeurs moyennes prises sur ses différentes orientations sont égales. Dans ces conditions $\langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu} \rangle$ s'écrit avec $\vec{\mu} = \langle \sum_j \vec{\mu}_j \rangle$:

(le rayon de la sphère contenant j dipôles étant pris suffisamment grand pour tenir compte de toutes les corrélations dues à l'orientation du dipôle $\vec{\mu}_i$ au centre de la sphère).

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu} \rangle &= \langle \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \sum_j \vec{\mu}_j \rangle = \sum_i \langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle = \mu^2 \left(1 + \sum_{i \neq j} \langle \cos \theta_{ij} \rangle \right) \\ &= \mu^2 g \quad \text{où } g = 1 + \sum_{i \neq j} \langle \cos \theta_{ij} \rangle \end{aligned} \quad [8 - 11]$$

Le facteur g caractérise donc les corrélations spatiales:

$g = 1$ en l'absence de corrélations ou pour des corrélations perpendiculaires:

$g > 1$ pour des corrélations parallèles

$g < 1$ pour des corrélations antiparallèles

La relation [8 - 10] s'écrit alors:

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{N \mu^2 g}{3kTV} \quad [8 - 12]$$

Dans la relation [8 - 12], la polarisabilité d'orientation du diélectrique en négligeant les corrélations vaut :

$$\left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad [8 - 13]$$

(où μ est le moment dipolaire de la molécule isolée et μ' le moment dipolaire de la molécule dans la phase liquide ou solide caractérisée par ϵ_{op}).

Cette valeur de la polarisation d'orientation n'est valable que pour un liquide ou pour un solide présentant la symétrie cubique. La symétrie cubique de la phase plastique du succinonitrile n'étant réalisée qu'en moyenne, nous allons vérifier que la relation [8 - 13] lui est également applicable.

VIII - 2 - CALCUL DE LA POLARISABILITE D'ORIENTATION DU SUCCINONITRILE EN PHASE PLASTIQUE.

1) ORIENTATIONS DES DIPOLES DANS LE CRISTAL

a) Les molécules gauches possèdent un moment dipolaire perpendiculaire à la liaison centrale C - C et bissectrice de l'angle dièdre formé par les deux groupements C \equiv N : il coïncide avec l'axe d'ordre deux de la molécule.

b) Autour d'un axe d'ordre trois de la maille cubique, l'isomère g_1 et l'isomère g_2 possèdent chacun trois positions d'équilibre auxquelles correspondent six positions d'équilibre des dipôles représentées par l'indice i (variant de 1 à 6) figure 42.

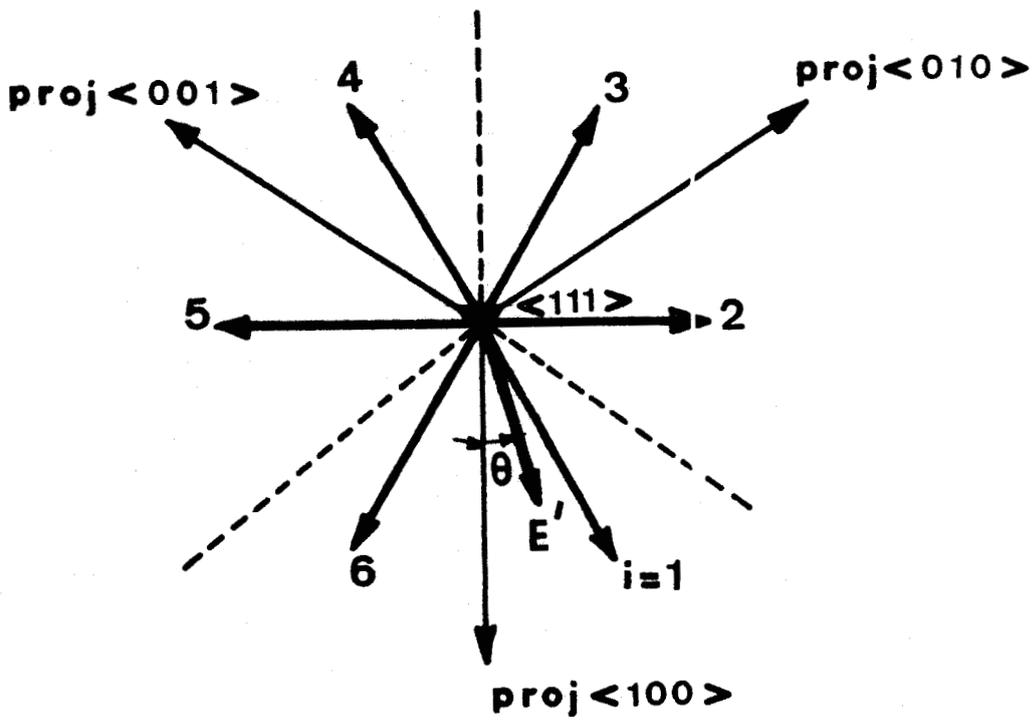
c) En l'absence de champ électrique, l'énergie potentielle d'un isomère gauche, dans une position d'équilibre est W_0 (figure 41). Pour toutes les molécules dont la liaison centrale est orientée suivant un axe d'ordre trois, il y a en moyenne sur tout le cristal équipartition entre les six positions d'équilibre se rapportant à cet axe, donc équipartition entre les six orientations correspondantes des dipôles. Dans ces conditions zN_0 est le nombre de dipôles dans une position d'équilibre correspondant à un axe d'ordre trois et N_g le nombre total de molécules gauches, on a $N_0 = \frac{N_g}{24}$.

d) L'énergie potentielle W_{ij} d'un dipôle dans la position d'équilibre i autour de la diagonale j , en présence d'un champ électrique statique \vec{E} devient

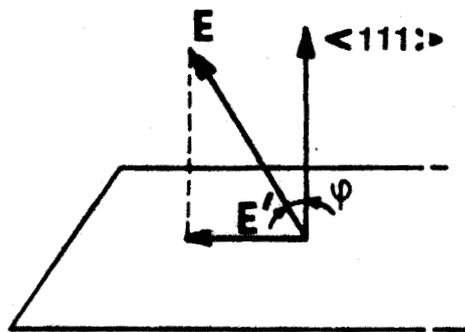
$$W_{ij} = W_0 - \vec{\mu}'_{ij} \cdot \vec{E} \quad [8 - 14]$$

En introduisant la composante \vec{E}'_j de \vec{E} qui fait l'angle θ avec la projection de $\langle 100 \rangle$ dans le plan perpendiculaire à la diagonale j (figure 42) :

$$W_{ij} = W_0 - \vec{\mu}'_{ij} \cdot \vec{E}'_j = W_0 - \mu' E'_j \cos \left((2i - 1) \frac{\pi}{6} - \theta \right) \quad [8 - 15]$$



- FIGURE 42 -



- FIGURE 43 -

avec $E'_j = E \sin \varphi_j$ (figure 43)

Le nombre de dipôles dans chaque position d'équilibre, dans l'hypothèse d'une répartition statistique de Boltzman et en remarquant que $\mu' E \ll kT$, devient (52):

$$N_{ij} = N_0 \left\{ 1 + \mu' E'_j \cos \left((2i-1) \frac{\pi}{6} - \theta \right) \right\} \quad [8-16]$$

2) CALCUL DE LA POLARISABILITE D'ORIENTATION

La polarisation suivant \vec{E}'_j des dipôles perpendiculaires à la diagonale j est alors :

$$\begin{aligned} P'_j &= \sum_{i=1}^6 \mu' N_{ij} \cos \left((2i-1) \frac{\pi}{6} - \theta \right) \\ &= N_0 \frac{\mu'^2}{kT} E' \sum_{i=1}^6 \cos^2 \left((2i-1) \frac{\pi}{6} - \theta \right) = 3N_0 \frac{\mu'^2}{kT} E' = 3N_0 \frac{\mu'^2}{kT} E \sin \varphi_j \quad [8-17] \end{aligned}$$

et la polarisation suivant \vec{E}

$$P_j = 3N_0 \frac{\mu'^2}{kT} E \sin^2 \varphi_j$$

Soit en tenant compte des quatre orientations des différents axes d'ordre trois et en remarquant que $\sum_j \sin^2 \varphi_j = 8/3$

$$P = 3N_0 \frac{\mu'^2}{kT} E \sum_j \sin^2 \varphi_j = 8N_0 \frac{\mu'^2}{kT} E = N_g \frac{\mu'^2}{3kT} E \quad [8-18]$$

La polarisabilité statique d'orientation définie à partir du nombre total de molécules gauches vaut alors:

$$\alpha = \frac{P}{N_g E} = \frac{\mu'^2}{3kT} \quad [8-19]$$

Si elle est définie à partir du nombre total de molécules (trans et gauches) elle devient:

$$\alpha' = \frac{P}{NE} = \frac{P}{N_g E} \frac{N_g}{N} = \frac{\mu'^2}{3kT} \frac{1}{1 + \frac{N_t}{N_g}}$$

soit en utilisant l'expression de $\frac{N_t}{N_g}$ calculée au paragraphe VII.:

$$\alpha' = \frac{\mu'^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2\mu}{2k_{0g}}} \quad [8-20]$$

Dans la formule d'Onsager-Frolich, si N est le nombre total de molécules contenues dans l'échantillon de volume V, il nous faudra donc remplacer $\frac{\mu'^2}{3kT}$ par $\frac{\mu'^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + \frac{N_g}{N}}$ si μ' représente le moment

dipolaire des molécules gauches et non le moment dipolaire moyen compte tenu des molécules gauches et trans.

VIII - 3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE.

1) PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les études antérieures de ce type, (33), (34), ont été effectuées sur des échantillons polycristallins ayant généralement subi une forte compression. Pour se garantir contre toutes les inhomogénéités les fissures entre les faces des microcristaux et les effets de la compression, cette étude a été reprise sur des échantillons monocristallins (44) (58).

Pour couvrir la gamme de fréquences de mesure (0 - 36 GHz) nous n'utilisons que deux types d'échantillons :

- l'un remplissant un condensateur plan (fig. 44)
- l'autre un guide d'ondes (standard X) court circuité (fig. 45)

La nécessité d'obtenir d'excellents contacts électriques a conduit à la fabrication des échantillons monocristallins directement entre les armatures du condensateur et dans le guide d'onde. Compte tenu de la plasticité importante du produit il a été nécessaire de maintenir l'écartement des armatures du condensateur en acier inoxydable, par un cylindre de silice fondue ($\epsilon' = 3,78$ et $\epsilon'' < 2,5 \cdot 10^{-3}$ de 10^2 à 10^{10} Hert.).

Condensateur, guide d'ondes et produit purifié sont placés dans une nacelle scellée sous vide et la cristallisation a lieu selon la méthode de Bridgman - Stockbarger décrite au chapitre III.

La parfaite transparence des monocristaux obtenus permet de vérifier l'absence d'inhomogénéités. La monocristallinité est vérifiée, après démoulage, sur les clichés de Laue obtenus à partir de lames à faces parallèles découpées à la série à fil, de loin en loin dans le cristal.

Ce procédé de fabrication a permis d'obtenir des échantillons conduisant à des mesures reproductibles.

2) ETUDE EXPERIMENTALE

a) Etalonnage de la cellule à condensateur plan

L'admittance d'un condensateur rempli de diélectrique de permittivité relative complexe $\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon''$ s'écrit $Y = G + jB$ avec $G \cong \omega C_a \epsilon''$ et $B = \omega(C_a \epsilon' + C_o)$ où ω est la pulsation et C_a et C_o sont respectivement les capacités active et résiduelle à déterminer par étalonnage pour atteindre ϵ' et ϵ'' par G et B.

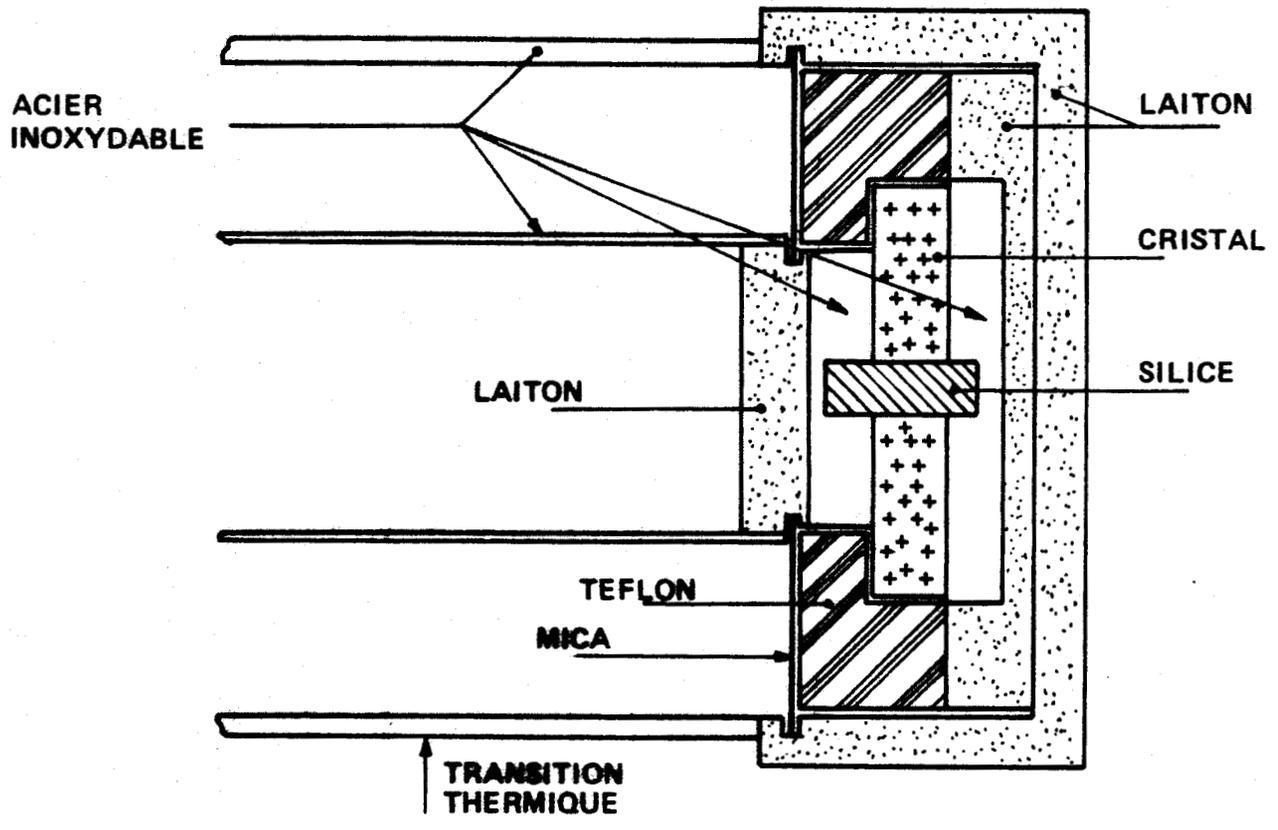
La cellule de mesure est aménagée pour que les diélectriques liquides qui servent à l'étalonnage, occupent le même volume que l'échantillon. Ces diélectriques, le monochlorobenzène ($\epsilon'_1 = 5,61$ à 298°K) et le dichloroéthane ($\epsilon'_2 = 10,33$ à 298°K) sont choisis pour les valeurs élevées de leur permittivité, connues avec une bonne précision et constantes sur une large gamme de fréquences. La cellule utilisée est telle que $C_a = 0,40$ pF et $C_o = 0,84$ pF.

b) Mise en température des échantillons

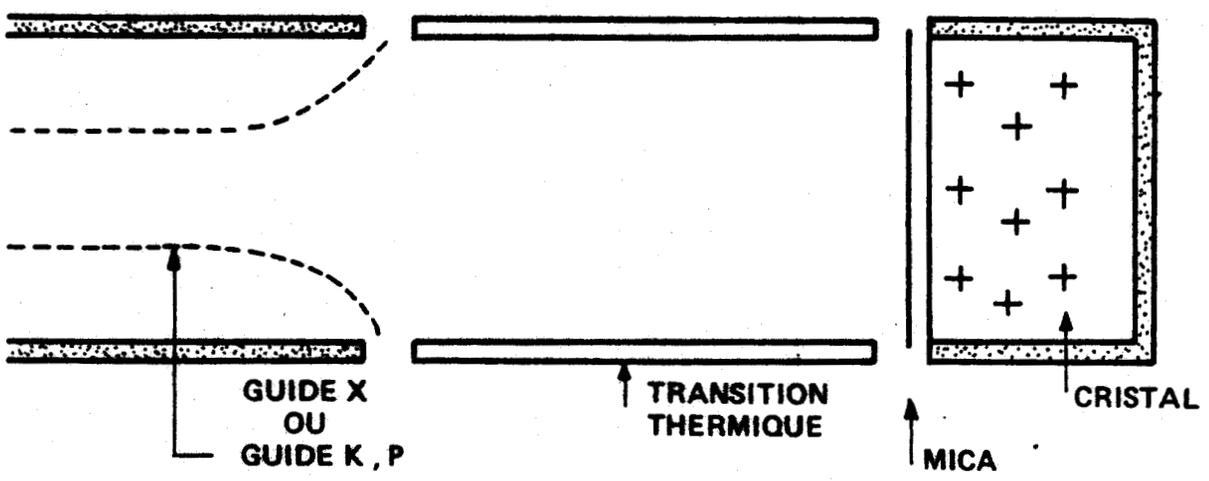
Les mesures ont été effectuées à cinq températures (235,5, 253, 273, 298, 323°K) réparties entre les températures de transition et de fusion.

Le régulateur utilisé compare la température d'affichage à la température d'un capteur placé près de la cellule de mesure et réagit en conséquence sur la tension d'alimentation des résistances assurant le chauffage du manchon porte-cellule. Pour les températures inférieures à la température ambiante, il agit, par ailleurs, sur le chauffage d'un bain d'azote liquide dont l'évaporation forcée permet le refroidissement de la cellule. La température au voisinage immédiat de l'échantillon est continuellement vérifiée par un thermocouple au cuivre-constantan relié à un millivoltmètre enregistreur. On a pu vérifier que, dans tous les cas, la température au coeur du cristal diffère, après une heure de mise en oeuvre, de moins de 1°C de la valeur enregistrée.

L'isolement thermique de la cellule par rapport à l'appareil de mesure est assuré par une transition en acier inoxydable (fig. 44 et 45).



- FIGURE 44 -



- FIGURE 45 -

c) Dispositifs de mesure (59)

La cellule à condensateur plan est utilisée de 0 à 500 MHz, le guide d'ondes de 8 à 26 GHz.

- De 0 à 100 kHz, l'admittance Y à mesurer est comparée à une admittance étalon Y_0 . Deux ponts (dont un 716 General Radio) couvrent cette gamme. Leurs équilibres avec et sans cellule conduisent aux valeurs de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence continûment variable.
- De 100 kHz à 100 MHz, la cellule est connectée à un résonateur. Les valeurs de ϵ' et ϵ'' sont atteintes pour une série discrète de fréquences de résonance correspondant à un jeu de bobines interchangeable.
- De 100 à 500 MHz, une ligne de mesure de T.O.S. permet d'atteindre les valeurs de G et B quelle que soit la fréquence (60). Toutefois, la configuration de l'échantillon et la valeur élevée de sa permittivité ne permettent qu'une détermination approchée des valeurs de ϵ' et ϵ'' .

La gamme 8 - 26 GHz, enfin, est balayée par l'intermédiaire de trois bancs de mesure dont deux utilisent la technique des guides surdimensionnés d'où l'utilisation d'une seule cellule guide d'ondes (61). La hauteur de l'échantillon est constante et la modulation des générateurs permet, pour une température donnée, de visualiser le T.O.S. et le coefficient de réflexion par l'intermédiaire de deux détecteurs fixes connectés à un oscilloscope. Les fréquences discrètes correspondant à un module du coefficient de réflexion minimum, sont aisément repérées par marqueurs. Leur détermination précise par ondemètre et la mesure de l'atténuation correspondante dans le cristal, permettent alors d'accéder aux valeurs de ϵ' et ϵ'' .

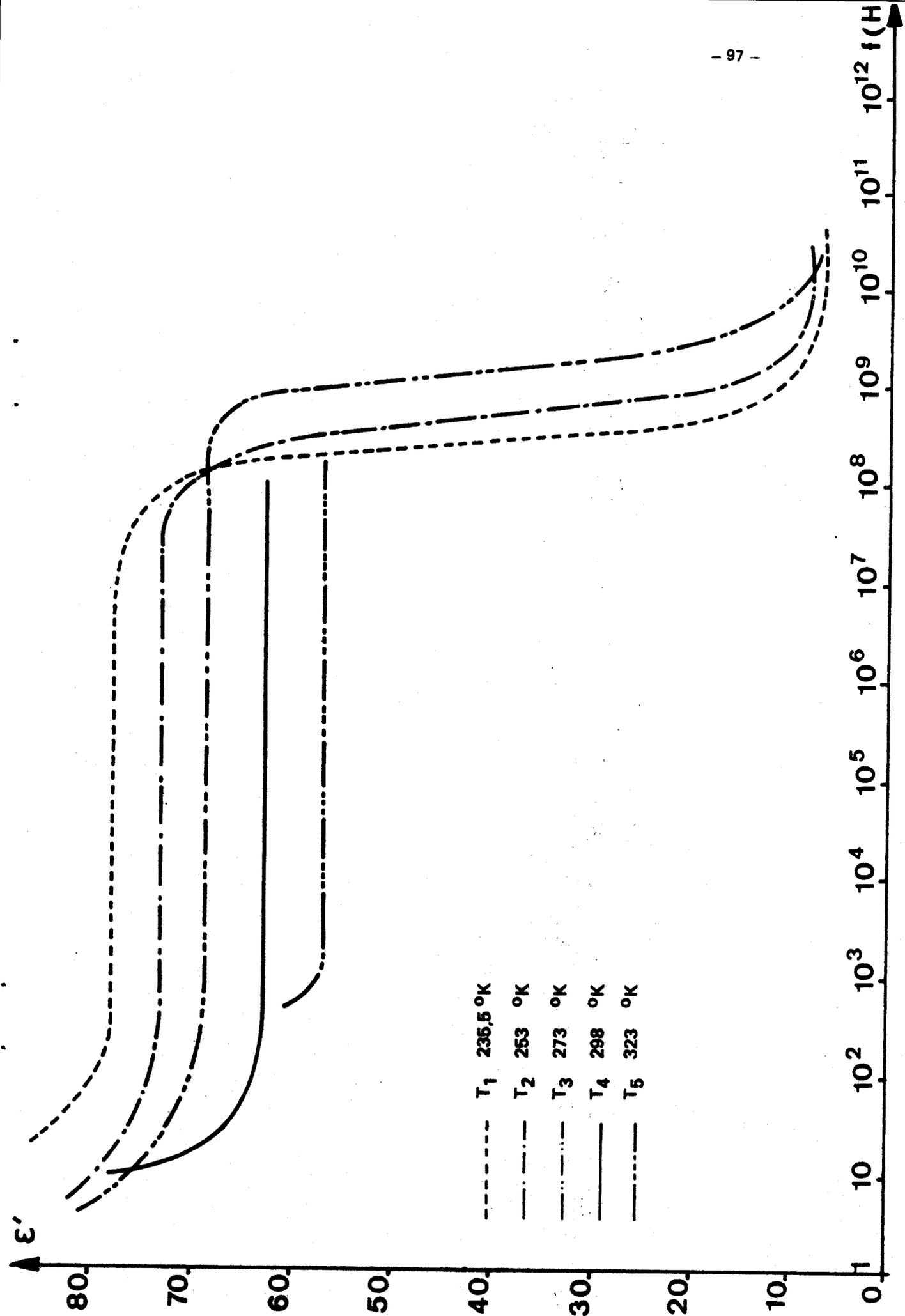
On peut estimer que, pour toute la série d'appareils utilisés, hormis la ligne, les erreurs expérimentales n'excèdent jamais 3 % sur ϵ' et 5 % sur ϵ'' .

3) RESULTATS EXPERIMENTAUX

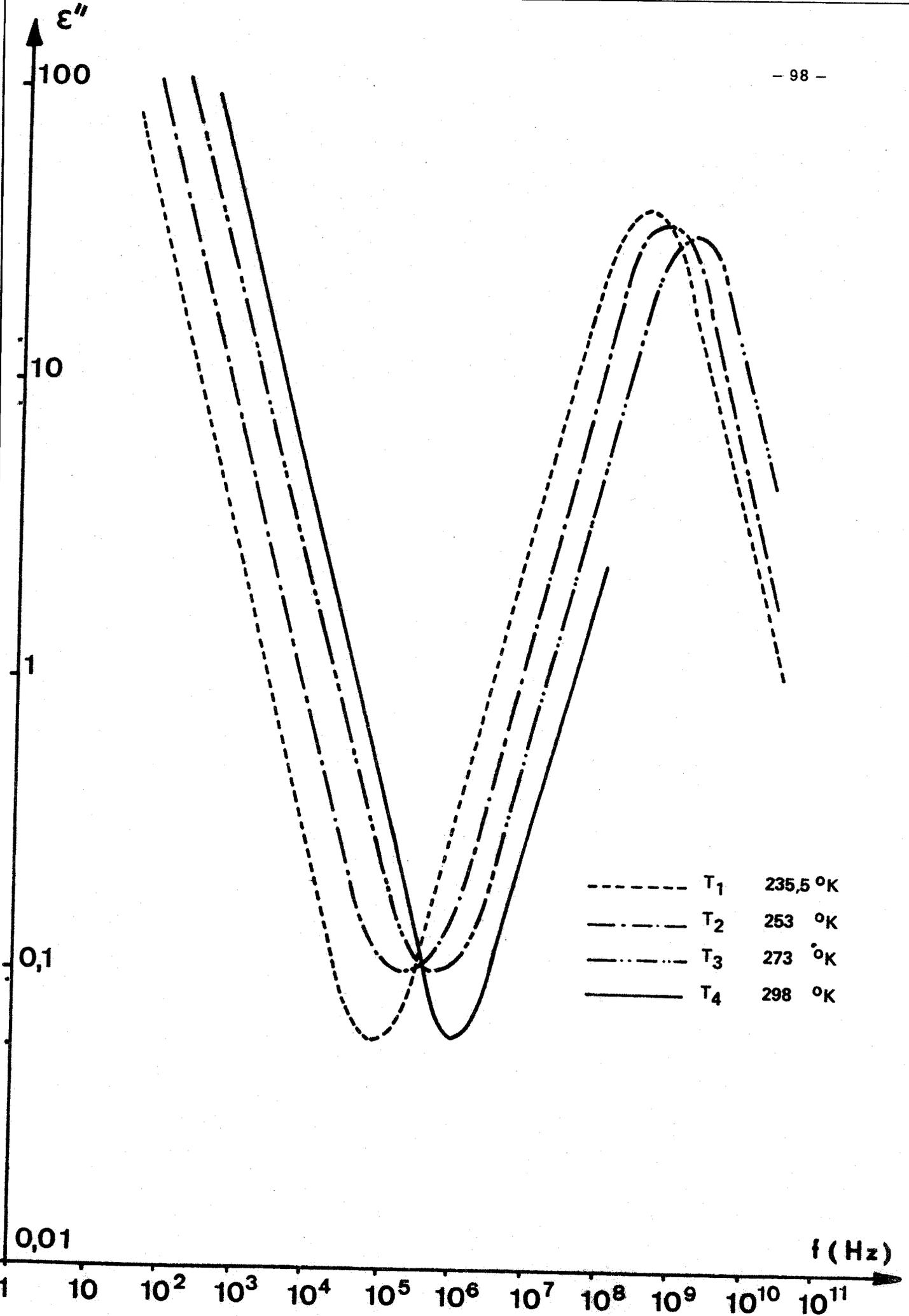
a) Les réseaux de courbes des figures 46 et 47 donnent les valeurs obtenues respectivement pour ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence, pour les cinq températures d'étude.

Les courbes représentatives de ϵ'' en fonction de la fréquence f présentent:

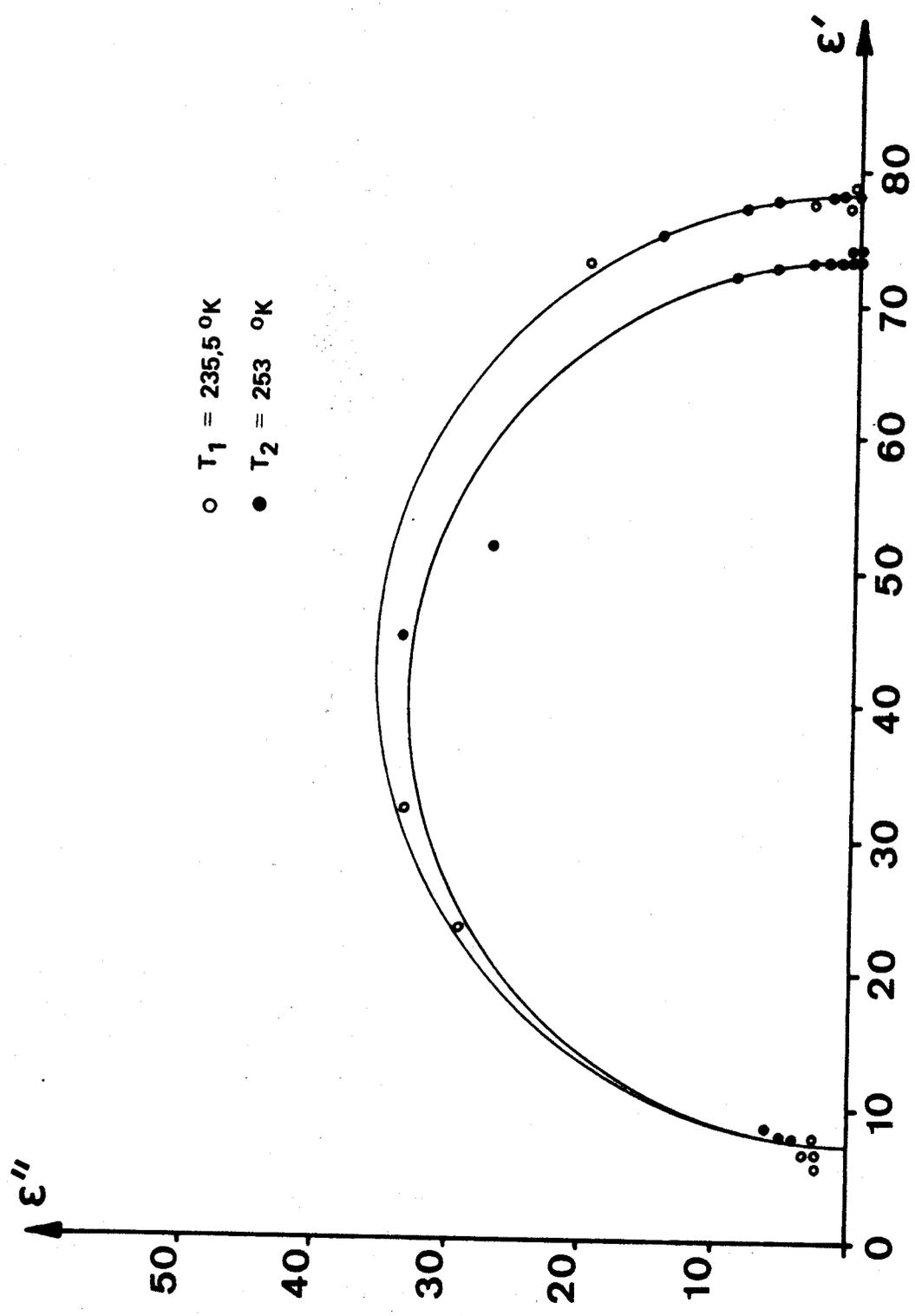
- en B.F. un phénomène de conductivité attribué à des porteurs libres,
- à plus haute fréquence un mécanisme de relaxation du type de DEBYE non distribué.



- FIGURE 46 -



- FIGURE 47 -



- FIGURE 48 -

Les diagrammes de COLE et COLE (fig. 48) sont donnés pour $T_1 = 235,5^\circ\text{K}$ et $T_2 = 253^\circ\text{K}$.
 Les valeurs des constantes diélectriques statiques correspondant aux différentes températures sont résumées dans le tableau I et reportées figure 49.

TABLEAU - I -

T (°K)...	235,5	253	273	298	323
ϵ_s	78,4	73,4	68,6	62,6	56,4

L'erreur sur ϵ_s est sans doute inférieure à 2 %. Par ailleurs, il a été possible de déterminer la valeur de la constante ϵ_∞ correspondant aux très hautes fréquences pour les trois températures : 235,5, 253 et 273°K. Elle est voisine de 7 et n'est, par suite, pas comparable au carré de l'indice pour la raie D du sodium ($n_D^2 = 2,11$).

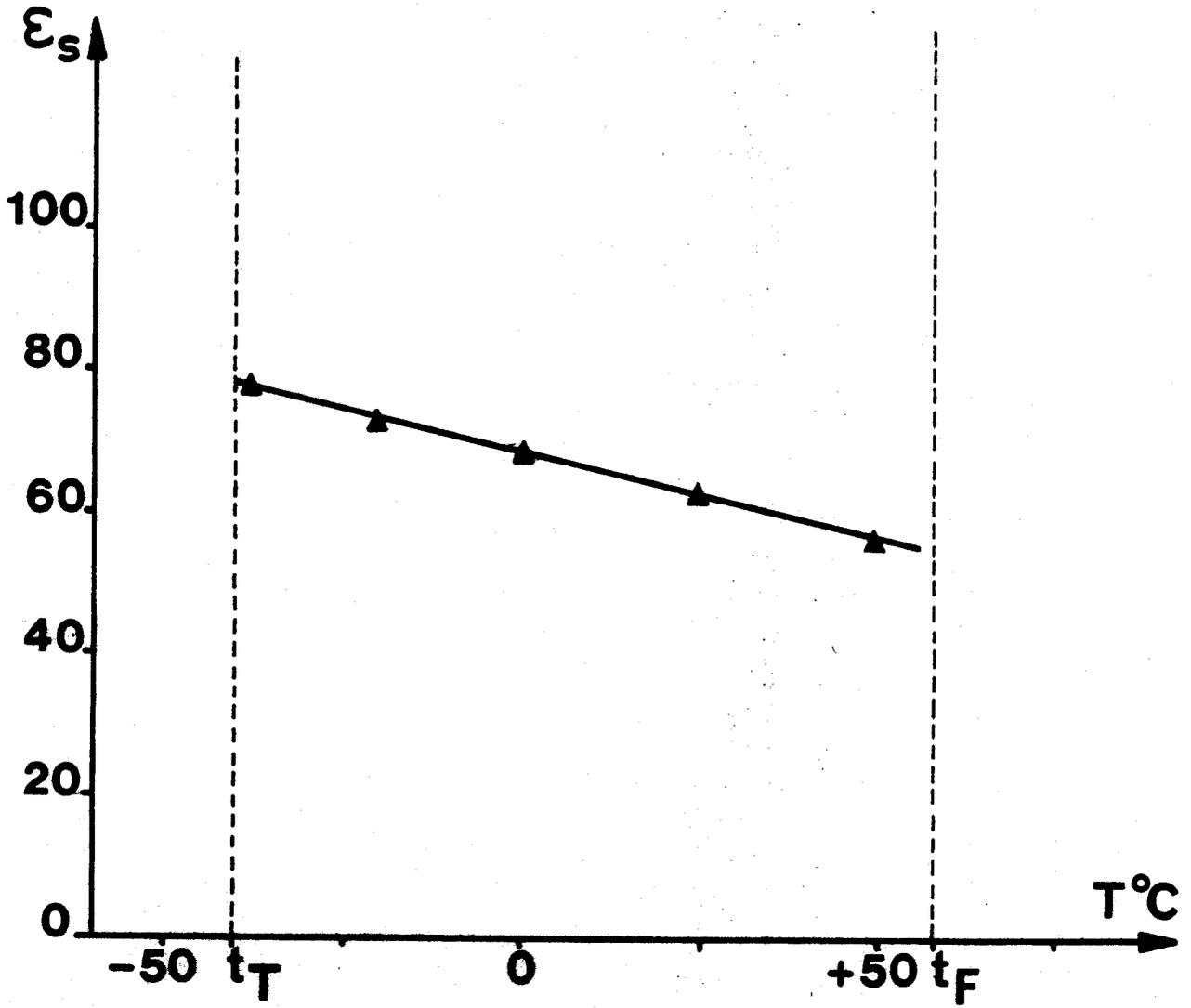
Les fréquences critiques f_c , les temps de relaxation de DEBYE $\tau_D = \frac{1}{2\pi f_c}$ et le temps de relaxation moléculaire de COLE $\tau = \frac{2\epsilon_s + \epsilon_\infty}{3\epsilon_s} \tau_D$ sont donnés dans le tableau II. On peut évaluer l'erreur sur ces quantités à environ 5 %.

TABLEAU - II -

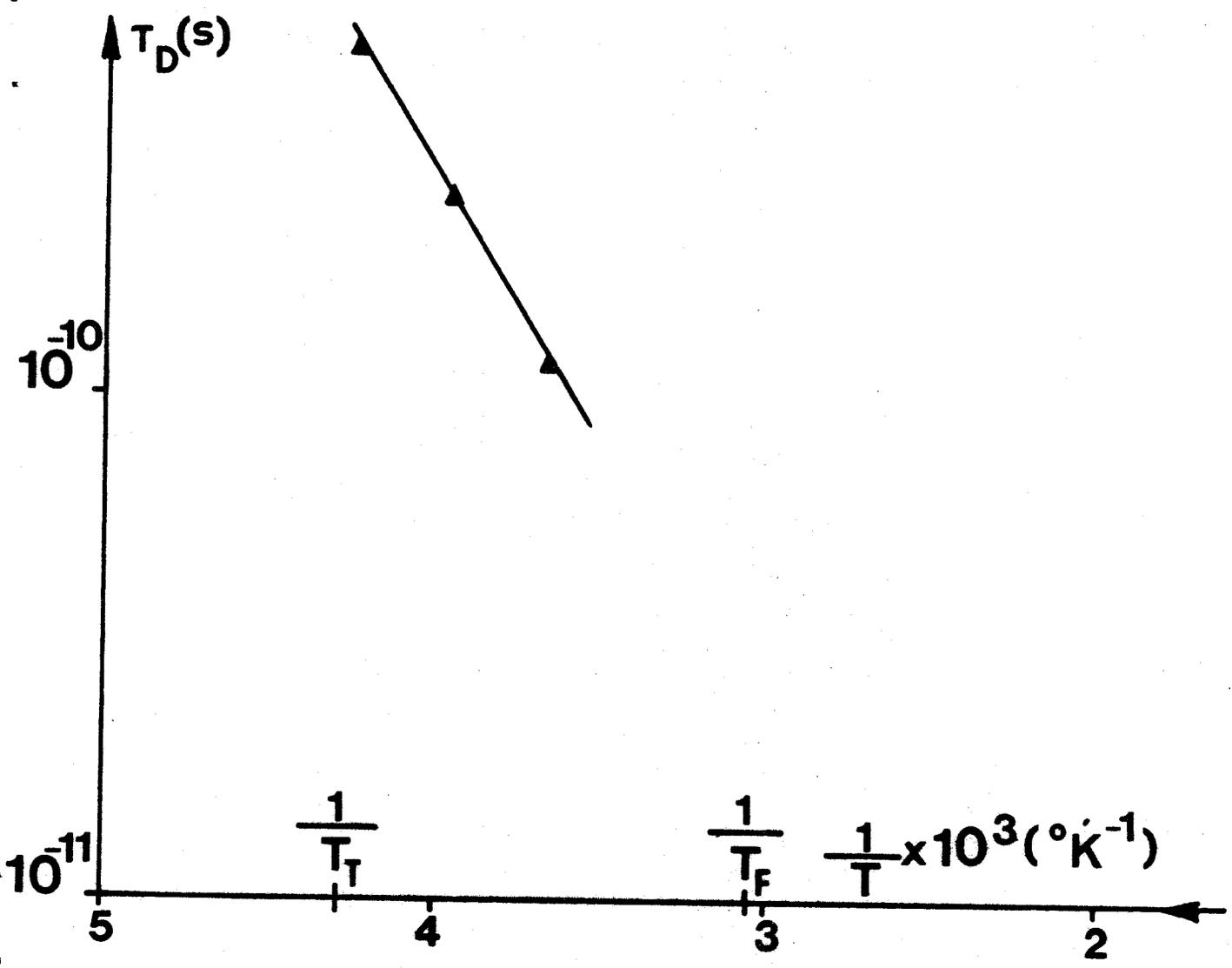
T (°K)	f_c (GHz)	τ_D (10^{-12} s)	τ (10^{-12} s)
235,5	0,32	497,3	346,3
253	0,64	248,7	173,7
273	1,29	123,4	86,5

L'énergie d'activation du processus de relaxation est déduite de la formule [8 - 7] :

$$\text{Log } \tau_D = \text{Log } A + \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



- FIGURE 49 -



- FIGURE 50 -

La courbe expérimentale $\text{Log } \tau_D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ étant sensiblement une droite (figure 50), on en déduit ΔE pour les températures inférieures à 0°C : $\Delta E = 19880 \text{ J.mole}^{-1} = 4,75 \text{ k.cal. mole}^{-1} = 0,206 \text{ élect.Volt/ molécule}$, l'erreur sur ΔE étant de l'ordre de 8 %.

L'application de la théorie des vitesses de réaction aux processus de relaxation diélectrique en phase condensée conduit à une expression du temps de relaxation de la forme:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp. \left(\frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad [8 - 21]$$

(où ΔH^* et ΔS^* sont respectivement l'enthalpie et l'entropie du processus de relaxation). Nous avons reporté tableau III les expressions de ΔH^* et ΔS^*

TABLEAU - III -

T($^\circ\text{K}$)	ΔH^* (k. cal. mole $^{-1}$)	ΔS^* (cal. mole $^{-1}.$ °K $^{-1}$)
235,5	4,284	2,69
253	4,249	2,53
273	4,209	2,39

4) INTERPRETATION

★ Dans la gamme de fréquences utilisée, le succinonitrile présente un très important domaine de relaxation diélectrique non distribué, avec un temps de relaxation moléculaire variant de $3,46.10^{-10}$ s à $0,86.10^{-10}$ s dans le domaine de température $235,5^\circ\text{K} - 273^\circ\text{K}$.

Ces résultats sont en accord avec nos hypothèses sur les mécanismes de réorientation qui conduisent à un temps de relaxation unique, caractéristique de la réaction d'isomérisation.

★ La valeur de l'énergie d'activation du processus de relaxation $\Delta E = 4,75 \pm 0,38 \text{ k.cal. mole}^{-1}$ (0,206 électron Volt/ molécule) est nettement supérieure à kT , ce qui confirme la validité du modèle de Frenkel pour les mouvements de réorientation envisagés.

★ Le coefficient B^{-1} déduit de l'expression du temps de relaxation

$$\tau_D = B \exp. (\Delta H^* / RT) \quad [8 - 22]$$

vaut $1,89 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$.

Etant donné l'expression du temps de relaxation moléculaire

$$\tau = \frac{1}{2k_{tg} + k_{gt}}$$

la valeur de B^{-1} doit être de l'ordre de grandeur de $(2f_t + f_g)$, f étant la fréquence des oscillations dans l'un des puits de potentiel. En supposant les fréquences égales pour l'isomère trans et gauche, on trouve à partir de B^{-1} et en tenant compte de l'erreur expérimentale sur ΔE (de l'ordre de 8 %) $100 \text{ cm}^{-1} \leq f \leq 388 \text{ cm}^{-1}$.

Or les fréquences de torsion calculées pour les deux isomères sont de l'ordre de 100 cm^{-1} et dans l'attribution du spectre Raman de la phase basse température nous avons attribué le mode de torsion de l'isomère gauche à la raie à 92 cm^{-1} (46). Etant donné l'imprécision de ce résultat et le modèle physique simplifié qui conduit à la relation $B^{-1} \sim f$, ce résultat est compatible avec nos hypothèses sur la nature des mouvements de réorientation.

★ Si les orientations des dipôles, dans la phase plastique sont essentiellement désordonnées, leur orientation dans un champ électrique statique correspond à une diminution du désordre, donc à une diminution de l'entropie du système (62):

$$S = S_{o(T)} + \frac{1}{2} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} E^2 \quad [8 - 23]$$

où $S_{o(T)}$ est l'entropie en l'absence de champ électrique. La valeur négative de $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T}$ (fig.49) observée expérimentalement correspond bien à une diminution de l'entropie du système, traduisant ainsi le désordre orientationnel des dipôles moléculaires. (Dans le cas présent il faut noter que ϵ_s dépend aussi du nombre N_g de molécules gauches qui augmente également quand la température diminue, mais la contribution des variations de N_g à celles de ϵ_s n'est que de l'ordre de 0,20 de la valeur totale).

★ La valeur du facteur de corrélation, tirée de la formule [11] d'Onsager—Frolich en prenant comme moment dipolaire moyen $\mu = 3,85 \text{ D}$ et $\epsilon_\infty = 7$, vaut $g \neq 0,3$. Bien qu'un tel calcul ne peut être qu'approximatif, il confirme l'existence de corrélations d'orientations entre molécules voisines.

★ Lorsque la fréquence décrit le domaine de relaxation que nous avons mis en évidence, la constante diélectrique décroît de $\epsilon' \sim 75$ à 7. La valeur limite de $\epsilon' = 7$ atteinte aux plus basses températures pour des fréquences de l'ordre de 30 GHz est supérieure à la valeur du carré de l'indice, qui pour la raie D du sodium vaut $n_D^2 = 2,11$. On doit donc s'attendre à l'existence, à plus hautes fréquences, d'un (ou plusieurs) autre domaine, dont l'amplitude est toutefois beaucoup moins importante, et dont nos hypothèses ne rendent pas compte.

Cependant, des études récentes (63) (64) ont montré que les domaines d'absorption situés dans l'infrarouge lointain pouvaient avoir une autre origine que la relaxation diélectrique. Ces études qui tiennent compte des mouvements de libration dans les puits de potentiel, mettent en évidence l'existence d'un domaine d'absorption à plus haute fréquence que celui dû à la relaxation diélectrique, ces deux domaines étant d'autant mieux séparés que l'énergie d'activation du processus de relaxation est supérieure à kT . Cette théorie s'applique particulièrement bien aux cristaux plastiques et spécialement dans le cas du succinonitrile où les coefficients de Debye Waller traduisent l'importance de ces librations. Nous avons donc entrepris l'étude de l'absorption, dans l'infrarouge lointain, du succinonitrile pour mettre en évidence l'existence de ce domaine supplémentaire.

VIII - 4 - ABSORPTION DU SUCCINONITRILE EN INFRAROUGE - LOINTAIN

1) DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

Dès les mesures préliminaires il est apparu que le succinonitrile était très absorbant aux environs de 100 cm^{-1} et qu'il nous faudrait travailler sur des échantillons de faible épaisseur, de l'ordre de 100μ ou moins. Il se posait alors le problème de réaliser des lames homogènes, à faces parallèles ayant de telles épaisseurs et pouvant travailler sous vide pour conserver le maximum de luminosité de l'appareil de mesure utilisé dans ce domaine spectral. La solution suivante a été retenue: chaque lame de succinonitrile est fabriquée entre deux lames de quartz de 1 mm d'épaisseur, celle de la lame de succinonitrile étant déterminée par des cales de Nickel calibrées placées entre les deux lames de quartz. (Nous avons retenu le quartz pour sa transparence dans le visible qui permet de contrôler l'homogénéité des lames et son coefficient de transmission qui reste acceptable dans tout le domaine spectral étudié, sauf dans l'étroite bande d'absorption située à 128 cm^{-1}). Le montage ainsi réalisé est en suite placé dans une nacelle dans laquelle on fait croître un cristal par la méthode classique décrite au chapitre III. On extrait ensuite la lame du cristal. Nous avons réalisé ainsi trois lames ayant respectivement pour épaisseur 100, 155 et 220μ , les lames d'épaisseur plus faible n'étant pas homogènes.

L'appareil utilisé est basé sur le principe de la spectrométrie par transformée de FOURIER: c'est un interféromètre de Michelson (Beckman type F.S. 720) couplé à un convertisseur analogique- numérique dont la gamme de travail s'étend de 10 à 400 cm⁻¹

2) RESULTATS EXPERIMENTAUX:

Nous avons réalisé la mesure de l'absorption dans le domaine 30 - 220 cm⁻¹ pour les températures de 236°K et 293°K. Ces résultats ont été complétés à 293°K par la détermination de α sur deux bancs de mesure à fréquence fixe ($\nu = 10$ cm⁻¹ et $\nu = 2,5$ cm⁻¹). Etant donné la forte absorption du succinonitrile seul l'échantillon le moins épais a conduit à des mesures exploitables. Comme il nous était alors impossible de déterminer l'absorption à partir d'échantillons de différentes épaisseurs, nous l'avons déduite des mesures effectuées sur l'échantillon le moins épais et de celles effectuées sur 2 lames de quartz de 1mm d'épaisseur accolées. En négligeant les réflexions sur les différents dioptres, on obtient dans les deux cas pour une fréquence donnée :

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_0 \exp - (\alpha e + 2\alpha' e') \\
 I_2 &= I_0 \exp - (2\alpha' e') \\
 \text{et} \quad \frac{I_2}{I_1} &= \exp (\alpha e) \qquad [8 - 24]
 \end{aligned}$$

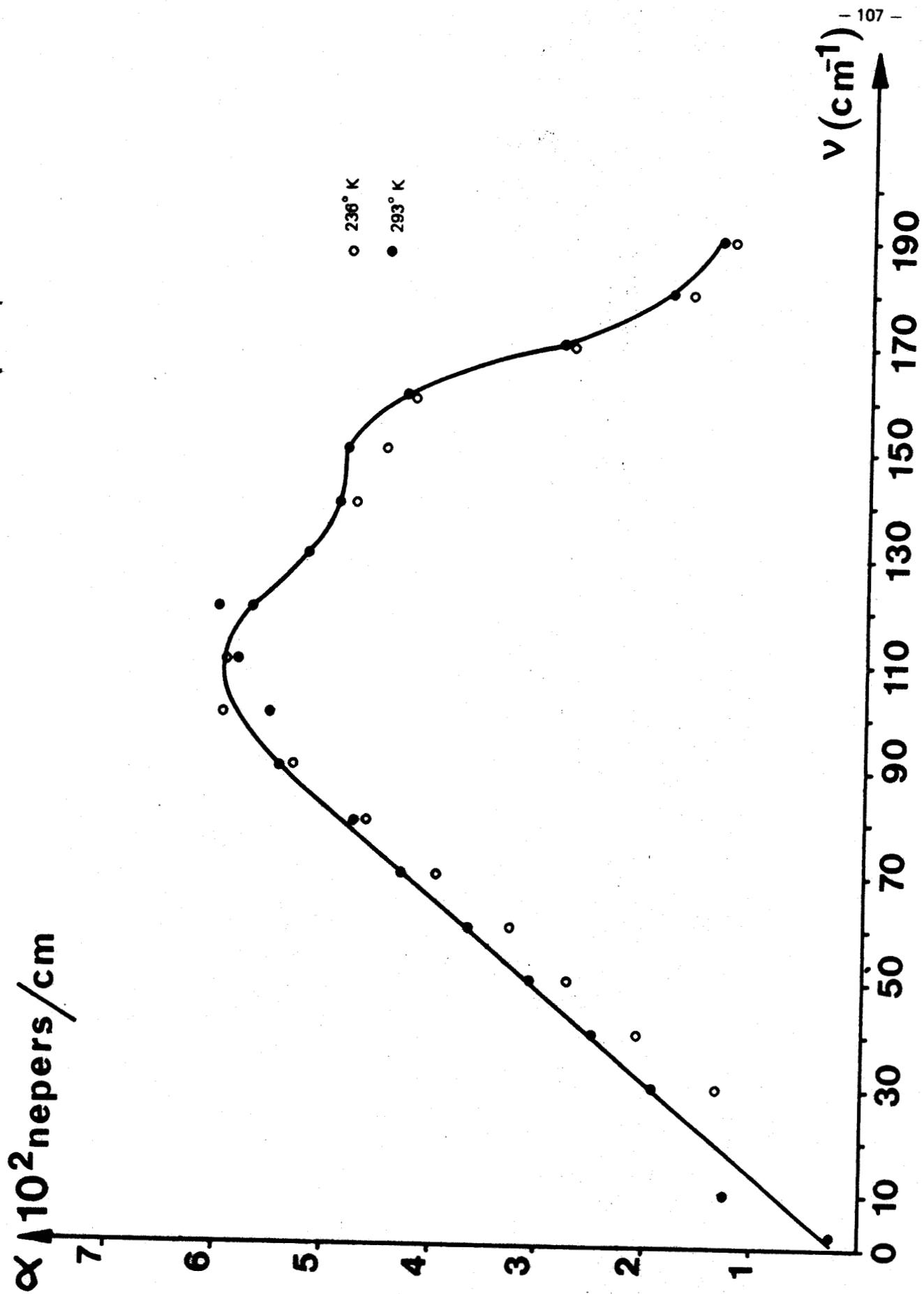
où e et α sont l'épaisseur de la lame et le coefficient d'absorption du succinonitrile
 e' et α' " " " " " " de quartz.

Les résultats expérimentaux sont représentés figure (50). Bien que la méthode utilisée manque de précision, elle confirme l'existence d'un domaine d'absorption dont le maximum se situe à une fréquence de l'ordre de 110 cm⁻¹ ($3,3 \cdot 10^{12}$ Hertz) voisin de la fréquence de la raie de torsion de l'isomère gauche que nous avons mesuré dans la phase basse température à 92 cm⁻¹ (43).

En posant $n = n' - jk$ et $\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon'' = n^2$ on obtient :

$$k^2 = \frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2} \qquad [8 - 25]$$

avec $k = \frac{\alpha}{4\pi\sigma}$



- FIGURE 51 -

où $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1} si α est exprimé en neper par cm.

La valeur de ϵ'' au maximum d'absorption, calculée en supposant que ϵ' vaut alors $7 - \frac{(7 - n_D^2)}{2} = 4,55$

et $\alpha = 600$ nepers/cm, est

$$\epsilon'' \approx 2$$

Si $\Delta\epsilon'$ est la variation de ϵ' sur tout le domaine d'absorption, la valeur maximum de ϵ'' est égale (si le domaine est à temps de relaxation unique), ou inférieure (si le domaine est distribué) à $\frac{\Delta\epsilon'}{2}$. La valeur de $\epsilon'' \approx 2$ que nous avons calculée est donc tout à fait compatible avec la variation supposée de $\Delta\epsilon' = (7 - n_D^2) = 4,89$

VIII - 5 - DIFFUSION RAYLEIGH DU SUCCINONITRILE

1) REORIENTATION MOLECULAIRE ET DIFFUSION RAYLEIGH

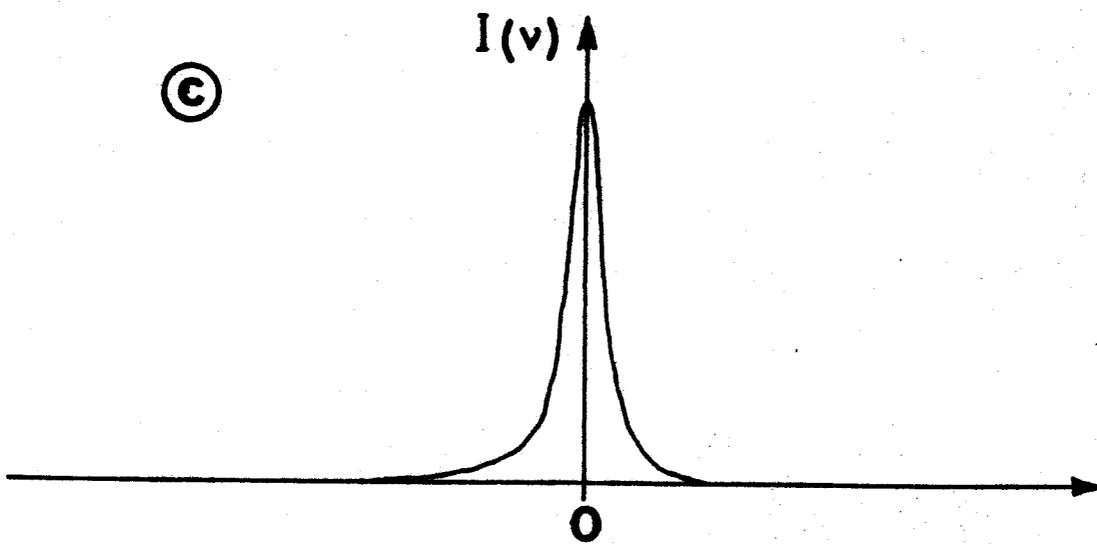
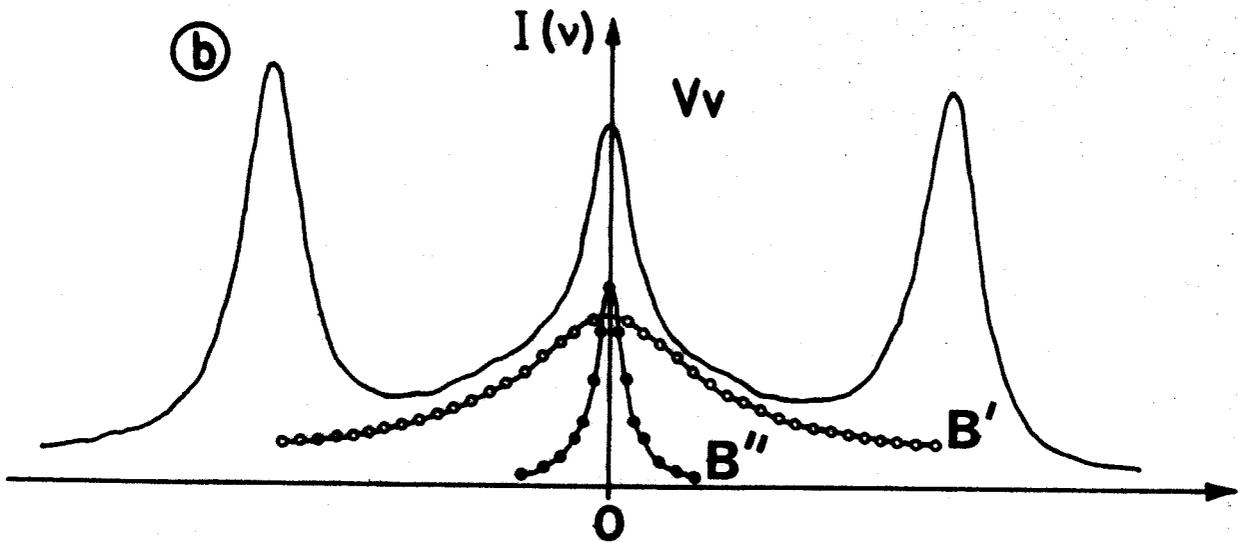
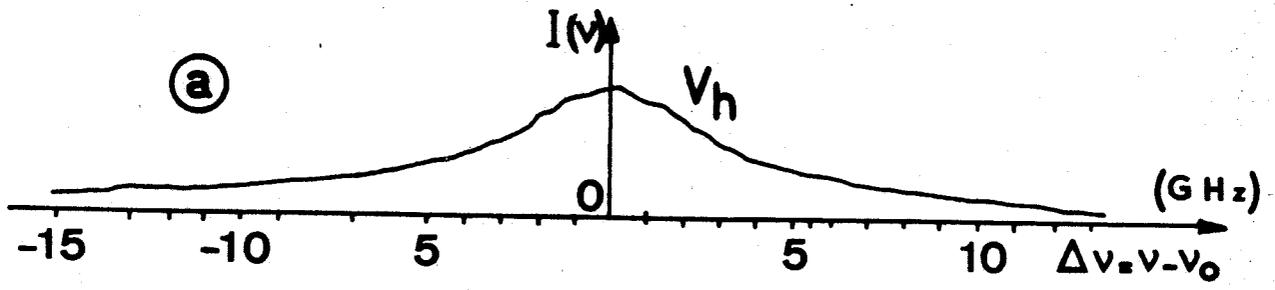
Dans un cristal cubique élastique tel que le succinonitrile les molécules possèdent une symétrie propre beaucoup plus faible C_2 pour les molécules gauches, C_{2h} pour les molécules trans. Les valeurs principales du tenseur de polarisation sont alors différentes et si la molécule effectue des mouvements de réorientation, il produit des fluctuations locales du tenseur de polarisabilité. Ces fluctuations sont responsables de la diffusion Rayleigh dépolarisée dont la largeur spectrale est indépendante de l'angle de diffusion (65) (66). Le cas où les molécules exécutent des mouvements de réorientation suivant le modèle de Frenkel a été étudié par Ivanov (67): Le profil de la raie Rayleigh est lorentzien et les temps de relaxation mesurés par diffusion de la lumière sont alors égaux aux temps de relaxation diélectrique.

2) RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude expérimentale de la diffusion Rayleigh a été réalisée au service de physique du solide et résonance magnétique du C.E.N. Saclay et au laboratoire de physique de l'état cristallin de Montpellier (68), sur des échantillons monocristallins que nous avons fabriqués au laboratoire.

Soient V et H les directions de polarisation du faisceau incident respectivement perpendiculaire et parallèle au plan de diffusion, v et h les directions correspondantes pour le faisceau diffusé.

En polarisation Vh (fig. 52 a) on observe une composante Rayleigh centrée sur la fréquence ν_0 de l'excitatrice.



- FIGURE 52 -

En polarisation Vv, le spectre est composé de la raie Rayleigh (B') d'un doublet Brillouin et d'une raie B'' centrée sur ν_0 , due à la lumière parasite ou aux fluctuations d'entropie (fig. 52 b). L'étude du spectre au voisinage de ν_0 avec un Perot Fabry sphérique de haut pouvoir de résolution ($R = 1,5 \cdot 10^7$) a permis d'y préciser la forme de la raie et d'en effectuer ensuite la décomposition.

Le facteur de dépolarisation $\rho = \frac{I_{Vh}}{I_{Vv}}$ de la raie Rayleigh due à la réorientation vaut $0,55 \pm 0,15$

quels que soient l'angle de diffusion, la température et l'orientation de l'échantillon.

Le profil de la raie Rayleigh est lorentzien et la demi-largeur à mi-hauteur est indépendante de l'angle de diffusion. La loi de variation de la demi-largeur à mi-hauteur en fonction de la température vérifie la relation (fig. 53):

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad [8 - 26]$$

Dans la phase liquide $\Delta E = (0,18 \pm 0,02) \text{ eV}$

$$\Gamma_0 = (1,4 \pm 0,9) 10^{12} \text{ Hz}$$

et dans la phase plastique $\Delta E = (0,21_6 \pm 0,01_2) \text{ eV}$

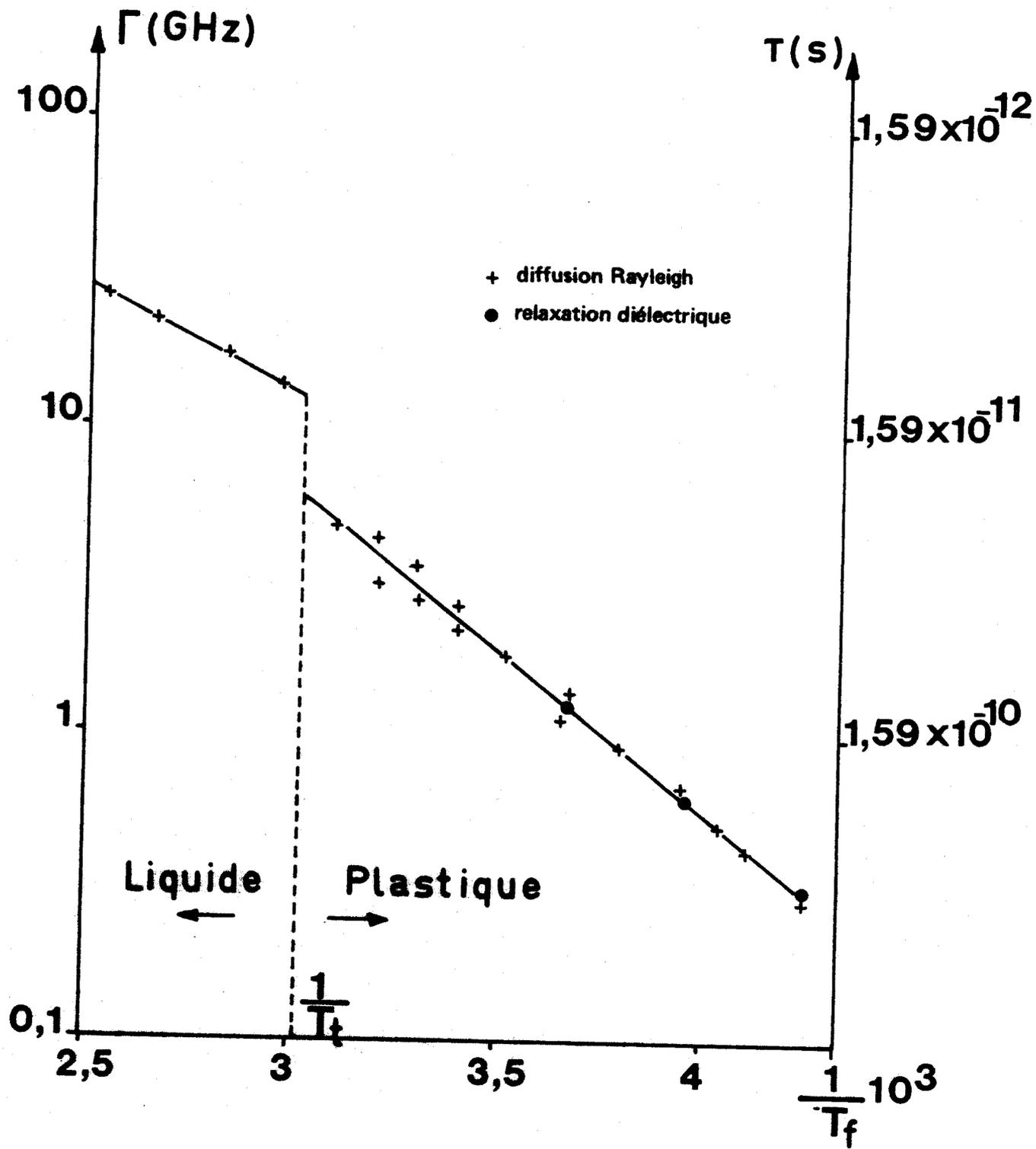
Les temps de relaxation $\tau = \frac{1}{2\pi\Gamma}$ mesurés sont égaux aux temps de relaxation Debye mesurés aux mêmes températures en relaxation diélectrique (fig. 53).

Les énergies d'activation déduites par ces deux méthodes sont aussi, aux erreurs d'expérience près égales.

Les résultats expérimentaux obtenus par diffusion Rayleigh sont donc en parfait accord avec nos résultats obtenus en relaxation diélectrique.

3) INTERPRETATION

Cet accord se prolonge également au niveau des interprétations. En effet, le calcul des valeurs principales du tenseur de polarisation rassemblées dans le tableau IV montre que pour la molécule trans, l'ellipsoïde de polarisabilité est sensiblement de révolution autour de l'axe d'ordre quatre passant par les atomes d'azote. Une rotation de la molécule trans autour de cet axe ne modifiera donc pratiquement pas l'orientation du moment dipolaire induit. Par contre cette orientation sera notablement modifiée par la réaction isomérisation: C'est ce mouvement de réorientation qui est responsable de la composante Rayleigh dépolarisée.



- FIGURE 53 -

Cette attribution à un mouvement de type intramoléculaire est confirmée par la faible variation du temps de relaxation observé à la fusion

TABLEAU - IV -

Moléc. Trans	α_i (\AA^3)	10,1	6,9	6,3
	directions des axes principaux (approximatives)	$\langle 100 \rangle$	$\langle \bar{1}10 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Moléc. gauches	α_i	8,8	6,6	7,9
	directions des axes principaux (approximatives)	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	$\langle \bar{2}55 \rangle$	$\langle 511 \rangle$

VIII - 6 - CONCLUSION

L'étude de la réorientation moléculaire par les techniques complémentaires de la relaxation diélectrique et de la diffusion Rayleigh conduit à des résultats tout à fait concordants tant du point de vue du temps de relaxation que de l'énergie d'activation du processus de réorientation. Ces résultats confirment les hypothèses que nous avons émises sur la nature de ces mouvements orientationnels compatibles avec la structure et l'encombrement stérique dans la maille cristalline.

CHAPITRE - IX -

**DISPERSION ET ABSORPTION DES ONDES ACOUSTIQUES DANS
LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE**

IX - DISPERSION ET ABSORPTION DES ONDES ACOUSTIQUES DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

IX-1- INTRODUCTION

Dans les liquides, le mécanisme responsable de la dispersion et de l'absorption des ondes acoustiques est le transfert d'une fraction de l'énergie de translation des molécules qui leur est communiquée par l'onde mécanique, aux autres degrés de liberté. Nous avons montré que dans la phase plastique du succinonitrile les molécules conservaient la propriété d'effectuer des mouvements de réorientation de grande amplitude et on peut s'attendre à observer le même phénomène suivant un processus analogue:

L'onde plane acoustique de fréquence ω communique aux molécules une énergie cinétique supplémentaire de translation et rompt de cette façon l'équilibre existant initialement dans le cristal. Pour rétablir l'équilibre, une fraction de cette énergie est transférée, avec une vitesse caractérisée par le temps de relaxation τ , à la rotation des molécules qui, si l'énergie transférée est suffisante, exécutent un saut orientationnel.

La théorie de la dispersion et de l'absorption des ondes acoustiques dans un cristal plastique s'obtient alors en adaptant celle bien établie pour les liquides (69): Les différences qui s'introduisent sont liées à l'anisotropie du cristal.

La gamme de fréquences utilisées expérimentalement étant limitée à 15 GHz, nous supposons que dans ce domaine le processus de réorientation responsable de la dispersion et de l'absorption des ondes acoustique est la réaction d'isomérisation. Le mouvement de réorientation d'ensemble de la molécule sous la forme trans, qui ne peut pratiquement pas être vu en relaxation diélectrique et en diffusion RAYLEIGH, devrait correspondre à un temps de relaxation plus petit que τ_D et donc être mis en évidence dans un domaine de fréquences plus élevées que les fréquences utilisées expérimentalement.

IX 2- THEORIE DE LA DISPERSION ET DE L'ABSORPTION DU SON DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

1) THERMODYNAMIQUE DU CRISTAL PLASTIQUE EN PRESENCE D'UNE ONDE ACOUSTIQUE

a) Si ω est la fréquence angulaire de l'onde acoustique et τ le temps de relaxation caractéristique du processus de transfert de l'énergie de translation à la rotation des molécules pour :

* $\omega T \ll 1$, le processus de réorientation est plus rapide que la variation d'énergie cinétique de translation.

L'onde acoustique se propage à la vitesse V_0 dans le cristal en équilibre statistique.

* $\omega T \gg 1$, le processus de réorientation n'a plus le temps de suivre les variations d'énergie cinétique de translation. L'onde acoustique se propage à la vitesse V_∞ dans un cristal hors d'équilibre: Nous lui appliquerons donc les équations de la thermodynamique irréversible (70).

b) Dans la phase plastique la réaction d'isomérisation



peut s'écrire sous la forme



Soient v_1 la vitesse de la réaction $G_1 \rightarrow T$ et v'_1 celle de la réaction inverse, le paramètre d'avancement de la réaction ξ_1 est défini par :

$$\dot{\xi}_1 = \frac{d\xi_1}{dt} = v_1 - v'_1$$

On définit de même le paramètre d'avancement ξ_2 pour la réaction [9 - 3]

La conservation de la masse en un point s'écrit:

$$\rho \frac{dC_1}{dt} = -\text{div } \vec{J}_1 - M \dot{\xi}_1 \quad [3 - 4]$$

$$\rho \frac{dC_2}{dt} = -\text{div } \vec{J}_2 - M \dot{\xi}_2 \quad [8 - 5]$$

$$\rho \frac{dC_T}{dt} = -\text{div } \vec{J}_T + M(\dot{\xi}_1 + \dot{\xi}_2) \quad [9 - 6]$$

où

C_1, C_2, C_T sont les fractions massiques des isomères G_1, G_2, T et $\vec{J}_1, \vec{J}_2, \vec{J}_T$ les vecteurs flux de diffusion, M est la masse molaire du succinonitrile et ρ sa masse volumique.

Définis par rapport au mouvement du centre de masse, ces vecteurs vérifient la relation:

$$\vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \vec{J}_T = 0 \quad [9 - 7]$$

En posant : $C_G = C_1 + C_2$

$$\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = -\vec{J}_T = -\vec{J}$$

et $\dot{\xi} = \dot{\xi}_1 + \dot{\xi}_2$

Les équations [9-4], [9-5] et [9-6] se réduisent à :

$$\rho \frac{dC_G}{dt} = -\text{div } \vec{J} - M \dot{\xi} \quad [9-8]$$

$$\rho \frac{dC_T}{dt} = -\text{div } \vec{J} + M \dot{\xi} \quad [9-9]$$

Ces équations traduisent la conservation de la masse pour la réaction globale

$$G \rightleftharpoons T \quad [9-10]$$

La conservation de l'énergie s'écrit, en fonction de l'énergie spécifique u (énergie par unité de masse) et du vecteur densité de flux de chaleur \vec{J}_q :

$$\rho \frac{du}{dt} = -\text{div } \vec{J}_q + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} \dot{\epsilon}_{\alpha\beta} \quad [9-11]$$

où $\sigma_{\alpha\beta}$ est la composante (α, β) en coordonnées cartésiennes rectangulaires du tenseur des tensions et $\dot{\epsilon}_{\alpha\beta}$ la dérivée par rapport au temps de la composante $\epsilon_{\alpha\beta}$ du tenseur des déformations.

En utilisant la relation de Gibbs - Duham, la dérivée par rapport au temps de l'entropie spécifique est calculée à partir de la relation:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} - (\mu_T - \mu_G) \frac{dC_T}{dt} - \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta} \dot{\epsilon}_{\alpha\beta} \quad [9-12]$$

où T est la température absolue, μ_G et μ_T les potentiels chimiques du succinonitrile gauche et trans. En tenant compte de [9-8], [9-9] et [9-11] et en introduisant l'affinité chimique de la réaction [9-10],

$$A = M (\mu_T - \mu_G)$$

Cette relation s'écrit:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div } \frac{\vec{J}_q}{T} - \frac{\vec{J}_q}{T^2} \cdot \text{grad } T - \frac{\vec{J}}{T} \cdot \text{grad } \frac{A}{M} - \frac{A}{T} \dot{\xi} \quad [9-13]$$

où $\vec{J}_q = \vec{J} - \frac{A}{M} \vec{J}$ [9-14]

La production d'entropie s_p a donc pour expression:

$$s_p = - \frac{\vec{J}_q}{T^2} \cdot \text{grad } T - \frac{\vec{J}}{T} \cdot \text{grad } \frac{A}{M} - \frac{A}{T} \dot{\xi} \quad [9-15]$$

Les grandeurs $\vec{J}'_q, \vec{J}, \dot{\xi}$ se comportent comme des « flux » et $\text{grad } \frac{1}{T}, \frac{1}{T} \text{grad } \frac{A}{M}, \frac{A}{T}$ comme des forces. D'après le principe de Curie, dans le système cubique, les « flux » vectoriels et scalaires ne sont pas couplés et les équations phénoménologiques s'écrivent:

$$\vec{J}'_q = - L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \frac{L_{qi}}{T} \text{grad } \left(\frac{A}{M} \right) \quad [9 - 16]$$

$$\vec{J} = - L_{iq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \frac{L_{ii}}{T} \text{grad } \left(\frac{A}{M} \right) \quad [9 - 17]$$

$$\dot{\xi} = - a \frac{A}{T} \quad [9 - 18]$$

La production d'entropie étant nécessairement positive, tous les coefficients phénoménologiques définis par [9 - 16], [9 - 17], [9 - 18] sont positifs. La relation d'ONSAGER pour les effets croisés s'écrit:

$$L_{qi} = L_{iq}$$

2) CONSTANTES ELASTIQUES DU CRISTAL

Etant donné la fréquence élevée des ondes acoustiques utilisées, nous négligerons en première approximation la conduction de la chaleur et la diffusion des molécules vers les lacunes, ce qui entraîne $\vec{J}_q = 0$ et $\vec{J} = 0$. Les trois relations phénoménologiques précédentes se réduisent donc à [9 - 18].

La relation [9 - 12] que l'on peut écrire sous la forme:

$$du = Tds + \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta} de_{\alpha\beta} + \frac{A}{\rho} d\xi \quad [9 - 19]$$

montre que $\sigma_{\alpha\beta}$ et A s'exprime en fonction des dérivées partielles de l'énergie:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \rho \left(\frac{\partial u}{\partial e_{\alpha\beta}} \right)_{s, \xi} \quad [9 - 20]$$

$$A = \rho \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_{s, \epsilon} \quad [9 - 21]$$

D'après ces dernières relations $\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\rho}$ et $\frac{A}{\rho}$ sont des fonctions des variables indépendantes, $s, \epsilon_{\alpha\beta}$ et ξ . Au voisinage de l'équilibre (noté par l'indice 0), le développement limité au premier ordre en fonction des écarts des variables de leur valeur à l'équilibre $s_0, \xi_0, \epsilon_{\alpha\beta}^0 = 0$, s'écrit:

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\rho} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi_{\alpha\beta} \partial s} \right)_0 (s - s_0) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi_{\alpha\beta} \partial \xi} \right)_0 (\xi - \xi_0) + \sum_{\gamma\delta} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}} \right)_0 \epsilon_{\gamma\delta}$$

[9 - 22]

et

$$\frac{A}{\rho} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial s} \right)_0 (s - s_0) + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_0 (\xi - \xi_0) + \sum_{\gamma\delta} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \epsilon_{\gamma\delta}} \right)_0 \epsilon_{\gamma\delta}$$

[9 - 23]

où nous avons tenu compte des équations

$$\sigma_{\alpha\beta} (s_0, \xi_0, \epsilon_{\alpha\beta}^0 = 0) = 0 \text{ et } A (s_0, \xi_0, \epsilon_{\alpha\beta}^0 = 0) = 0.$$

La production d'entropie [9 - 15], se réduit avec les approximations faites à

$$\dot{s}_p = - \frac{A}{T} \dot{\xi}$$

Compte tenu de [9 - 18], S_p est du second ordre en $(\xi - \xi_0)$ et nous admettrons donc que le processus est isentropique ($S = S_0$).

En reportant [9 - 23] dans l'équation phénoménologique [9 - 18] on obtient:

$$\dot{\xi} + \frac{1}{\tau} (\xi - \xi_0) = - \frac{1}{\tau} \sum_{\gamma\delta} \frac{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \epsilon_{\gamma\delta}} \right)_0}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_0} \epsilon_{\gamma\delta} \quad [9 - 24]$$

$$\text{avec } \frac{1}{\tau} = \frac{\sigma p}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_0 \quad [9 - 25]$$

On remarque que [9 - 25] donne bien un temps de relaxation positif puisque d'après la stabilité de l'équilibre $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_0 > 0$.

* A l'équilibre, la dérivée $\dot{\xi}$ est nulle, en tenant compte de [9 - 24] et [9 - 22], on obtient la relation définissant les constantes élastiques $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^0$ du cristal à l'équilibre:

$$\sigma_{\alpha\beta}^0 = \sum_{\gamma\delta} \left[\rho \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}} \right)_0 - \rho \frac{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \epsilon_{\alpha\beta}} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \epsilon_{\gamma\delta}} \right)_0}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_0} \right] \epsilon_{\gamma\delta}$$

$$= \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 \cdot \epsilon_{\gamma\delta} \quad [9-26]$$

Ce sont celles obtenus dans les mesures de basses fréquences pour $\omega \ll \frac{1}{\tau}$.

* Lorsque l'excitation est sinusoïdale de fréquence ω ,

$$\dot{\xi} = i\omega (\xi - \xi_0)$$

et compte tenu de [9-24] et [9-22] on a

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} \left[C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\infty} - \left(C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\infty} - C_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 \right) \frac{1}{1+i\omega\tau} \right] \epsilon_{\gamma\delta} = \sum_{\gamma\delta} C'_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta}$$

[9-27]

avec $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\infty} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}} \right)_0$ [9-28]

Dans le cas d'un cristal cubique $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \epsilon_{\alpha\beta}} \right)_0$, tenseur de rang 2 est un multiple scalaire de tenseur unité:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \epsilon_{\alpha\beta}} \right)_0 = \lambda \cdot \delta_{\alpha\beta} \quad [9-29]$$

Seules les constantes élastiques à l'équilibre, exprimées dans la notation à deux indices, $C_{11}^{(0)}$ et $C_{12}^{(0)}$ diffèrent des constantes élastiques C_{11}^{∞} et C_{12}^{∞} . La constante élastique C_{44} étant la même dans les deux cas avec cette approximation, la vitesse de propagation des ondes transversales suivant $\langle 100 \rangle$ n'est pas affectée par le phénomène de relaxation.

La dispersion des vitesses et l'absorption des ondes acoustiques s'obtiennent à partir de la relation fondamentale de la dynamique:

$$\rho \frac{\partial^2 r_{\alpha}}{\partial t^2} = \sum_{\beta} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}} \quad [9-30]$$

où r_{α} est la composante suivant $o x_{\alpha}$ du déplacement du point de coordonnées x_{α} . Dans le cas de la propagation d'une onde plane de vecteur d'onde réduit \vec{k} dont les composantes sont k_{α} , l'équation [9-30] devient:

$$\rho \omega^2 r_{\alpha} = \sum_{\beta\gamma\delta} C'_{\alpha\beta\gamma\delta} k_{\beta} k_{\gamma} r_{\delta} \quad [9-31]$$

La relation [9 - 31] montre que le vecteur d'onde \vec{k} a des composantes complexes : la partie réelle détermine la vitesse de phase et la partie imaginaire le coefficient d'absorption α .

Considérons, par exemple, la propagation suivant $\langle 100 \rangle$ d'une onde monochromatique longitudinale.

En posant:

$$k = k' - i k'', \quad v = \frac{\omega}{k'}$$

$$\alpha = 2 k'', \quad v_0 = \sqrt{\frac{C_{11}^0}{\rho}}, \quad v_\infty = \sqrt{\frac{C_{11}^\infty}{\rho}}$$

et en supposant $v_\infty - v_0 \ll v_0$, inégalité vérifiée en pratique, on obtient pour v et α les expressions suivantes:

$$v = v_0 + \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} (v_\infty - v_0) \quad [9 - 32]$$

$$\alpha = \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{v_\infty - v_0}{v_0^2} \quad [9 - 33]$$

Les relations [9 - 32] et [9 - 33] sont formellement identiques lorsque la propagation s'effectue suivant $\langle 111 \rangle$.

IX. 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) VITESSES DE PROPAGATION ET CONSTANTES ELASTIQUES DES ONDES ACOUSTIQUES ULTRASONORES (6 MHz)

a) Méthode de mesure des vitesses de propagation : c'est une méthode dite « d'échos » ()

Les ultrasons sont obtenus à partir d'un appareil émetteur-récepteur KRAUTKRÄMER fabriqué par la Société Française d'Electrophysique: une impulsion électrique d'amplitude élevée (un millier de volts) mais de courte durée (de l'ordre de la microseconde) excite par choc un transducteur piézoélectrique (quartz de coupe X ou Y) vibrant sur le mode fondamental (6MHz). Ce transducteur qui a la forme d'un disque de 25 mm de diamètre est scellé par une de ses faces à un amortisseur destiné à réduire rapidement l'amplitude des oscillations. L'autre face est couplée à l'échantillon cristallin par un film très mince d'huile minérale. Le train d'ondes ultrasonores traverse ainsi l'échantillon, se réfléchit sur la face opposée et revient à nouveau exciter le quartz par effet piézoélectrique direct: le signal qui en résulte est recueilli par le récepteur de l'appareil et on voit apparaître sur

l'écran de l'oscilloscope une série d'échos correspondant aux parcours multiples des trains d'ondes dans le cristal. Le temps de retard séparant deux échos successifs, et qui permet de déterminer la vitesse de propagation des ultrasons si l'on connaît les dimensions géométriques de l'échantillon, est déterminé par comparaison avec un retard connu dans l'eau utilisée comme liquide étalon.

Pour réaliser nos mesures nous avons utilisé quatre échantillons dont la hauteur était comprise entre 7 et 9 mm. Les faces terminales de l'échantillon A et C sont parallèles au plan {100}, celles de B au plan {110} et celles de D au plan {111}. Les échantillons A et B sont tirés d'un même monocristal et C et D d'un autre monocristal. Après usinage les défauts de planéité des faces terminales restent inférieurs à 0,02mm.

A la fréquence de 8 MHz, les défauts de planéité de surface sont de l'ordre du dixième de la longueur d'onde mécanique: il n'est donc pas indiqué d'opérer à une fréquence plus élevée.

Le succinonitrile étant cubique dans la phase étudiée, il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{44} et C_{12} . Ces constantes élastiques s'expriment directement en fonction des vitesses de propagation des ondes ultrasonores et de la masse volumique du succinonitrile:

$$C_{11} = \rho \cdot V_L^2 [100]; \quad C_{44} = \rho \cdot V_T^2 [100]$$

$$C_{12} = 2\rho \cdot V_L^2 [100] - C_{11} - 2C_{44} (a)$$

$$C_{12} = C_{11} + C_{44} - 3\rho V_T^2 [111] (b)$$

La mesure des vitesses de propagation des ondes ultrasonores longitudinales $V_L [100]$ et transversales $V_T [100]$ suivant la direction [100] dans les échantillons A et C permet de déterminer C_{11} et C_{44} . La mesure de $V_L [110]$ dans l'échantillon B et de $V_T [111]$ dans l'échantillon D permet d'obtenir deux déterminations différentes de C_{12} .

b) Contrôle de la température des échantillons

L'échantillon et le transducteur sont placés à l'intérieur d'une chemise métallique cylindrique à double paroi dont les faces terminales sont fermées de façon étanche. Entre les deux parois métalliques circule un fluide (eau ou alcool) provenant soit d'un thermostat classique à circulation extérieure pour les mesures à hautes températures soit d'un cryostat à circulation extérieure pour les mesures à basses températures. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre placé au voisinage de l'échantillon. Les variations de température se font par paliers successifs: les indications du thermomètre et d'un thermocouple placé au cœur d'un échantillon témoin sont en concordance lorsque la température de l'enceinte est stabilisée depuis environ 15 mn.

c) Résultats expérimentaux

Les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales sont reportées dans le tableau I.

TABLEAU - I -

Température (°C)	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50
$V_{L[100]}$ (m/s).....	2 406	2 380	2 351	2 320	2 287	2 253	2 218	2 190	2 148	2 107
$V_{L[110]}$ (m/s).....	2 350	2 324	2 298	2 272	2 246	2 220	2 194	2 168	2 140	2 108
$V_{T[100]}$ (m/s)....	784	786	788	790	792	795	797	800	799	798
$V_{T[111]}$ (m/s)....	893	887	880	873	865	856	846	835	824	811

Les variations des vitesses de propagation en fonction de la température sont représentées sur les figures 54 et 55. Les vitesses de propagation des ondes longitudinales suivant les directions [100] et [110] tendent vers une même valeur limite $V_L = 2\ 080$ m/s quand la température tend vers le point de fusion, mais cette vitesse reste nettement différente de la vitesse de propagation V'_L des ondes longitudinales dans le succinonitrile liquide juste au-dessus du point de fusion: la mesure de V'_L a donné : $V'_L = 1\ 543$ m/s à 59,5°C.

Les vitesses de propagation des ondes transversales suivant les directions [100] et [110] tendent également vers une même limite $V_T = 798$ m/s. Lorsque la température augmente jusqu'au point de fusion le succinonitrile évolue donc vers un état d'isotropie élastique. La variation du facteur d'anisotropie (71), $A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$, en fonction de la température est représentée figure 56. A tend bien vers 1 au point de fusion.

Les valeurs des constantes élastiques sont reportées dans le tableau II. Leurs variations en fonction de la température sont représentées par les figures 57, 58 et 59. Ces variations sont pratiquement linéaires. Nous avons mesuré

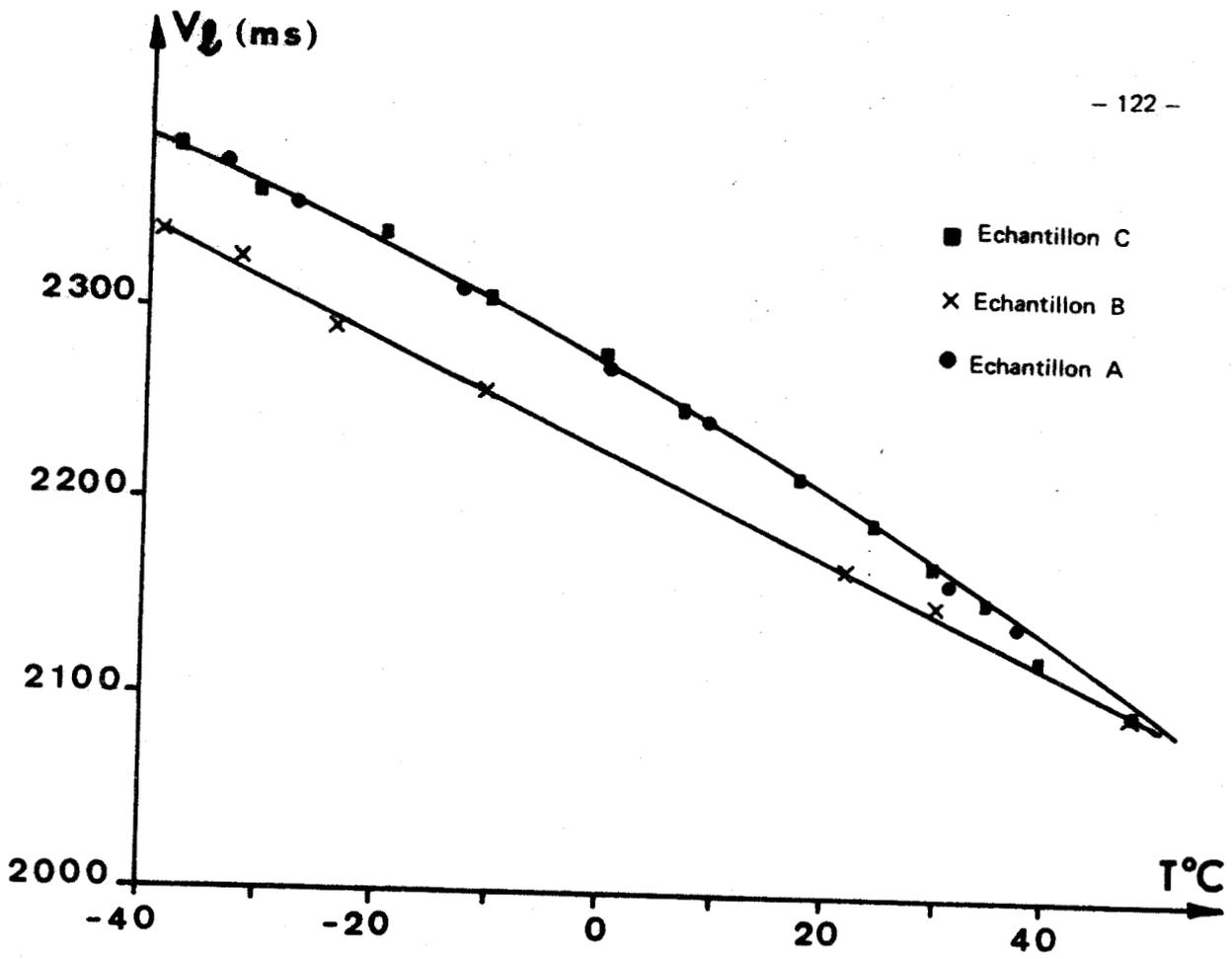
$$\frac{\partial C_{11}}{\partial T} = -1,6 \cdot 10^8 \qquad \frac{\partial C_{12}}{\partial T} = -0,92 \cdot 10^8$$

et $\frac{\partial C_{44}}{\partial T} = 0,6 \cdot 10^7$ dynes/cm² degré .

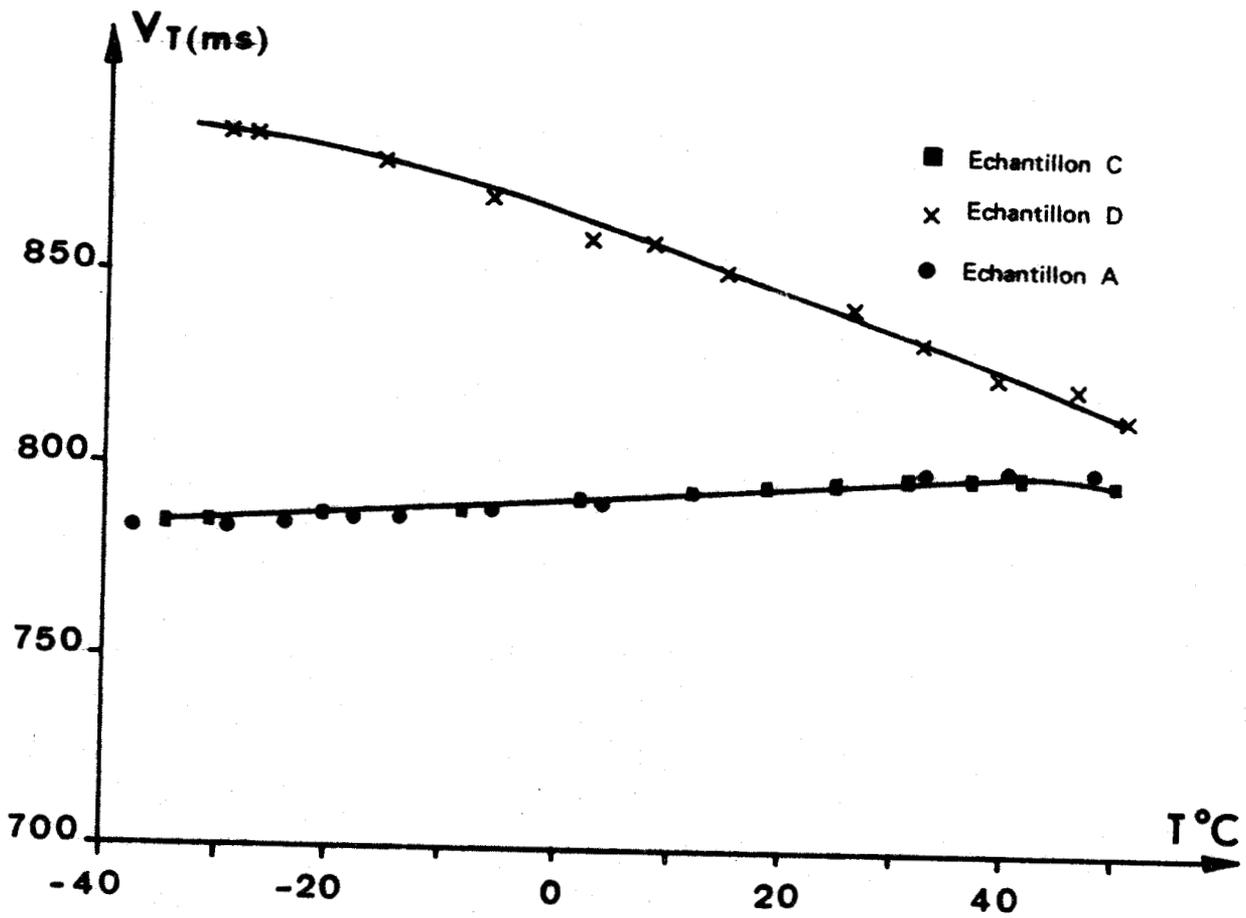
La compressibilité adiabatique $K = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}}$ est également reportée dans le tableau II.

TABLEAU - II -

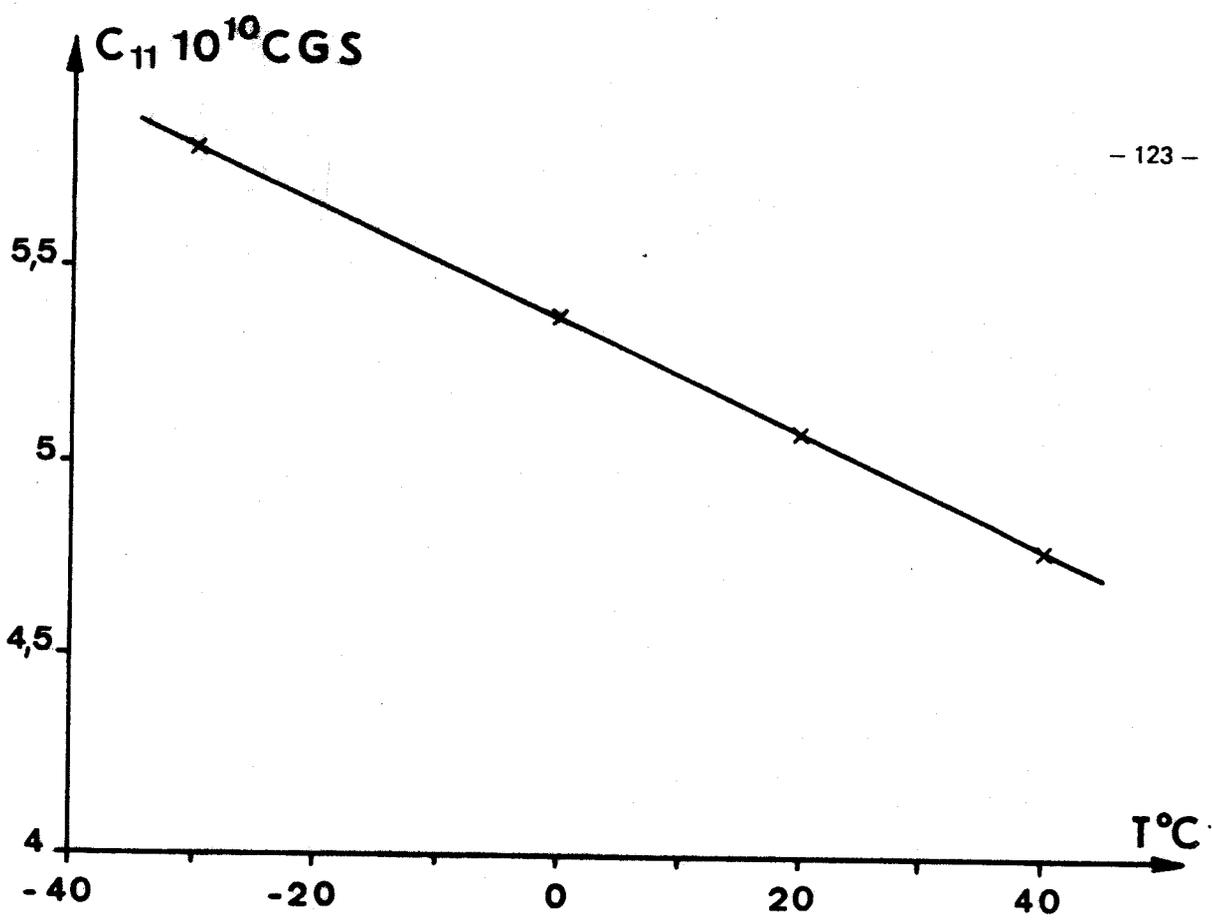
Température (°C)	-40	-30	-20	0	+20	+40	+50
C_{11} (10 ¹⁰ dynes/cm ²).....	5,97	5,84	5,69	5,38	5,07	4,75	4,58
C_{44} (10 ¹⁰ dynes/cm ²)....	0,63(1)	0,63(7)	0,63(8)	0,64(6)	0,65(6)	0,66(0)	0,65(7)
C_{12} (10 ¹⁰ dynes/cm ²)....	4,14	4,03	3,94	3,72	3,54	3,34	3,24
K (10 ⁻¹² cm ² /dynes)....	21,0	21,6	22,0	23,4	24,7	26,3	27,1



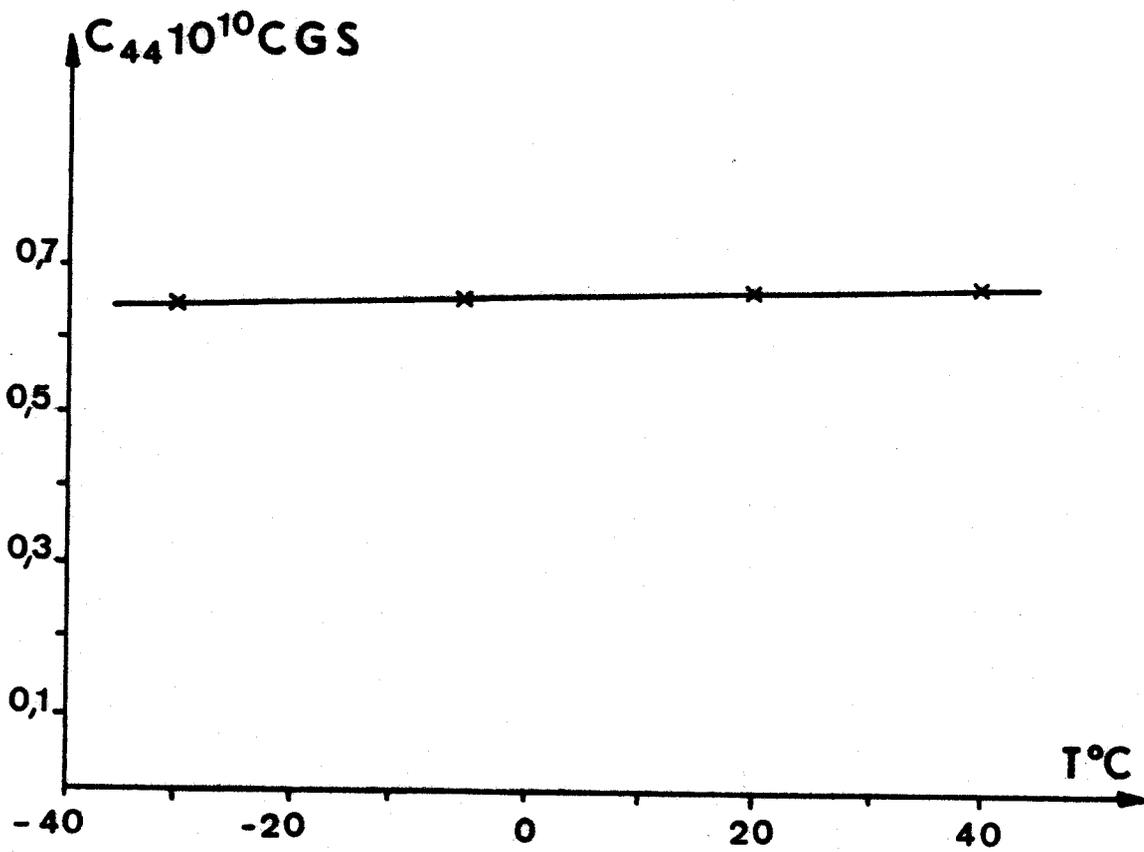
- FIGURE 54 -



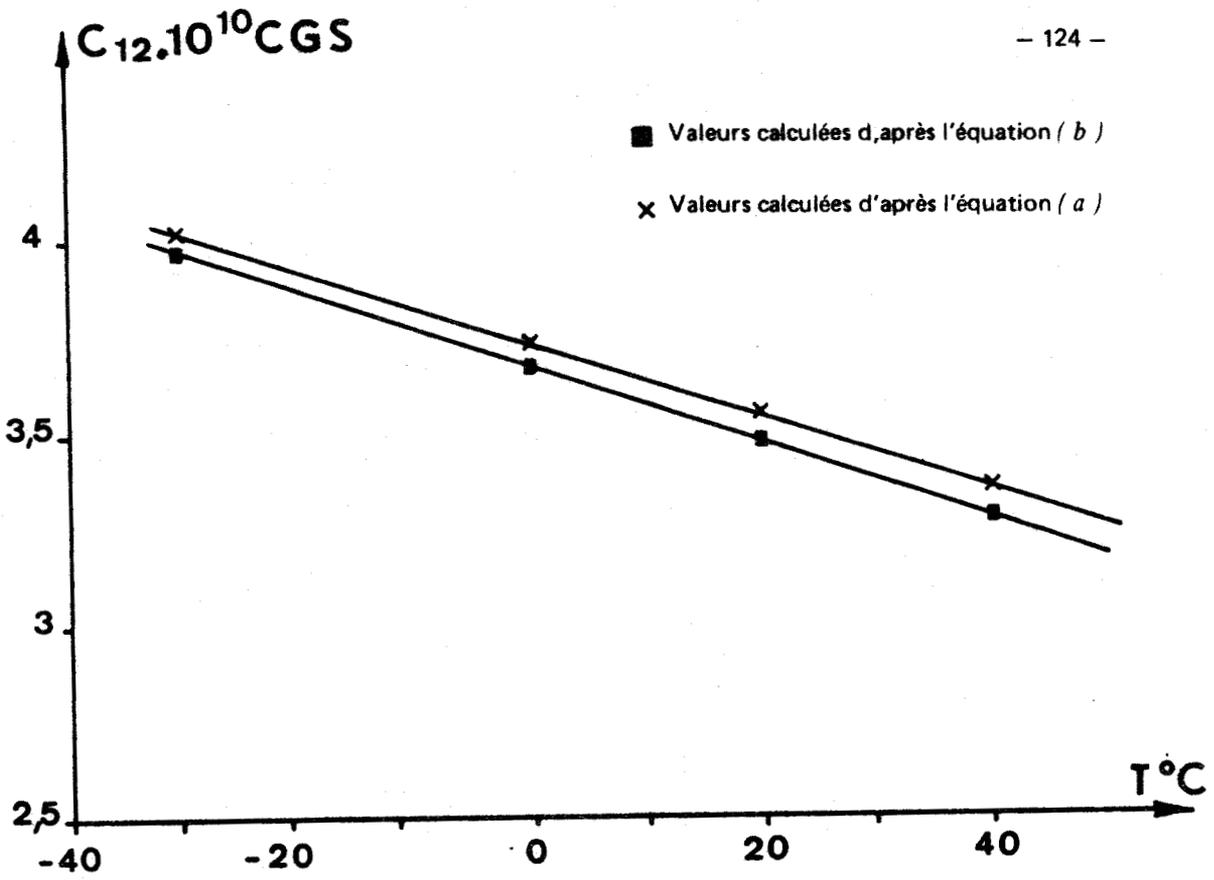
- FIGURE 55 -



- FIGURE 56 -



- FIGURE 57 -



- FIGURE 58 -

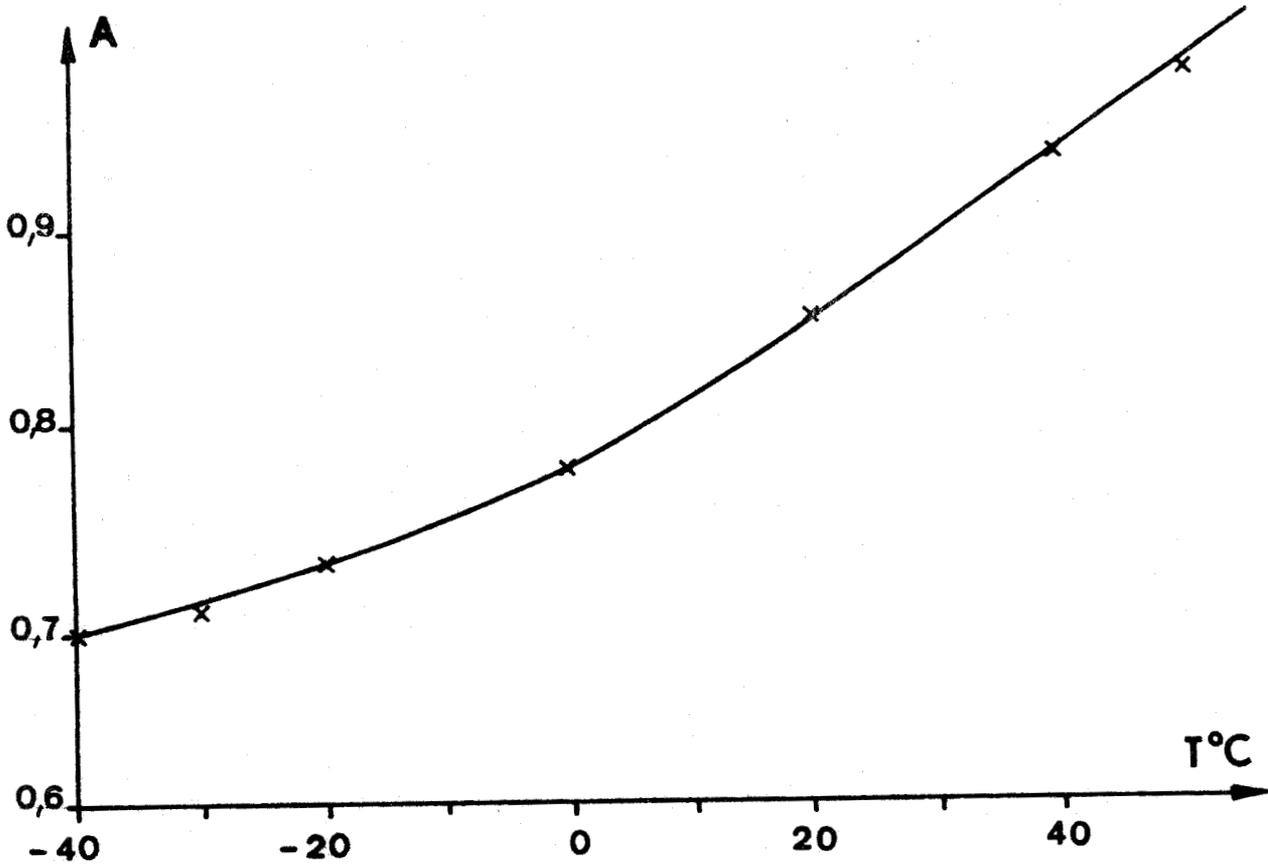


FIGURE 59 -

Précision des résultats: Si l est l'épaisseur de l'échantillon l' l'épaisseur d'eau introduisant le même retard que celui existant entre deux échos successifs dans le cristal, V la vitesse des ultrasons dans le cristal, V' la vitesse dans l'eau, on a $V = V' \frac{l}{l'}$. La vitesse V' dans l'eau est connue avec une précision relative de l'ordre de 10^{-4} . Le film d'huile séparant le transducteur de l'échantillon introduit sur le temps de retard une erreur de l'ordre de 10^{-8} s. Dans ces conditions, compte tenu des erreurs sur l et l' , les erreurs relatives sur les vitesses des ondes longitudinales et transversales sont respectivement inférieures à 0,8 et 0,6 %. Les erreurs relatives sur C_{11} et C_{44} sont donc respectivement inférieures à 1,6 et 1,2 % en négligeant l'erreur sur la masse volumique. Par contre l'erreur sur C_{12} qui s'exprime en fonction de C_{11} , C_{44} et de $V^2_{L[110]}$ ou $V^2_{T[111]}$ est nettement plus importante, de l'ordre de 4%.

Nous avons mesuré la masse volumique du succinonitrile à $T_0 = 20^\circ\text{C}$, $\rho = 1,0316 \text{ g/cm}^3$, ce qui nous a permis de déterminer les différentes constantes élastiques à cette température. Le terme correctif dû à la dilatation de l'échantillon est en $[1 + \lambda(T - T_0)]$ pour les vitesses de propagation et en $[1 - \lambda(T - T_0)]$ pour les constantes élastiques (λ coefficient de dilatation linéaire). La correction reste inférieure à 1 % dans toute la gamme de température utilisée.

d) Discussion:

Les vitesses de propagation des ondes acoustiques, longitudinales et transversales dans la phase plastique du succinonitrile sont nettement plus faibles que celles des solides usuels. Les mesures antérieures sur d'autres substances plastiques polycristallines (72) ou plus récentes sur des échantillons monocristallins(73), montrent que cette propriété est caractéristique de la phase plastique.

Les variations de C_{11} et C_{12} avec la température, très importantes caractérisent bien l'anharmonicité du cristal. Les variations de C_{44} sont par contre nettement plus faibles. On peut alors remarquer en tenant compte des formules [9 - 26] et [9 - 29] que C_{44} ne dépend, comme pour un cristal ordinaire, que du terme en $\frac{\partial^2 u}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}}$. Au contraire, les constantes élastiques C_{11} et C_{12} dépendent en plus des termes

type $\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \epsilon_{\alpha\beta}}$ et $\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}$: on peut donc supposer que l'anharmonicité provient essentiellement de ces derniers termes liés directement au caractère plastique du cristal.

2) VITESSES DE PROPAGATION ET ATTENUATION DES ONDES ACOUSTIQUES HYPERSONORES

a) La mesure de la vitesse de phase et de l'atténuation des hypersons est déduite de l'étude de l'effet BRIL-LOUIN dont la théorie a été abondamment décrite (74) (75) (76).

La vitesse de phase V_e et l'atténuation α d'une onde hypersonique se propageant dans la direction O sont données par

$$V_e = \frac{2\pi}{k} \nu_B \quad [9 - 34]$$

et $\alpha = \frac{2\pi\Gamma}{V_e} \quad [9 - 35]$

où k est le module du vecteur de diffusion

$$k = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\theta \text{ angle de l'incident et du diffusé ou angle de diffusion})$$

ν_B et Γ sont respectivement l'écart en fréquence et la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de diffusion.

b) Etude expérimentale: Elle a été réalisée au laboratoire de Physique de l'état cristallin de Montpellier () () sur des échantillons monocristallins que nous avons fabriqués au laboratoire et qui sont identiques à ceux utilisés pour la diffusion Rayleigh. La forme du cryostat, qui permet de faire varier la température de l'échantillon de -40 à $+50^\circ\text{C}$, limite les variations de l'angle de diffusion θ : Les angles θ réalisés et les fréquences moyennes correspondantes sont reportées tableau III .

TABLEAU III.

θ (en degrés)	11	35	64	90	168
ν_B (GHz)	1	4	7	10	14

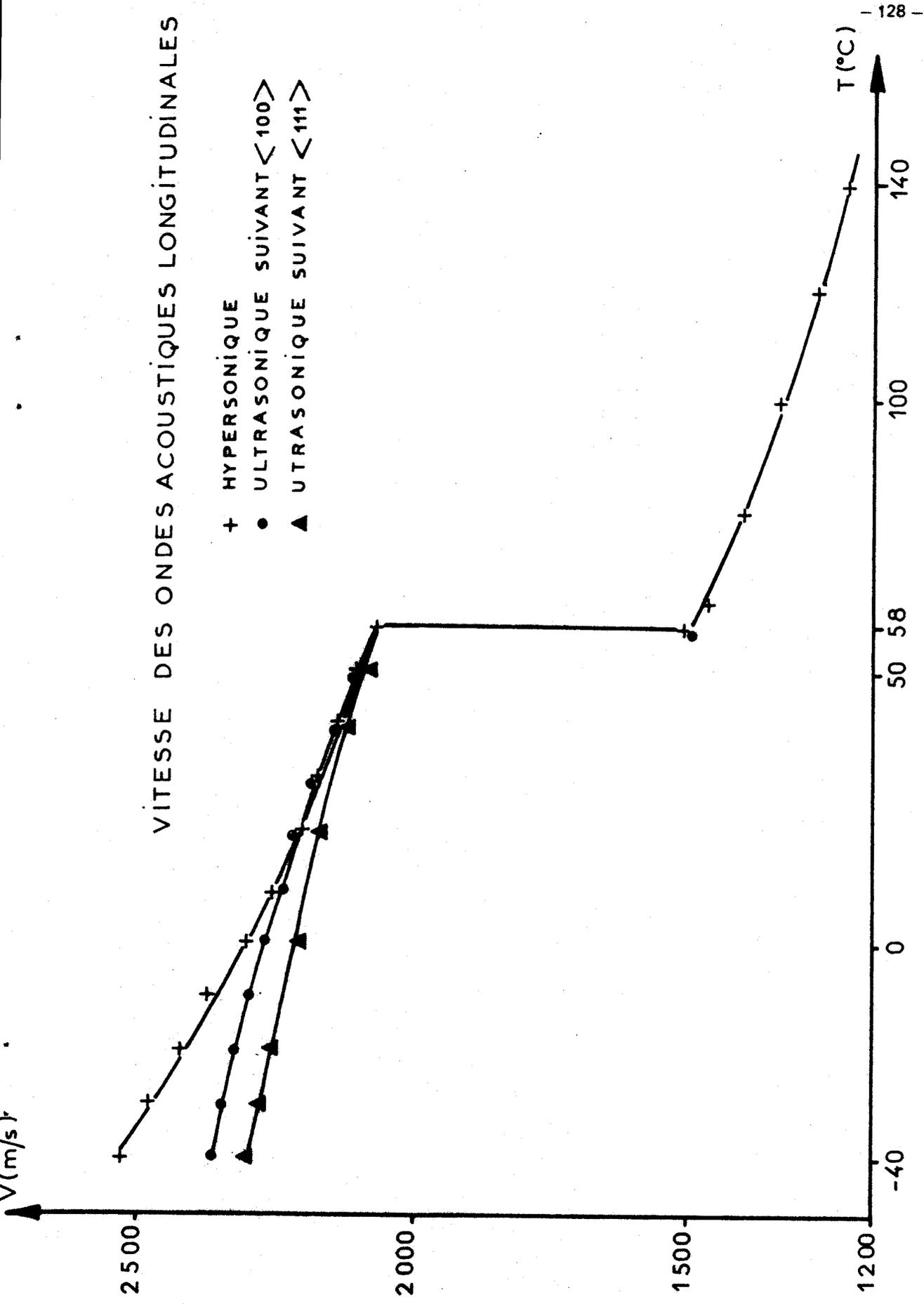
La nécessité d'utiliser des échantillons parfaitement transparents nous obligeant à les fabriquer directement dans la cellule de mesure, les axes cristallographiques de l'échantillon ne peuvent être déterminés avant l'étude de la diffusion Brillouin. Les expériences de diffusion sont donc effectuées dans un plan (Π) fixe quelconque. Lorsque la direction du vecteur d'onde élastique (Q) contenu dans le plan (Π) ne peut être maintenue constante, il est nécessaire, pour tenir compte de l'anisotropie, de corriger les mesures afin de les rapporter à une direction fixe Q_0 . Quand les expériences de diffusion sont terminées on extrait le cristal de la cellule et on détermine aux Rayons X l'orientation de la normale au plan Π et de Q_0 par rapport aux axes cristallographiques du cristal.

Les composantes de Brillouin transversales ne sont pas observables dans le succinonitrile : comme il est fréquent dans les cristaux du système cubique, leur intensité est trop faible pour qu'elles puissent être mise en évidence.

* Une première étude à fréquence fixe (10 GHz) a été réalisée en fonction de la température dans le liquide et pour une direction fixe quelconque dans le cristal plastique. Les valeurs des vitesses de propagation des ondes longitudinales sont reportées figure 60 et comparées aux valeurs des vitesses extrémales des ondes ultrasoniques (6 MHz) dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. La dispersion, de l'ordre de 10 % à la température de -40°C est environ trois fois plus grande que la dispersion des vitesses extrémales à 6 MHz.

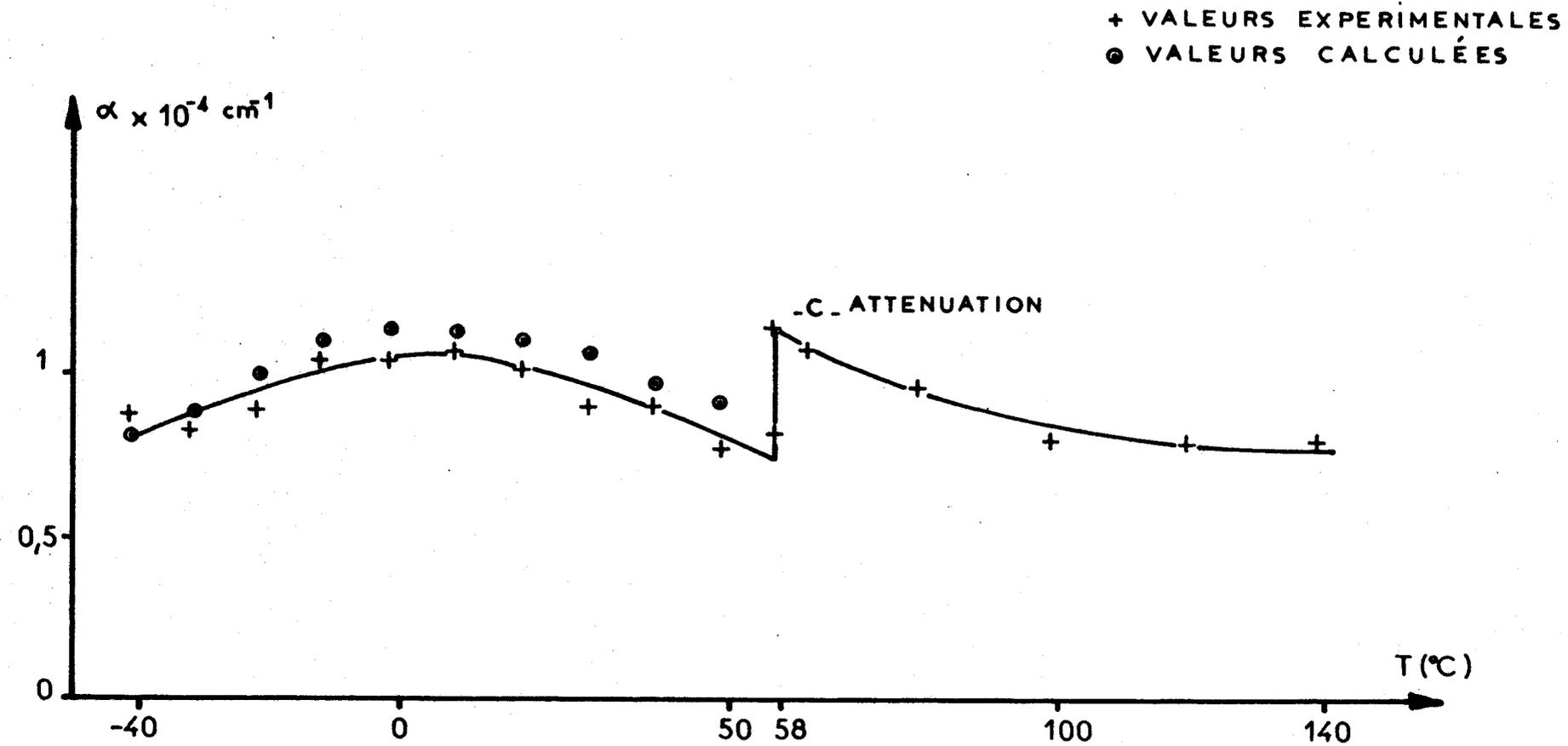
Cette même étude a permis de mesurer l'atténuation des ondes hypersoniques en fonction de la température. En plus des valeurs expérimentales déduites des largeurs des raies BRILLOUIN, nous avons reporté figure 61 les valeurs calculées à partir de la relation [9 - 36] et du temps de relaxation déduit des courbes de dispersion de l'étude suivante à fréquence variable.

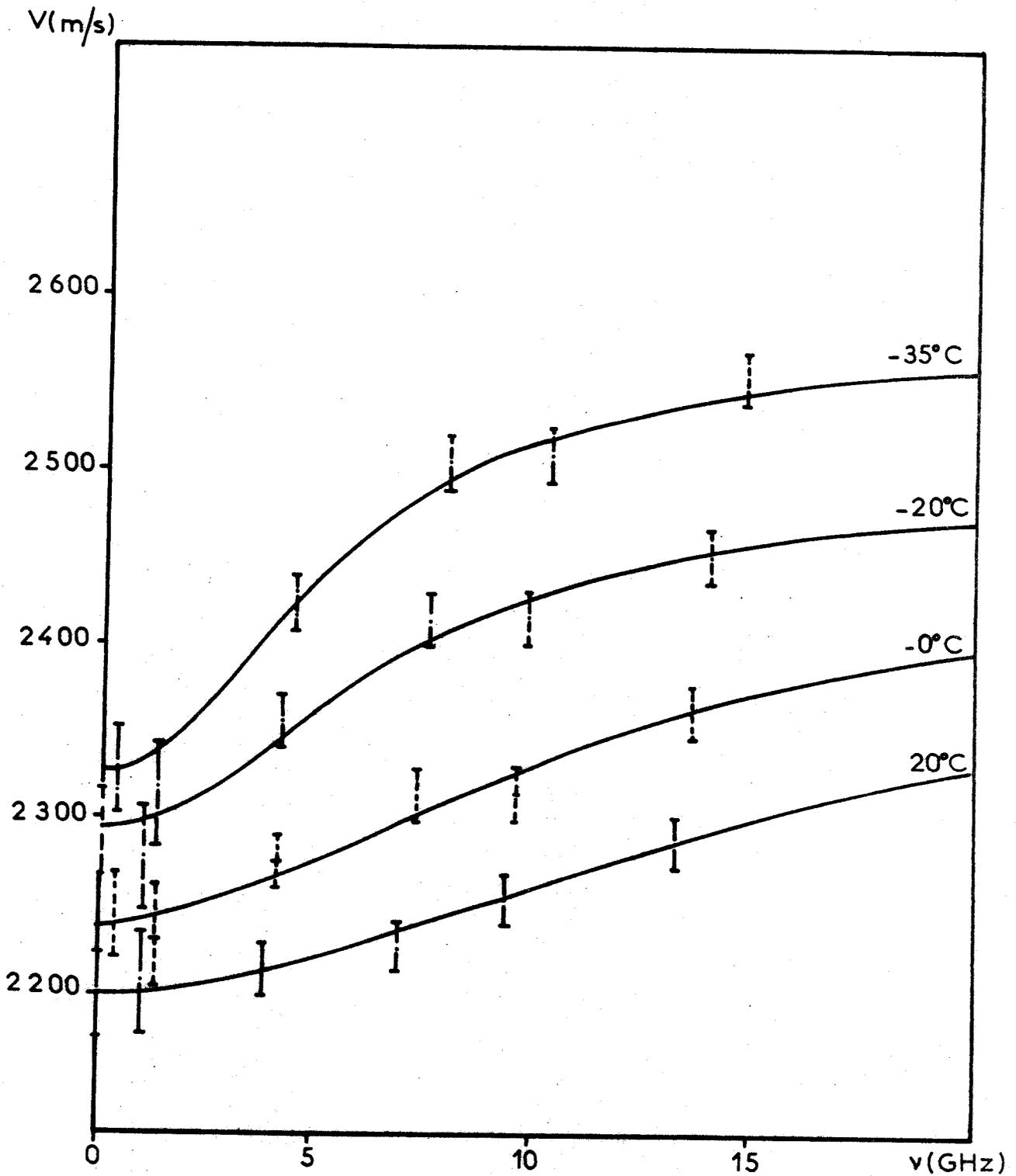
Les valeurs expérimentales de l'atténuation sont environ vingt fois plus grande que les valeurs calculées à partir de la relation de BÖMMEL et DRANSFELD () qui suppose que l'atténuation est liée par un processus d'AKHIESER à la relaxation entre deux types de phonons. Par contre, l'atténuation dans le liquide calculée à partir des mesures de viscosité est comparable à l'atténuation dans le cristal, ce qui permet de penser que la dispersion et l'atténuation des ondes acoustiques sont liées ici à un phénomène de réorientation.



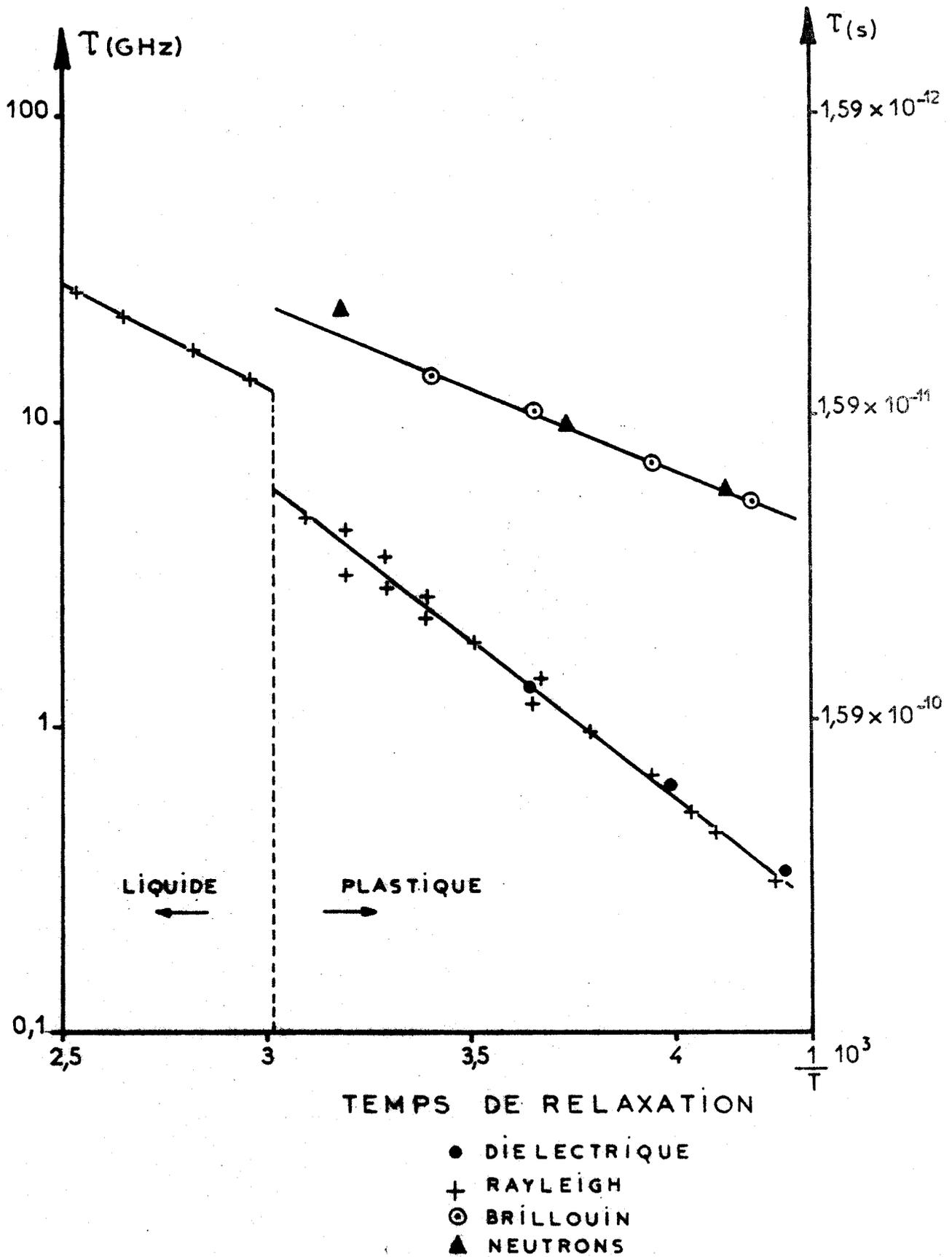
- FIGURE 60 -

- FIGURE 61 -





- FIGURE 62 -



- FIGURE 63 -

★ Pour préciser le phénomène de dispersion observé, l'étude de la vitesse de propagation des ondes longitudinales hypersoniques a été reprise en fonction de la fréquence et de la température, pour un vecteur d'onde \vec{Q}_0 tel que la normale au plan Π et Q_0 aient respectivement pour cosinus directeur par rapport aux axes d'ordre quatre

$$N(\Pi) = (0,83 ; -0,46 ; 0,29)$$

$$Q_0 = (-0,047 ; 0,46 ; 0,88)$$

Les valeurs des vitesses de propagation hypersoniques rapportées à la direction Q_0 ont été portées en fonction de la fréquence et de la température (figure 62). Les courbes en trait plein représentent la fonction la plus probable $V(\omega, \tau)$ donnée par la relation [9 - 32]. Les valeurs correspondantes de τ sont comparées figure 63 aux valeurs du temps de relaxation τ_D mesure en diffusion RAYLEIGH et relaxation diélectrique. En première approximation, le temps de relaxation τ suit une loi d'ARRHENIUS

$$\tau = A \exp (\Delta E / KT) \text{ où } \Delta E = 0,13 \text{ eV.}$$

et il est environ six fois plus petit que τ_D à la température ordinaire.

L'étude détaillée de l'atténuation en fonction de la fréquence n'a pas été réalisée, la précision devenant insuffisante dès que $f < 7$ GHz.

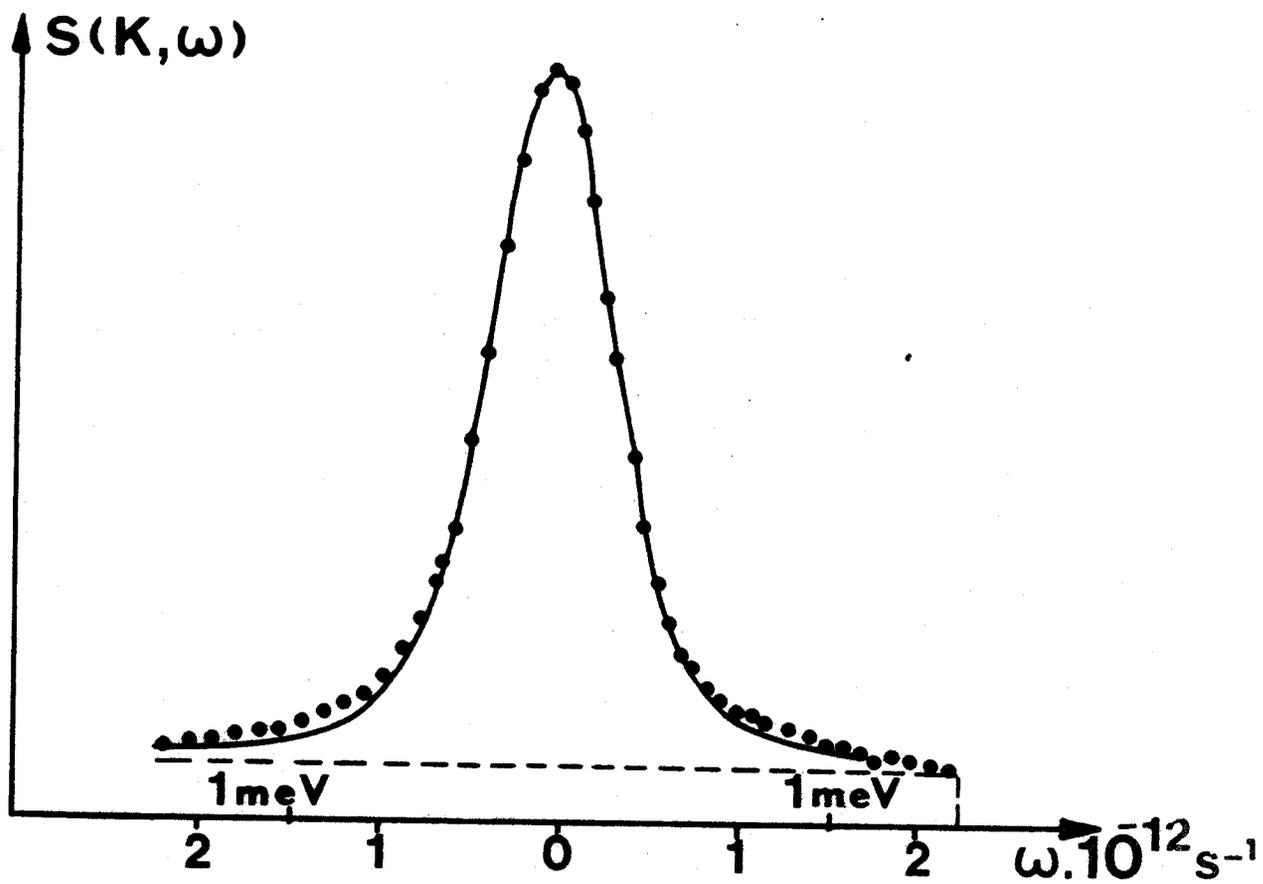
IX - 4 - DISCUSSION

A la précision des mesures effectuées à fréquence fixe, l'accord entre les valeurs calculées et mesurées de l'atténuation (figure 61) est satisfaisant. Par ailleurs, au voisinage de la température de fusion, le temps de relaxation obtenu par extrapolation (figure 63) est égal à $\tau_{(50^\circ C)} = 7.10^{-12} \text{ s}$ et la vitesse hypersonique calculée à 10 GHz est approximativement égale à V_0 ce qui confirme l'absence de dispersion observée à cette température (figure 60).

La cohérence entre ces divers résultats : vitesse des ultrasons, vitesse et atténuation des hypersons d'une part, courbes de dispersion d'autre part, confirment l'hypothèse d'un processus à un seul temps de relaxation dans la gamme de fréquences étudiée.

Il n'est pas surprenant que le rapport τ / τ_D soit de l'ordre de 6 à la température ordinaire: MONTROSE et LITOVITZ () ont en effet montré que le rapport de ces temps de relaxation se rapportant au même mouvement de réorientation pouvait être de cet ordre de grandeur dans les liquides.

L'étude de la diffusion inélastique des neutrons par le succinonitrile réalisée par LEADBETTER (17) conduit à la détermination d'un temps de relaxation qui concorde avec le temps de relaxation τ déduit de la dispersion



- FIGURE 64 -

$x = 0,19$

$$\frac{T_G}{T_T} = 10$$

$$S(k, \omega) = x S^I(k, \omega) + (1-x) S^G(k, \omega)$$

$$(1-x) S^G(k, \omega)$$

$$x S^I(k, \omega)$$

$\omega \cdot 10^{-12}$



- FIGURE 65 -

des ondes acoustiques (figure 63). Reprenant nos hypothèses sur l'existence des deux types de mouvement de réorientation LEADBETTER attribue l'élargissement du pic de diffusion quasi élastique (largeur de la raie de diffusion a sa hauteur $\Delta\omega = \frac{1}{\tau}$) à la réorientation de l'isomère trans en se basant sur le fait que ce mouvement de réorientation s'effectue à fréquence plus élevée que la réaction d'isomérisation. Cependant l'approximation $x = 1$ dans l'expression de la fonction de diffusion

$$S_{(k, \omega)} = x S_{(k, \omega)}^T + (1 - x) S_{(k, \omega)}^G \quad [9-37]$$

(où x est la concentration en isomères trans

$S_{(k, \omega)}^T$ et $S_{(k, \omega)}^G$ les fonctions de diffusion correspondant respectivement à la réorientation des isomères trans et gauches), paraît peu réaliste puisque $x < 0,2$.

D'ailleurs on obtient un accord plus satisfaisant entre la courbe $S_{(k, \omega)}$ expérimentale, et la courbe calculée en prenant $x = 0,19$ et $\frac{\tau_G}{\tau_T} = 10$, les profils de S_T et S_G étant supposés lorentziens (figure 64) plutôt que pour $x = 1$ (figure 65). Etant donné la largeur de la fonction d'appareil et l'imprécision des mesures, il n'est pas possible de tirer S^T et S^G de la fonction de diffusion expérimentale qui devrait alors être précisée.

Il apparaît donc, à la comparaison de ces différents résultats, que l'hypothèse suivant laquelle la réaction d'isomérisation est responsable des phénomènes de dispersion et d'absorption des ondes acoustiques que nous avons observés se trouve justifiée par les deux faits suivants:

- unicité du temps de relaxation τ observé entre 6 MHz et 15 GHz pour la dispersion des ondes acoustiques (ce temps de relaxation doit donc correspondre au mouvement de réorientation le plus lent).

- Le temps de relaxation déduit de la largeur de la fonction de diffusion neutromique expérimentale $S_{(k, \omega)}$ correspond, du fait de la faible concentration en isomères trans, essentiellement au mouvement de réorientation des isomères gauches.

- CONCLUSION -

Nous avons étudié la phase plastique cubique du succinonitrile qui s'étend entre la température de transition (233°K) et la température de fusion (331°K). Dans cette phase plastique la molécule existe sous la forme de deux isomères gauches et d'un isomère trans. La faible symétrie des formes gauches (C_2) et trans (C_2^h) de la molécule de succinonitrile étant incompatible avec la symétrie cubique du cristal plastique, nous avons déterminé, à partir des positions d'équilibre possible des différents isomères, une configuration moléculaire moyenne présentant la symétrie cubique $\frac{2}{m} \bar{3}$ ou $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$.

Les positions d'équilibre des différents isomères, compatibles avec l'existence de la réaction d'isomérisation dans la phase plastique, permettent de rendre compte de la variation d'entropie mesurée à la transition, sans négliger les corrélations.

Pour tester cette configuration moléculaire moyenne, nous avons calculé la polarisation des raies RAMAN de vibrations internes: Nous avons vérifié expérimentalement la polarisation de ces raies sur des échantillons monocristallins.

Malgré le petit nombre de réflexions observables en diffraction des rayons X, nous avons déterminé de façon univoque la configuration moléculaire moyenne compatible avec le groupe d'espace du cristal plastique I_{m3m} , ainsi que son orientation dans le site cristallin. Il apparaît alors que pour décrire ses différentes positions d'équilibre, la molécule effectue deux types de mouvements de réorientation:

- Rotation de $\frac{2\pi}{3}$ d'un groupement $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ autour de la liaison centrale $\text{C}-\text{C}$ de la molécule qui coïncide avec un axe d'ordre trois du cristal.

- Rotation d'ensemble de la molécule sous la forme trans, de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe d'ordre quatre sur lequel sont localisés les deux atomes d'azote. Nous avons obtenu, par l'introduction de coefficients de DEBYE-WALLER anisotropes qui tiennent compte de ces mouvements de réorientation dans le cristal, un accord satisfaisant entre les facteurs de structure calculés et observés et nous avons justifié les variations d'intensité des différentes réflexions en fonction de la température. A 233°K, l'amplitude quadratique moyenne de rotation des groupements $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ autour de la liaison centrale de la molécule est $\theta^2 \approx 0,37 \text{ rd}^2$ et l'amplitude quadratique moyenne de translation de la molécule $u^2 \approx 0,99 \text{ \AA}^2$. Ces valeurs traduisent bien l'importance anharmonicité du cristal et le nombre réduit de réflexions observables.

Nous avons montré que l'encombrement stérique introduit des corrélations d'orientation entre molécules secondes voisines, réduisant ainsi localement le nombre d'orientations moléculaires. Les interactions dipolaires

sont elles aussi à l'origine de corrélations d'orientation: cependant la complexité du problème dû au nombre élevé d'orientations dipolaires possibles en chaque site ne nous a pas permis de préciser ce type de corrélations.

L'application de la théorie des sauts simples d'HOFMAN aux deux processus de réorientations moléculaires que nous avons supposés, conduit à un seul temps de relaxation caractéristique de la réaction d'isomérisation. Les résultats expérimentaux obtenus en relaxation diélectrique mettent effectivement en évidence un phénomène de relaxation à temps unique ($\tau_D = 12,3 \cdot 10^{-11}$ s à 273°K) et d'énergie d'activation égale à 0,21 eV.

Comme pour la relaxation diélectrique, seul le processus de réorientation correspondant à la réaction d'isomérisation est actif en diffusion RAYLEIGH. Les résultats expérimentaux obtenus par M. ADAM, L. BOYER et R. VACHER concordent parfaitement avec ceux de la relaxation diélectrique et conduisent au même temps de relaxation.

Nous avons montré que, comme pour les liquides, la dispersion et l'absorption des ondes acoustiques dans la phase plastique pouvait s'interpréter par l'existence des réorientations moléculaires et nous avons expliqué la vitesse de propagation, l'atténuation et les constantes élastiques en fonction de la fréquence. Les mesures expérimentales effectuées à 6 MHz nous ont permis d'obtenir les constantes élastiques à l'équilibre. Ces mesures ont été complétées par celles réalisées par diffusion BRILLOUIN, dans la gamme 1 - 14 GHz. Ces résultats mettent en évidence un phénomène de relaxation que nous avons attribué à la réaction d'isomérisation, et des propriétés élastiques du cristal plastique particulières, parfois très voisines de celles des liquides. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une détermination de constantes élastiques est réalisée sur un monocristal plastique et qu'un phénomène de dispersion et d'absorption des ondes acoustiques est mis en évidence dans une phase plastique.

Toutes ces études expérimentales n'ont été possibles que par la fabrication de monocristaux de bonne qualité que nous avons réalisés au laboratoire, et grâce à notre technique d'usinage des échantillons monocristallins extrêmement délicats à manipuler.

L'étude des mouvements de réorientation moléculaire dans la phase plastique du succinonitrile, dont la complexité a pour origine la faible symétrie de la molécule et l'existence d'une rotation intramoléculaire, imposait nécessairement la connaissance préalable des positions d'équilibre des différents isomères dans la maille cristalline: c'est la démarche que nous avons effectuée dans le présent travail. Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence directement le mouvement de réorientation d'ensemble de la molécule, mais ce mouvement de réorientation étant accessible en diffusion neutronique, une étude précise et détaillée du pic de diffusion quasi-élastique permettrait peut-être de résoudre ce problème. Etant donné l'importance du rôle joué par les corrélations d'orientation dans la diffusion des rayons X, cette technique devrait fournir un instrument d'étude de choix pour déterminer ces

corrélations, pourvu que leur complexité reste raisonnable. Comptant sur l'expérience acquise dans l'étude de la phase plastique, c'est sous cet angle que nous pensons continuer notre travail sur des cristaux plastiques constitués de molécules de plus haute symétrie que le succinonitrile.

ANNEXE - I - : SPECTRE RAMAN DU SUCCINONITRILE

I - 1 - INTRODUCTION

La détermination du taux des différents isomères dans la phase plastique en fonction de la température nécessite de connaître les raies caractéristiques soit de l'isomère trans, soit de l'isomère gauche. De même la vérification expérimentale des facteurs de polarisation calculés nécessite la connaissance du type des différentes raies. Ces impératifs nous ont donc amenés à reprendre les attributions de ce spectre proposé antérieurement (25), (26), en utilisant les renseignements supplémentaires fournis par :

- L'étude de la polarisation des raies de la phase liquide et d'échantillons monocristallins orientés de la phase plastique.
- L'évolution du spectre dans les phases liquide, plastique et monoclinique en fonction de la température.

Les vibrations actives en Raman se montent à 24 (13 A et 11 B) pour les isomères gauches présents dans les trois phases et à 12 (8 Ag + 4 Bg) pour l'isomère trans présent uniquement dans les phases liquide et plastique.

I - 2 - ETUDE EXPERIMENTALE ET ATTRIBUTION

1) LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL utilisé est celui déjà décrit au paragraphe IV - 3 - 1 .

— Pour l'étude de la phase liquide les échantillons utilisés sont contenus dans des cylindres de verre de 4 mm de diamètre intérieur.

— Pour la phase plastique les échantillons se présentent sous la forme de bâtonnets à section carrée dont les faces latérales sont parallèles à des plans (110) .

- Le franchissement de la transition solide - solide ne permet l'étude de la phase basse température que sur des échantillons polycristallins.

2) POLARISATION DES RAIES :

Nous avons caractérisé la polarisation des raies dans la phase liquide en mesurant le facteur de dépolarisation ρ égal au rapport des intensités totales diffusées lorsque le faisceau incident est polarisé respectivement perpendiculairement et parallèlement à la direction du diffusé : $\rho = 0,86$ pour les raies de type B ou Bg et $\rho < 6/7$ pour les raies de type A et Ag. Dans la phase plastique, les positions d'équilibre des molécules sont telles que le rapport des intensités $I_{Y'(X'Y')} X'$ et $I_{Y'(Z'Z')} X'$ (où OX', OY', OZ' forment un trièdre trirectangle et sont respectivement parallèles à $\langle 110 \rangle, \langle \bar{1}10 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$) vaut 0,75 pour les raies B ou Bg (cf. Annexe III) .

3) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ATTRIBUTION

a) Les raies observées dans le domaine $150 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ pour les différentes phases ainsi que leur polarisation sont reportées tableau I .

A partir des nouvelles données expérimentales (polarisation, mise en évidence de raies non observées lors des études précédentes et évolution des intensités des raies en fonction de la température) nous avons pu compléter l'attribution du spectre Raman de vibrations internes en utilisant les résultats de deux calculs antérieurs (26), (27).

En particulier, l'évolution de l'intensité en fonction de la température, due à la variation du taux des différents isomères ainsi que la polarisation observée dans le liquide et le monocristal nous permettent d'attribuer sans ambiguïté :

- à la raie 389 cm^{-1} un mode B de déformation δ (CCN) ;
- à la raie $358,5 \text{ cm}^{-1}$ un mode B et un mode Bg de déformation δ (CCN).

La raie à 238 cm^{-1} subsistant en phase monoclinique ne peut être attribuée au seul mode Ag. Nous proposons d'attribuer cette raie à un mode A et un mode Ag δ (CCN) correspondant à

TABLEAU I

Phase B. T.	Phase plastique (293 K)	Phase liquide (333 K)			Attribution en phases liquide et plastique					
		ν_{obs}	ν_{obs} (°)	ν_{obs}	ρ	I			ν_{calc}	
							(°)	(°)		
194	186		186	0,75	m	* A δ (CCN)	358	383		
241	238		238	0,75	F	* Ag δ (CCN)	222	196		
						A δ (CCN)	241	249		
362	358,5	B Bg	358,5	0,82	F	B δ (CCN)	356	361		
			Bg δ (CCN)	355	358					
395	389	B	389	0,82	F	* B δ (CCN)	260	255		
487	480,5		480,5	0,29	F	A δ (CCC)	461	467		
-	513,5		513,5	0,10	F	Ag δ (CCC)	480	480		
605,5	605	B	605	0,8	f	B δ (CCC)	594	585		
814	813		813	0,0	F	* A ν (CCN)	833	822		
823**						B r (CH ₂)	802	802		
-	953		953	0,0	F	Ag ν (CCN)	975	957		
964	963**	B	963**	~ 0,7	f	B ν (CCN)	971	987		
1065	1003		1003	0,22	m	* A r (CH ₂)	980	1012		
-	1013**		1013**		f	* Ag ν (CC)	1073	1036		
						Bg r (CH ₂)	986	1030		
1032	1030		1030	0,5	F	* A ν (CC)	1072	1052		
1209	1200,5	B	1200,5		tf	* B l (CH ₂)	1178	1189		
1229,5	1235,5		1235,5	0,27	m	* A l (CH ₂)	1168	1218		
-	1286**		1286**		tf	* Bg l (CH ₂)	1166	1288		
1320	1323**		1323**		f	A ω (CH ₂)	1287	1332		
1334	1335		1335	0,6	m	B ω (CH ₂)	1365	1350		
-	1360		1360		f	Ag ω (CH ₂)	1312	1374		
1425	1428		1428	0,7	F	Ag δ (CH ₂)	1424	1429		
1434						A δ (CH ₂)	1421	1436		
						B δ (CH ₂)	1424	1439		
2257	2256		2256	0,0	tF	Ag ν (CN)	2277	2257		
2278**						A ν (CN)	2275	2257		
						B ν (CN)	2275	2257		
2958	2953,5		2953,5	0,1	F	Ag ν (CH ₂)	2903	2937		
						A ν (CH ₂)	2922	2935		
						B ν (CH ₂)	2922	2934		
2997	2989,5		2989,5	0,7	m	A ν_n (CH ₂)	2958	2979		
						B ν_n (CH ₂)	2958	2975		
						Bg ν_n (CH ₂)	2944	2981		

Intensités : tf, très faible; f, faible; m, moyenne; F, forte; tF, très forte.

* Attribution différente de celle des études antérieures.

** Raies non observées dans les études antérieures

une déformation perpendiculaire au plan C - C - C et la raie 183 cm⁻¹ à un mode A δ (CCN) de déformation dans ce plan. Ces attributions remettent en cause les valeurs des constantes de force utilisées pour le calcul des vibrations de déformation du groupement C - C ≡ N. Pour les autres vibrations, notre attribution est en excellent accord avec le calcul utilisant un champ de force de valence.

b) Spectre de basses fréquences

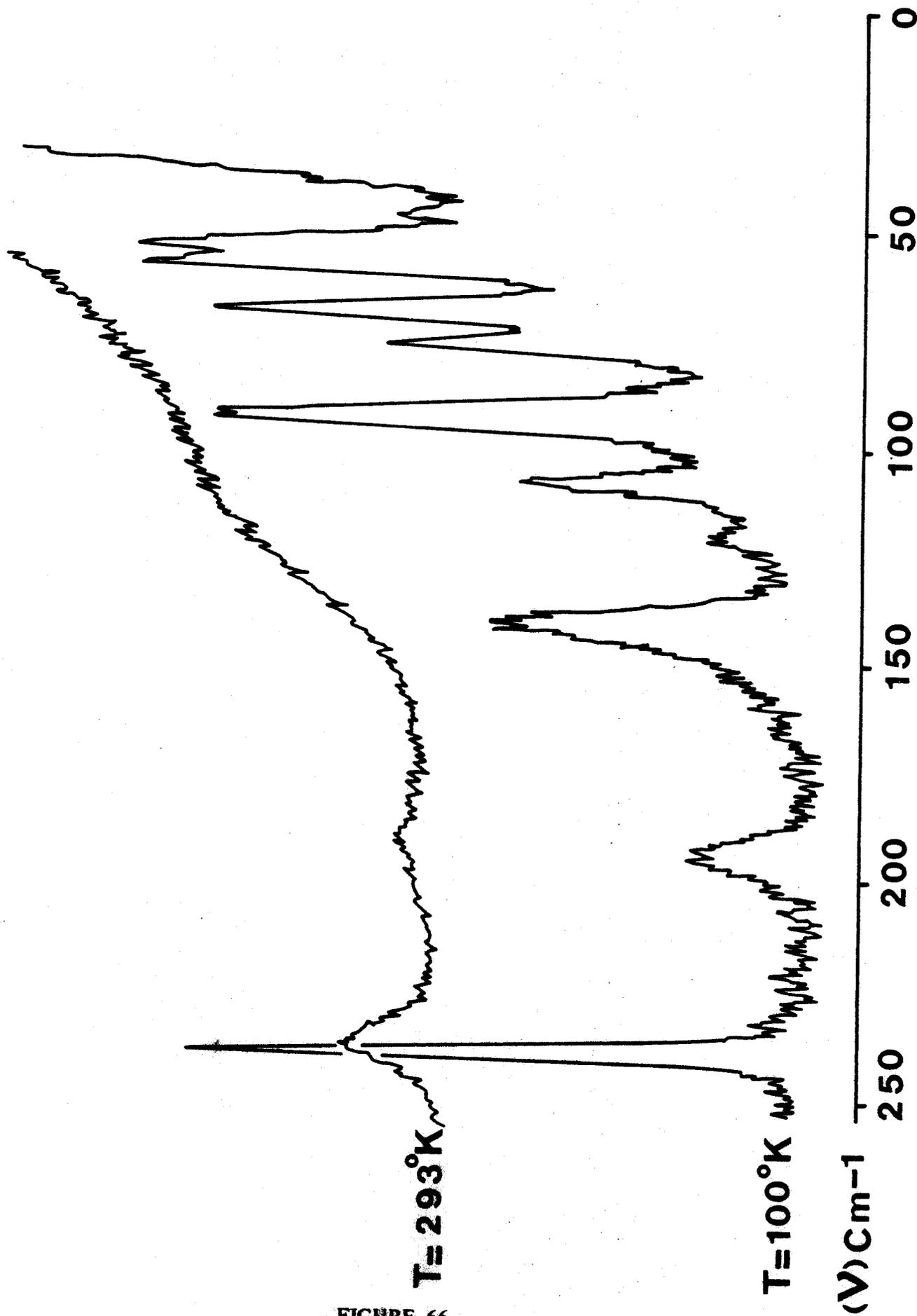
- Les spectres de la phase plastique et de la phase liquide du succinonitrile dans le domaine 30 - 150 cm⁻¹ mettent en évidence l'existence d'une aile dépolarisée de la raie Rayleigh dues aux réorientations (figure - 66-). Elle englobe la vibration interne de torsion des groupements C - C ≡ N qui doit apparaître dans ce domaine de fréquences.

- Nous avons reporté (tableau II) les fréquences des raies Raman observées entre 30 et 150 cm⁻¹ à différentes températures sur des échantillons polycristallins de la phase monoclinique où le groupe d'espace est P₂₁⁵/_g avec quatre molécules par maille (21). A partir de ces données la théorie des groupes prévoit 12 modes externes actifs en Raman (3 Ag + 3 Bg de libration et 3 Ag + 3 Bg de translation).

- En tenant compte du mode interne de torsion, on doit donc s'attendre à treize raies de basses fréquences. Seules dix sont observées et leur attribution semble difficile, car nous n'avons pas pu obtenir un monocristal de la phase monoclinique qui nous aurait permis d'étudier leur polarisation. Dans l'étude du spectre infra-rouge du succinonitrile (80), la raie à 138 cm⁻¹ a été attribuée à la vibration interne de torsion. Si on considère l'évolution des raies Raman en fonction de la température, on peut supposer que cette vibration correspond plutôt à la raie 92 cm⁻¹, dont le très faible glissement de fréquence en fonction de la température est souvent caractéristique d'une vibration interne.

TABLEAU II

T(K)	ν(cm ⁻¹)									
223.....	52		60		90					128
173.....	52		64	69,5	91,5	101				131
100.....	46	52,5	56	67	75	92	106	118	139	146



- FIGURE 66 -

ANNEXE - II -

DÉTERMINATION DU TAUX D'ISOMÈRES TRANS ET GAUCHES
DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

I - INTRODUCTION

Le taux des différents isomères présents dans la phase plastique du succinonitrile était jusqu'alors calculé à partir de la différence d'énergie entre les isomères trans et gauche ($\Delta W = 350$ cal / mole.) déduite de mesures infra-rouges sur le succinonitrile liquide (25).

Pour expliquer la décroissance rapide du taux d'isomères trans observée expérimentalement au voisinage de la transition, nous avons entrepris de déterminer la différence d'énergie ΔW des deux isomères dans la phase plastique en fonction de la température.

II - CALCUL DU RAPPORT DES INTENSITÉS DE DEUX RAIES RAMAN CARACTÉRISTIQUES DES ISOMÈRES TRANS ET GAUCHE EN FONCTION DE ΔW

a) L'intensité d'une raie Raman de vibration interne, de fréquence ν , caractéristique d'un type d'isomère de la molécule de succinonitrile, est proportionnelle au nombre N d'isomères de ce type présents dans la phase plastique. Cette intensité s'écrit (81) :

$$I = K \left(\frac{\nu_0 - \nu}{\nu} \right)^4 N (1 - \exp(-h\nu/kT))^{-1} \left| \sum_{\alpha\gamma} n_{\alpha} \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j} E_{\gamma} \right|^2 \quad [1]$$

Si I_t et I_g sont les intensités, à la température T , de deux raies Raman de fréquence ν_g et ν_t des isomères gauches et trans, le rapport $\rho_T = \left(\frac{I_g}{I_t} \right)_T$ s'exprime par :

$$\rho_T = K' \frac{N_g}{N_t} \frac{1 - \exp(-h\nu_t / kT)}{1 - \exp(-h\nu_g / kT)} \quad [2]$$

K' étant indépendant de la température.

L'isomère gauche étant le plus stable, le rapport $\frac{N_g}{N_t}$ du nombre d'isomères gauches et trans présents dans la phase plastique vaut :

$$\frac{N_g}{N_t} = 2 \frac{f_g}{f_t} \exp(\Delta W / kT) \quad [3] \quad \text{où}$$

- f_g et f_t sont les fonctions de partition des isomères gauches et trans correspondant à la vibration de torsion des groupements $-C \equiv N$ qui commande la réaction d'isomérisation.

- le facteur 2 s'introduit du fait de l'existence des deux isomères gauches g et g'.

Le rapport des fonctions de partition vaut :

$$\frac{f_g}{f_t} = \exp[-h(\nu'_g - \nu'_t) / 2kT] \frac{1 - \exp(-h\nu'_t / kT)}{1 - \exp(-h\nu'_g / kT)} \quad [4]$$

où ν'_g et ν'_t sont les fréquences des vibrations de torsion des isomères gauches et trans.

En reportant (4) dans (2) on obtient :

$$\rho = 2 K' \exp[-h(\nu'_g - \nu'_t) / 2kT] \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu'_t / kT)}{1 - \exp(-h\nu'_g / kT)} \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu_t / kT)}{1 - \exp(-h\nu_g / kT)} \cdot \exp(\Delta W / kT) \quad [5]$$

b) Les dégénérescences accidentelles entre les raies des deux isomères de la molécule de succinonitrile sont naturellement nombreuses. Les deux raies suffisamment intenses, résolues et caractéristiques des deux isomères se prêtant le mieux à la détermination de ΔW sont les raies $\nu_t = 513,5 \text{ cm}^{-1}$ ($A_g, \delta(\text{CCC})$) et $\nu_g = 480,5 \text{ cm}^{-1}$ ($A, \delta(\text{CCC})$). Par ailleurs, nous avons attribué la vibration de torsion de l'isomère gauche à la raie $\nu'_g = 92 \text{ cm}^{-1}$ du spectre de la phase basse température. La vibration de torsion de l'isomère trans n'étant pas active en Raman,

nous avons déduit ν'_t de la valeur mesurée de ν'_g et de l'écart $\nu'_t - \nu'_g = 5 \text{ cm}^{-1}$ calculé (27).

Le facteur :

$$\exp \left[-h (\nu'_g - \nu'_t) / 2kT \right] \cdot \frac{1 - \exp (-h \nu'_t / kT)}{1 - \exp (-h \nu'_g / kT)} \cdot \frac{1 - \exp (-h \nu_t / kT)}{1 - \exp (-h \nu_g / kT)}$$

vaut : 1,07 à $T = 300^\circ\text{K}$ et 1,10 à $T = 233^\circ\text{K}$. Ce facteur est donc pratiquement indépendant de la température dans l'intervalle de mesure considéré, mais étant donné l'incertitude sur la valeur de $\nu'_t - \nu'_g$, sa valeur peut être suspectée d'une erreur difficilement estimable. Nous pouvons cependant écrire ρ sous la forme $\rho = A \cdot \exp (\Delta W / kT)$ ou A est indépendant de la température et :

$$\text{Log } \rho = \text{Log } A + \Delta W / kT \quad [6]$$

III - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

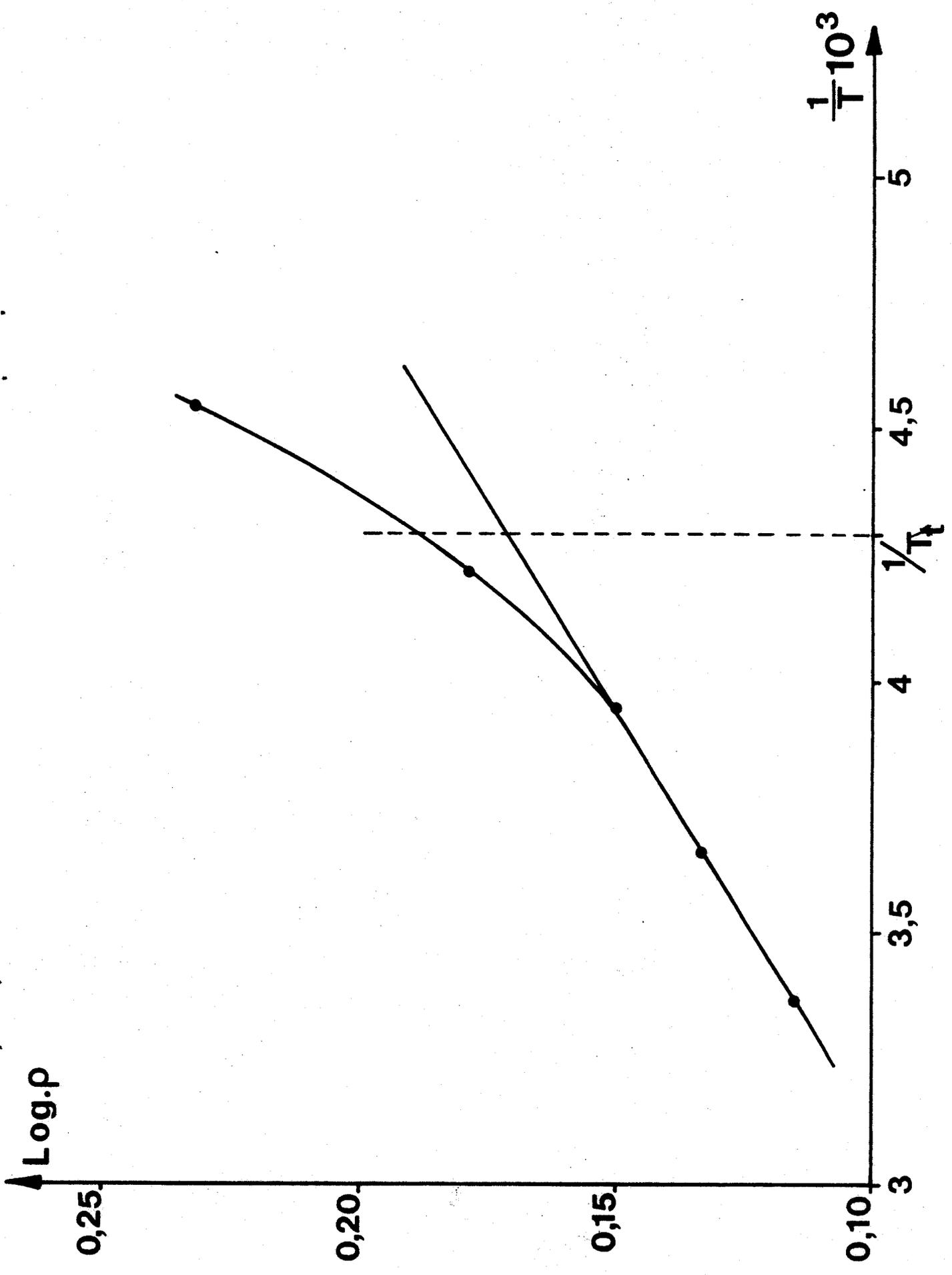
III - 1) DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

L'étude de la variation en fonction de la température de l'intensité de la composante $I_{//}$ des raies Raman de l'isomère trans à $513,5 \text{ cm}^{-1}$ et de l'isomère gauche à $480,5 \text{ cm}^{-1}$ a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental déjà décrit au paragraphe V - 3 - 1.

L'échantillon monocristallin utilisé, dont les faces latérales sont taillées parallèlement à des plans (100) est refroidi à l'aide d'une chambre basse température à flux gazeux.

III - 2) RÉSULTATS

Les variations de $\text{Log } \rho$ en fonction de $1/T$ sont reportées figure 67. La courbe présente :



- FIGURE 67 -

- une partie linéaire où ΔW est indépendant de la température,

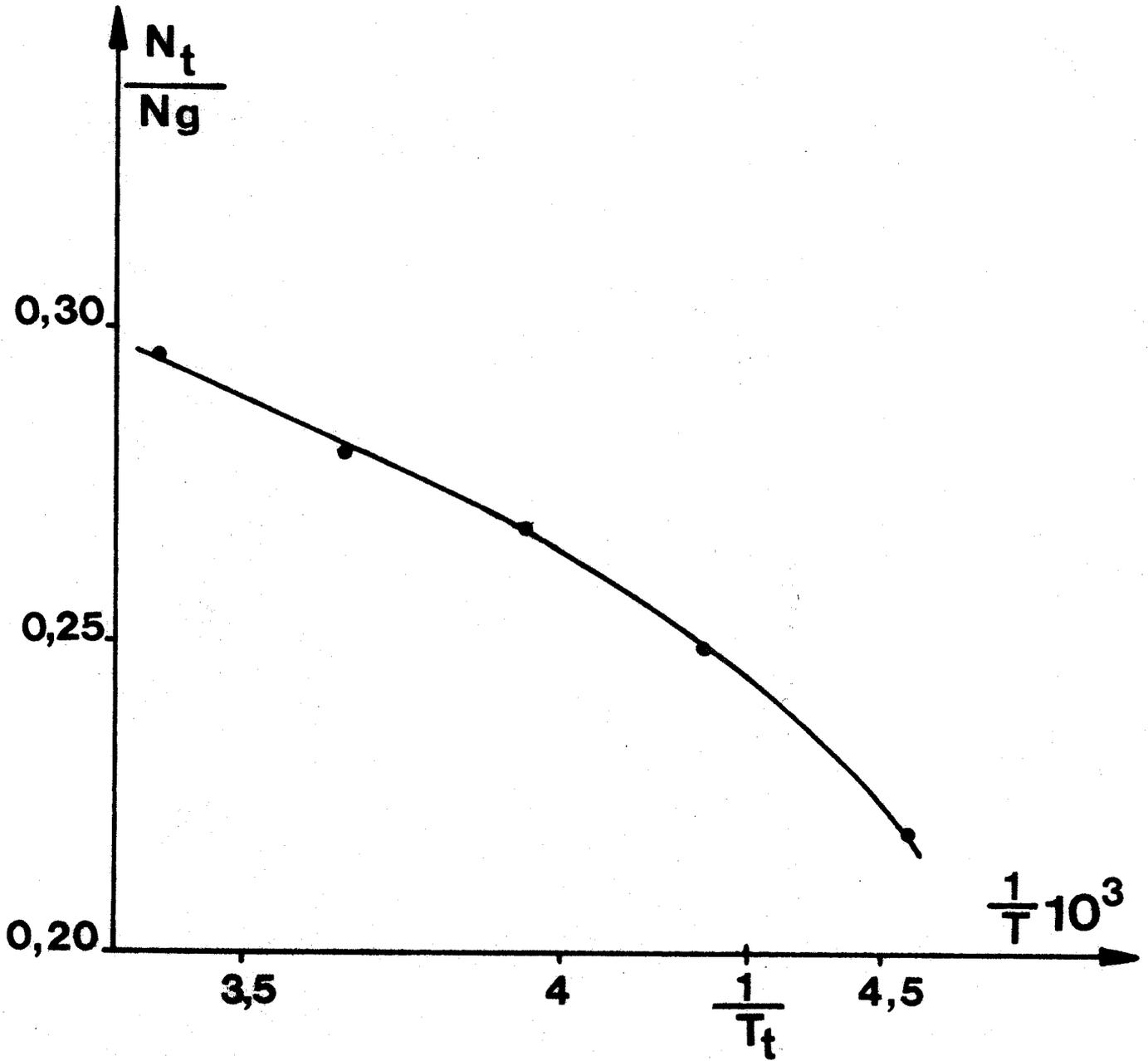
- une partie non linéaire vers les basses températures au voisinage de la transition où ΔW croît quand la température décroît.

La pente de la partie linéaire permet d'obtenir ΔW pour les températures correspondantes. On en déduit A ce qui permet de déterminer ΔW dans la partie non linéaire.

Les valeurs de ΔW et du rapport $\frac{N_t}{N_g}$ sont reportées tableau I en fonction de la température. Au voisinage de la transition ΔW augmente et la diminution du rapport $\frac{N_t}{N_g}$ s'accélère comme le montre la figure -68-. A la transition la disparition quasi instantanée des raies Raman de l'isomère trans, observée en balayage rapide, montre que ce rapport s'annule de façon discontinue.

TABLEAU - I -

T	ρ	$\Delta E(K. cal/mol)$	N_t/N_g	X_g	X_t
297°K	1,302	0,284	0,29 ₅	0,77	0,23
273°K	1,360	0,284	0,28	0,78	0,22
253°K	1,412	0,284	0,27	0,79	0,21
237°K	1,510	0,290	0,25	0,80	0,20
220°K	1,709	0,323	0,22	0,82	0,18



- FIGURE 68 -

ANNEXE - III -

CALCUL DES FACTEURS DE POLARISATION DES RAIES RAMAN
DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE

I - RAPPELS GÉNÉRAUX

L'intensité d'une raie Stokes correspondant à la coordonnée normale q_j a pour expression (1) :

$$I = K \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1} \left| \sum_{\alpha\gamma} n_\alpha \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j} E_\gamma \right|^2 \quad [1]$$

où : ν_0 est la fréquence de l'excitatrice

ν est la fréquence de transition

$\nu_0 - \nu$ est la fréquence Raman

$\left| \sum_{\alpha\gamma} n_\alpha \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j} E_\gamma \right|^2$ est le facteur de polarisation avec :

E_γ composantes du champ électrique de l'onde plane excitatrice polarisée rectilignement,

n_α composantes du vecteur unitaire définissant la polarisation rectiligne du diffusé

$\frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j}$ composantes du tenseur de polarisabilité dérivé de la molécule,

$E_\gamma \cdot n_\alpha \cdot \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j}$ sont rapportés aux axes moléculaires.

(On montre en effet que, dans la décomposition du moment dipolaire de la molécule

$\vec{M} = \vec{P} \cdot \vec{E}$ où \vec{P} est le tenseur de polarisabilité ,

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \sum_j \frac{\partial \vec{M}}{\partial q_j} \cdot q_j + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \frac{\partial^2 \vec{M}}{\partial q_j \partial q_{j'}} \cdot q_j \cdot q_{j'} + \dots \quad [2]$$

c'est le terme $\sum_j \frac{\partial \vec{M}}{\partial q_j} \cdot q_j$ qui est responsable de la diffusion Raman du 1^o ordre).

Le facteur de polarisation $|\sum_{\alpha\gamma} n_{\alpha} \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j} E_{\gamma}|^2 = |\vec{n} \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial q_j}|^2$ est pratiquement

indépendant de la température. C'est ce terme que nous allons calculer pour les différentes positions d'équilibre de chaque isomère et des orientations particulières du cristal par rapport aux faisceaux incident et diffusé. Nous en déduirons une valeur moyenne du facteur de polarisation en supposant que :

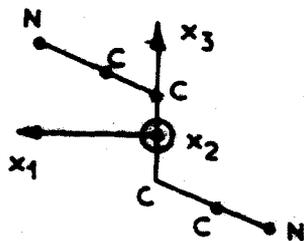
- chaque molécule se comporte comme un centre diffuseur indépendant
- pour chaque isomère, les positions d'équilibre dans le site cristallin sont équiprobables.

II - CALCUL DU FACTEUR DE POLARISATION

II - 1) DÉFINITION DES AXES MOLÉCULAIRES

Les composantes du tenseur Raman $\frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j}$ sont données dans les tables (49) pour des axes moléculaires orthogonaux définis comme suit :

- Pour l'isomère trans de symétrie C_2^h , l'axe ox_2 doit coïncider avec l'axe d'ordre deux de la molécule, ox_1 et ox_3 sont dans le plan de symétrie. Nous avons pris ox_3 suivant la liaison centrale C - C de la molécule (figure - 69-). Dans ces conditions l'axe moléculaire ox_3 coïncide



x_2 vers l'avant de la figure

- Figure 69 -

avec l'axe d'ordre trois du cristal aligné suivant la liaison centrale C - C de la molécule.

Rapportés à ces axes moléculaires les éléments du tenseur Raman sont :

$$\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \quad \text{pour les raies de type } A_g .$$

$$\begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad \text{pour les raies de type } B_g .$$

- Pour l'isomère gauche de symétrie C_2 , l'axe ox_2 doit coïncider avec l'axe d'ordre deux de la molécule. Nous avons pris également ox_3 suivant la liaison centrale C - C de la molécule. Rapportés à ces axes moléculaires, les tenseurs Raman des raies A et B de l'isomère gauche sont du même type que ceux des raies A_g et B_g de l'isomère trans.

- Il résulte de la définition des axes moléculaires et des positions d'équilibre des différents isomères que nous avons introduites au paragraphe IV-4 qu'aux 12 positions d'équilibre de chaque type d'isomère correspondent les mêmes 12 systèmes d'axes moléculaires. On peut en effet vérifier figure - 70- qu'un système d'axe moléculaire correspond à la fois à un isomère trans t, un isomère g_1 et un isomère g_2 .

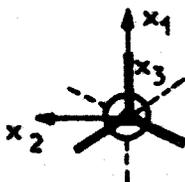


Figure - 70 -

II - 2) CALCUL DES COSINUS DIRECTEURS DES AXES CRISTALLOGRAPHIQUES PAR RAPPORT AUX AXES MOLÉCULAIRES

Les directions particulières de propagation et de polarisation de l'onde incidente et diffusée que nous avons choisies s'expriment facilement en fonction des axes cristallographiques

$\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ nous allons calculer les cosinus directeurs de ces derniers par rapport aux axes moléculaires ox_1 , ox_2 , ox_3 .

a) Cas d'une molécule dont la liaison centrale C - C est alignée suivant l'axe cristallographique $\langle 111 \rangle$:

soit une molécule d'axes moléculaires ox_1 , ox_2 , ox_3 : ox_3 étant aligné suivant l'axe cristallographique $\langle 111 \rangle$, une position d'équilibre de la molécule est définie par l'angle θ que fait la projection de l'axe $\langle 100 \rangle$ sur le plan ox_1, ox_2 avec ox_1 (figure 71a).

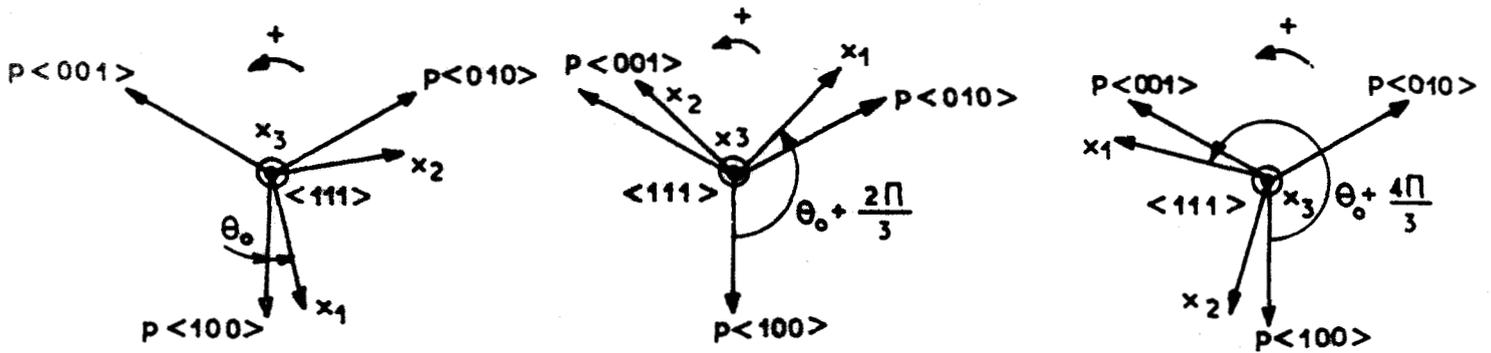


Figure - 71 a -

Figure - 71 b -

Figure - 71 c -

Pour $\theta = \theta_0$ les cosinus directeurs des axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ par rapport aux axes moléculaires sont :

$$\langle 100 \rangle \begin{cases} A = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cos \theta_0 \\ B = \frac{-\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \sin \theta_0 \\ C = \frac{1}{\sqrt{3}} \end{cases}$$

$$\langle 010 \rangle \begin{cases} A'' = -\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{2}} \\ B'' = \frac{\cos \theta_0}{\sqrt{2}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{6}} \\ C'' = \frac{1}{\sqrt{3}} \end{cases}$$

$$\langle 001 \rangle \begin{cases} A' = -\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} - \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{2}} \\ B' = -\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{2}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{6}} \\ C' = \frac{\sqrt{3}}{3} \end{cases}$$

On en déduit immédiatement les cosinus directeurs correspondant aux deux autres positions d'équilibre de la molécule autour de $\langle 111 \rangle$ définies par les angles $\theta = \theta_0 + 2\pi/3$ figure 71 b et $\theta = \theta_0 + 4\pi/3$ figure 71 c . Pour les trois systèmes d'axes moléculaires correspondant aux trois positions d'équilibre de la molécule autour de l'axe $\langle 111 \rangle$ les cosinus directeurs prennent les valeurs reportées tableau I .

α_3 orienté suivant	θ	Cosinus directeurs de		
		$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
$\langle 111 \rangle$	θ_0	A B C	A'' B'' C''	A' B' C'
	$\theta_0 + 2\pi/3$	A' B' C'	A B C	A'' B'' C''
	$\theta_0 + 4\pi/3$	A'' B'' C''	A' B' C'	A B C
$\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$	$-\theta_0$	A -B C	-A'' B'' -C''	A' -B' C'
	$-\theta_0 + 2\pi/3$	A'' -B'' C''	-A' B' -C'	A -B C
	$-\theta_0 + 4\pi/3$	A' -B' C'	-A B -C	A'' -B'' C''
$\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$	θ_0	A B C	-A'' -B'' -C''	-A' -B' -C'
	$\theta_0 + 2\pi/3$	A' B' C'	-A -B -C	-A'' -B'' -C''
	$\theta_0 + 4\pi/3$	A'' B'' C''	-A' -B' -C'	-A -B -C
$\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$	$-\theta_0$	A -B C	A'' -B'' C''	-A' B' -C'
	$-\theta_0 + 2\pi/3$	A'' -B'' C''	A' -B' C'	-A B -C
	$-\theta_0 + 4\pi/3$	A' -B' C'	A -B C	-A'' B'' -C''

TABLEAU I

b) Pour décrire les douze positions d'équilibre de la molécule il suffit alors d'appliquer la symétrie $2/m$ autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ par exemple. On en déduit de la même façon que précédemment les cosinus directeurs des axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ par rapport aux neuf autres systèmes d'axes moléculaires. Nous avons représenté figures (72a, 72b, 72c), les axes moléculaires correspondant aux positions d'équilibre $\theta = \theta_0$ respectivement autour des axes $1\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ et $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$. Les cosinus directeurs sont reportés tableau II.

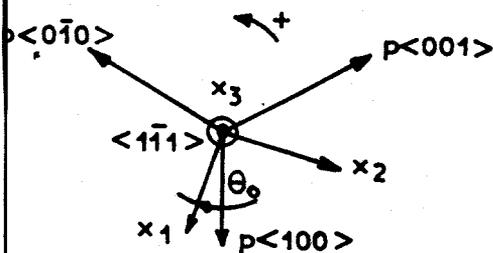


Figure - 72a -

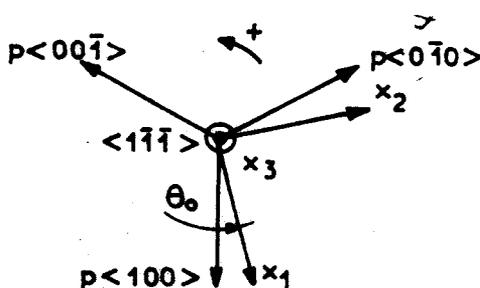


Figure - 72b -

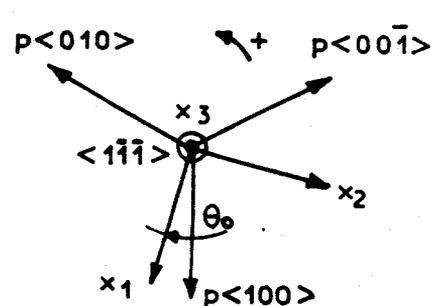


Figure - 72c -

II - 3) CALCUL DU FACTEUR DE POLARISATION POUR LES DOUZE POSITIONS D'ÉQUILIBRE DE L'ISOMERE TRANS

a) Cas d'une raie de type Ag : Le calcul est effectué dans les conditions expérimentales suivantes (figure - 73 -) :

- onde incidente se propageant suivant $\langle 010 \rangle$, le champ électrique E étant polarisé suivant $\langle 100 \rangle$
- onde diffusée se propageant suivant $\langle 100 \rangle$, composante polarisée de E suivant $\langle 001 \rangle$.

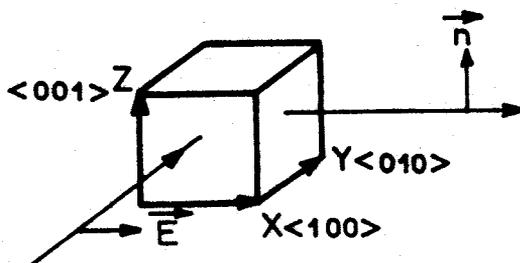


Figure - 73 -

Ces conditions expérimentales se notent, suivant la convention de PORTO (82),
 Y (XZ) X, les axes X, Y, Z étant orientés respectivement suivant $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$.

Les différentes étapes du calcul du facteur de polarisation pour les douze positions d'équilibre de l'isomère trans et pour une raie de type Ag sont reportées Tableau II.

α_3 suivant	θ	$E_\gamma/ E $	$\frac{\partial M_\alpha}{\partial q_j} = \sum \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j} E_\gamma$	n_α	$ \sum_{\alpha\gamma} n_\alpha \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial q_j} E_\gamma ^2$
$\langle 111 \rangle$	θ_0	A, B, C	aA + dC, bB, dA + cC	A', B', C'	$[aA'A' + bBB' + cCC' + d(A'C' + C'A')]^2 E^2$
	$\theta_0 + 2\pi/3$	A', B', C'	aA' + dC', bB', dA' + cC'	A'', B'', C''	$[aA'A'' + bB'B'' + cC'C'' + d(A'C'' + C'A'')]^2 E^2$
	$\theta_0 + 4\pi/3$	A'', B'', C''	aA'' + dC'', bB'', dA'' + cC''	A, B, C	$[aA''A + bB''B + cC''C + d(A''C + C''A)]^2 E^2$
$\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$	$-\theta_0$	A, -B, C	aA + dC, -bB, dA + cC	A', -B', C'	$[aA'A' + bBB' + cCC' + d(A'C' + C'A')]^2 E^2$
	$-\theta_0 + 2\pi/3$	A'', -B'', C''	aA'' + dC'', -bB'', dA'' + cC''	A, B, C	$[aA'A'' + bB'B'' + cC'C'' + d(A'C'' + C'A'')]^2 E^2$
	$-\theta_0 + 4\pi/3$	A', -B', C'	aA' + dC', -bB', dA' + cC'	A'', B'', C''	$[aA'A' + bB'B'' + cC'C'' + d(A'C'' + C'A'')]^2 E^2$
$\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$	θ_0	A, -B, C	aA + dC, bB, dA + cC	-A', -B', C'	$[aA'A' + bBB' + cCC' + d(A'C' + C'A')]^2 E^2$
	$\theta_0 + 2\pi/3$	A', -B', C'	aA' + dC', bB', dA' + cC'	-A'', -B'', C''	$[aA'A'' + bB'B'' + cC'C'' + d(A'C'' + C'A'')]^2 E^2$
	$\theta_0 + 4\pi/3$	A'', -B'', C''	aA'' + dC'', bB'', dA'' + cC''	-A, -B, -C	$[aA''A + bB''B + cC''C + d(A''C + C''A)]^2 E^2$
$\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$	$-\theta_0$	A, -B, C	aA + dC, -bB, dA + cC	A', -B', C'	$[aA'A' + bBB' + cCC' + d(A'C' + C'A')]^2 E^2$
	$-\theta_0 + 2\pi/3$	A'', -B'', C''	aA'' + dC'', -bB'', dA'' + cC''	-A, B, C	$[aA'A'' + bB'B'' + cC'C'' + d(A'C'' + C'A'')]^2 E^2$
	$-\theta_0 + 4\pi/3$	A', -B', C'	aA' + dC', -bB', dA' + cC'	-A'', B'', C''	$[aA'A' + bB'B'' + cC'C'' + d(A'C'' + C'A'')]^2 E^2$

TABLEAU II

avec :

$$F_{A_g} = 1/3 [(A^2a + B^2b + C^2c + 2ACd)^2 + (A'^2a + B'^2b + C'^2c + 2A'C'd)^2 + (A''^2a + B''^2b + C''^2c + 2A''C''d)^2] E^2 .$$

$$F'_{A_g} = 1/3 [\{ AA'a + BB'b + CC'c + (AC' + CA')d \}^2 + \{ AA''a + BB''b + CC''c + (AC'' + CA'')d \}^2 + \{ A'Aa + B'B''b + C'C''c + (A'C'' + C'A'')d \}^2] E^2 .$$

$$F''_{A_g} = 1/12 [\{ (A^2a + B^2b + C^2c + 2ACd) - (A'^2a + B'^2b + C'^2c + 2A'C'd) \}^2 + \{ (A'^2a + B'^2b + C'^2c + 2A'C'd) - (A''^2a + B''^2b + C''^2c + 2A''C''d) \}^2 + \{ (A''^2a + B''^2b + C''^2c + 2A''C''d) - (A^2a + B^2b + C^2c + 2ACd) \}^2] E^2 .$$

$$F_{B_g} = 1/3 [(2ABe + 2BCf)^2 + (2A'B'e + 2B'C'f)^2 + (2A''B''e + 2B''C''f)^2] E^2 .$$

$$F'_{B_g} = 1/3 [\{ (AB' + BA'')e + (BC' + CB'')f \}^2 + \{ (AB'' + BA'')e + (BC'' + CB'')f \}^2 + \{ (A'B'' + B'A'')e + (B'C'' + C'B'')f \}^2] E^2 .$$

$$F''_{B_g} = 1/12 [\{ (2ABe + 2BCf) - (2A'B'e + 2B'C'f) \}^2 + \{ (2A'B'e + 2B'C'f) - (2A''B''e + 2B''C''f) \}^2 + \{ (2A''B''e + 2B''C''f) - (2ABe + 2BCf) \}^2] E^2 .$$

d) Par ailleurs pour une raie de type Bg de l'isomère trans le rapport $\frac{F''_{B_g}}{F_{B_g}}$ peut se mettre sous la forme :

$$\frac{F''_{B_g}}{F_{B_g}} = \frac{1}{4} \frac{(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} = \frac{2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) - (2\alpha\beta + 2\beta\gamma + 2\gamma\alpha)}{4(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}$$

$$\frac{F''_{B_g}}{F_{B_g}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \frac{(2\alpha\beta + 2\beta\gamma + 2\gamma\alpha)}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \quad [4]$$

Or $\alpha + \beta + \gamma = 2ABe + 2BCf + 2A'B'e + 2B'C'f + 2A''B''e + 2B''C''f = 2e(AB + A'B' + A''B'')$
 $+ 2f(BC + B'C' + B''C'')$

Et $AB + A'B' + A''B'' = -\frac{2}{3} \cos \theta_0 \sin \theta_0 - \left(\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\sin \theta_0}{\sqrt{6}} - \frac{\cos \theta_0}{\sqrt{2}} \right)$

$$+ \left(\frac{\sin \theta_0}{\sqrt{2}} - \frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} \right) \left(\frac{\cos \theta_0}{\sqrt{2}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{6}} \right) = 0$$

$$BC + B'C' + B''C'' = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{9}} \sin \theta_0 + \frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{18}} - \frac{\cos \theta_0}{\sqrt{6}} + \frac{\sin \theta_0}{\sqrt{18}} = 0$$

On a donc $\alpha + \beta + \gamma = 0 \quad \forall \theta_0 \Rightarrow \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = - (2\alpha\beta + 2\beta\gamma + 2\gamma\alpha)$

d'où
$$\frac{F''_{Bg}}{F_{Bg}} = \frac{3}{4} \quad [5]$$

On obtiendrait de même pour une raie de type B de l'isomère gauche $\frac{F''_B}{F_B} = \frac{3}{4}$ puisque ce résultat est indépendant des valeurs des coefficients du tenseur Raman e et f .

Les intensités étant proportionnelles aux facteurs de polarisation, le rapport des intensités

$$\rho = \frac{I''_B}{I_B} \text{ pour une raie de type B ou } \rho = \frac{I''_{Bg}}{I_{Bg}} \text{ pour une raie de type Bg est égal à } 3/4 \quad \forall \theta_0.$$

BIBLIOGRAPHIE

- | | | | | |
|--------|--|--------|--------------|------------------|
| (1) | TIMMERMANS J.
<i>J. Chim. Phys.</i> | 1938 , | <u>35</u> , | 331 |
| (2) | TIMMERMANS J.
<i>J. Phys. Chem. Solids</i> | 1961 , | <u>18</u> , | n°1, 1 - 8 |
| (3) | MICHILS A.
<i>Bull. Soc. Chim. Belg.</i> | 1948 , | <u>57</u> , | 575 |
| (4) | HAWTHORNE H.M. et SHERWOOD J.N.
<i>Transactions of the Faraday Society.</i> | 1970 , | <u>66</u> , | N. 571 , 1783 |
| (5) | HIGGINS P.F., IVOR R.A.B., STAVELEY L.A.K. et
VIRDEN J.J. DES C.,
<i>J. Chem. Soc. ,</i> | 1965 , | | 5762 |
| (6) | SHERWOOD J.N.
<i>« Proceeding of the British ceramic Society »</i> , | 1967 , | | n°9, 233 |
| (7) | PAULING L.,
<i>Phys. Rev.</i> | 1930 , | <u>36</u> , | 430 |
| (8) | FOWLER R.H. ,
<i>Proc. Roy. Soc.,</i> | 1935 , | <u>149</u> , | 1 |
| (9) | FRENKEL J.,
<i>Acta Physico - Chemica U.S.S.R.</i> | 1935 , | <u>3</u> , | 23 |
| (10) | TULINSKY A. et WHITE J.G.,
<i>Acta Cryst.</i> | 1958 , | <u>11</u> , | 7 |
| (11) | NORDMAN C.E. et SCHMITKONS
<i>Acta Cryst.</i> | 1965 , | <u>18</u> , | 4 |
| (12) | GUTHRIE G.B. et Mc CULLOUGH J.P.,
<i>J. Phys. Chem: Solids</i> | 1961 , | <u>18</u> , | n°9, 53 - 61 |
| (13) | FONTAINE H. , LONGUEVILLE W. et WALLART F.,
<i>J. de chim. Phys.</i> | 1971 , | <u>68</u> , | n°11 - 12 , 1593 |
| (14) | SMYTH C.P.,
<i>J. Phys. Chem. Solids</i> | 1961 , | <u>18</u> , | n°1 , 40 - 45 |
| (15) | HOFFMAN
<i>J. Chem. Phys.</i> | 1954 , | <u>22</u> , | n°1 , 132 |
| (16) | BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M., POUND R.V.,
<i>Phys. Rev.</i> | 1948 , | <u>73</u> , | 679 |

- (17) LEADBETTER A.J. et TURNBULL A.,
3° Int. Symp. Chem. of Organ. Solid. State, sept.1972 , 58
- (18) FONTAINE H., FOURET R., BOYER L., VACHER R.,
J. de Phys. 1972 , 33 , n°11 - 12, 1115 - 1120
- (19) FONTAINE H. et MORIAMEZ C.,
J. de Chim: Phys. 1968 , 65 , n°5 , 969 - 973
- (20) HAWTHORNE H.M. et SHERWOOD J.N.,
Transactions of the Faraday Society 1970 , 66 , 1792
- (21) WULFF C.A. et WESTRUM E.F. Jr.,
J. Phys. Chem. 1963 , 67 , 2376
- (22) WESTRUM E.F. Jr.,
J. Chem. Phys. 1966 , 62 , 46 - 51
- (23) FINBAK C. ,
Arch. Math. Naturvidenskab 1938, B 42-I, 71
- (24) FINBAK C. et ~~MIERVOLL~~ ,
Struct. Reports 1942 , 9 , 338
- (25) FITZGERALD E. et JANZ G.J. ,
J. Mol: Spectroscopy 1957 , 1 , 49 - 6-
- (26) FUJIYAMA T., TOKUMARU K., SHIMANOUCI T.,
Spectrochimica Acta 1964, 20 , 415 - 428
- (27) YAMADERA R. et KRIMM S. ,
Spectrochimica Acta 1968 , 24 A, 1677 - 1688
- (28) WILLIAMS ,
Zeitschrift für Physik Chemie 1928 , 138 A , 75
- (29) TRUNEL ,
C.R. Acad. Sci. Paris. 1937 , 236 - 8
- (30) BLOOM et SUTTON ,
J. Chem. Soc. 1941 , 727 - 42
- (31) WHITE A.H. et MORGAN S.O. ,
J. Chem: Phys. 1937, 5 , 655
- (32) LAFONTAINE . ,
Bull. Soc. Chim. Belge 1958 , 67 , 153 - 166
- (33) CLEMETT C. , et DAVIES M. ,
J. Chem. Phys. 1960 , 32 , 316
- (34) WILLIAMS D.E. et SMYTH C.P.,
J. Amer. Chem. Soc. 1961, 81 , 1808

- (35) PETRAKIS L. et RAO A.,
J. Chem. Phys. 1963 , 39/7 , 1633
- (36) POWLES J.G., BEGUM A. et NORRIS M.O.,
Molec. Phys. G.B. 1969 , 17 , 489
- (37) STRANGE J.H. et TEREZI M.,
Molec. Phys. G.B., 1970, 19 , n°2, 275 - 78
- (38) « *The art and Science of growing crystals* »
 J.J. GILMAN Editeur - WILEY (LONDON) 1965 ,
- (39) DEPRez G. et FONTAINE H.,
Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 1965 , LXXXVIII, 523 - 4
- (40) POLONSKY - DARMON I.,
Thèse fac. Sc. ORSAY, UNIV. PARIS 1969 ,
- (41) EHRENFEST P. ,
Proc. Amsterdam Akad. 1933 , 36 , 153
- (42) Mc CULLOUGH J.P.,
Pure Applied Chemistry 1961 , 2 , 221
- (43) BROt C.,
J. de Phys. - Colloque C Sa 1971 , 32 , 223
- (44) LONGUEVILLE W., FONTAINE H. et CHAPOTON A.,
J. de Chim. Phys. 1971 , 68 , n°3, 436
- (45) FONTAINE H. et FOURET R.,
Adv. Mol. Relax. Proc. 1973 , (à paraître)
- (46) FONTAINE H., LONGUEVILLE W. et WALLART R.,
C.R. Acad. Sc. Paris 1972 , 274 B, 641 - 644
- (47) BORN M. et HUANG K.,
Dynamical theorie of cristal lattices
 (Clarendon - Oxford) 1956 ,
- (48) CALLENDER R. et PERSHAN P.S.,
Phys. Rev. A. 1970 , 2 , n°3 , 672
- (49) LOUDON R.,
Advan. Phys. 1964 , 13 , 423
- (50) FONTAINE H. et BEE M.,
Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 1972 , 95 , 441
- (51) MARADUDIN et FLINN A.,
Phys. Rev. 1963 , 129 , 2529

- (52) HOFMAN J.D. et PFEIFER H.G.,
J. Chem. Phys. 1954 , 22 , 132
- (53) BONDI A. ,
*Physical Properties of Molecular Crystals, liquids
and Glasses - WILEY - NEW-YORK* 1968 , 469.
- (54) DESCAMPS M.,
Thèse 3° cycle - UNIVERSITE DE LILLE 1973 ,
- (55) ONSAGER L.,
J. Am. Chem. Soc. 1936 , 58 , 1486
- (56) KIRKWOOD J. ,
J. Chem. Phys. 1939 , 7 , 911
- (57) COLE R.H.,
J. Chem. Phys. 1965 , 42 , 637
- (58) LONGUEVILLE W. ,
Thèse 3° cycle - UNIVERSITE DE LILLE 1970 ,
- (59) LEBRUN
Rapport Contrat DGRST 62.Fr.107, IREL 64, 1, 1964 ,
- (60) WACRENIER J.M.,
*Mémoire Ingénieur C.N.A.M. -
UNIVERSITE DE LILLE* 1965 ,
- (61) VINDEVOGHEL J.,
Thèse 3° cycle - UNIVERSITE DE LILLE 1968 ,
- (62) FRÖLICH H.,
*Theorie of Dielectrics - OXFORD-CLARENDON-
PRESS* 1949
- (63) LASSIER B. et BROT C.,
Chem. Phys. Letters 1968 , 1 , 581 - 584
- (64) BIRNBAUM G. et COHEN E.R.,
J. Chem. Phys. 1970 , 53 , 2885
- (65) PINNOW D.A., CANDAU S.J. et LITOVITZ T.A.,
J. Chem. Phys. 1968 , 1 , 347
- (66) MONTROSE C.J. et LITOVITZ T.A.,
Neutron inelastic scattering - VIENNE , 1968 , 1 ,
- (67) IVANOV E.N.,
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1963 , 45 , 1509
J.E.T.P. 1964 , 18 , 1041

- (68) ADAM M., BOYER L., VACHER R., BERGE P., et
CECCHI L.,
J. de Phys. - Colloque C 5 a 1971 , 32 233
- (69) HERZFELD K.F. et LITOVITZ T.A.,
« *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* »
ACADEMIC PRESS, NEW-YORK 1959
- (70) DE GROOT S.R.,
« *THERMODYNAMICS OF IRREVERSIBLE
PROCESSES* »,
North Holland Publishing Compagny (AMSTERDAM) 1966
- (71) KITTEL C.,
« *Introduction à la Physique de l'état solide* »
DUNOD (PARIS) 1970 ,
- (72) GREEN J.R. et SCHERE C.E.,
J. Phys. Chem. Solids 1967 , 28 , 383 - 394
- (73) BIRD J.M. , JACKSON D.A. et POWLES J.G.
I.E.E.E. - J. Quantum , Electron (U.S.A.) 1972 , 8 , n°6 , 549
- (74) KRISHNAN ,
Proc. Ind. Acad. Sci., 1955 , A41 , 91
- (75) CECCHI L.,
J. Physique 1965 , 26 , 649
- (76) FABELINSKI I.L.,
in Molecular Scattering of Light
Plenum Press - New-York 1968 ,
- (77) BOYER L., VACHER R., ADAM M., et CECCHI L.
*Proceedings of the second international conference
on light scattering in solids*
Ed. FLAMMARION - PARIS 1971 , 498
- (78) BOMMEL H.E. et DRANSFELD K.,
Phys. Rev. 1960 , 117 , 1245
- (79) MONTROSE G.J. et LITOVITZ T.A.,
*Relaxation spectroscopy liquids in neutron
inelastic Scattering VIENNE* 1968 , 627
- (80) SUZUKI M. et SCHIMANOUCI T.,
Bull. Chem. Soc. Japon 1968 , 41 , 2353

(81) SZYMANSKI A.,

RAMAN Spectroscopy

Plénum Press - NEW - YORK

1967 ,

(82) PORTO S.P.S., GORDMAINE G.J.A. et DAMIEN T.C.,

Phys. Rev.

1966 ,

147 ,

608

	INTRODUCTION	1
Chapitre - I -	PROPRIETES GENERALES DES CRISTAUX PLASTIQUES	3
	<i>I-1 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES</i>	3
	<i>I-2 - PROPRIETES MECANIQUES</i>	3
	<i>I-3 - MOUVEMENTS DE REORIENTATION DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES</i>	5
	<i>I-4 - PRINCIPALES TECHNIQUES D'ETUDE DU DESORDRE ORIENTATIONNEL</i>	5
	<i>I-5 - AUTO-DIFFUSION MOLECULAIRE</i>	9
Chapitre - II -	RESULTATS EXPERIMENTAUX PREALABLEMENT ACQUIS SUR LE SUCCINONITRILE	10
	<i>II-1 - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES DIFFERENTES PHASES</i>	10
	<i>II-2 - DONNEES STRUCTURALES</i>	10
	<i>II-3 - ETUDES DES SPECTRES INFRA - ROUGE ET RAMAN</i>	11
	<i>II-4 - PROPRIETES DIELECTRIQUES</i>	11
	<i>II-5 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE</i>	13
	<i>II-6 - CONCLUSIONS</i>	17
Chapitre - III -	PREPARATION DES ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS	18
	<i>III-1 - PURIFICATION DU PRODUIT</i>	18
	<i>III-2 - FABRICATION DES MONOCRISTAUX</i>	21
	<i>III-3 - USINAGE DES CRISTAUX</i>	24
	<i>III-4 - QUALITE DES ECHANTILLONS OBTENUS</i>	27
Chapitre - IV -	ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE	28
	<i>IV-1 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CRISTAUX PLASTIQUES</i>	28
	<i>IV-2 - ETUDE THERMODYNAMIQUE EXPERIMENTALE DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE</i>	29
	<i>IV-3 - EXPRESSION DE LA VARIATION D'ENTROPIE A LA TRANSITION EN FONCTION DES POSITIONS D'EQUILIBRE POSSIBLES DE LA MOLECULE</i>	31
	<i>IV-4 - CONCLUSION</i>	37

Chapitre -V -	POLARISATION DES RAIES ET POSITIONS D'EQUILIBRE DE LA MOLECULE DANS LA MAILLE CRISTALLINE	41
<i>V-1-</i>	<i>PROPRIETES DES COMPOSANTES POLARISEES DES RAIES RAMAN DUES A LA SYMETRIE CUBIQUE DU CRISTAL</i>	<i>41</i>
<i>V-2-</i>	<i>CALCUL DE L'INTENSITE DES COMPOSANTES POLARISEES DES RAIES RAMAN</i>	<i>43</i>
<i>V-3-</i>	<i>ETUDE EXPERIMENTALE DE LA POLARISATION DES RAIES RAMAN</i>	<i>48</i>
<i>V-4-</i>	<i>CONCLUSION</i>	<i>51</i>
Chapitre - VI -	STRUCTURE DE LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE	54
<i>VI-1-</i>	<i>INTRODUCTION</i>	<i>54</i>
<i>VI-2-</i>	<i>ETUDE DU PARAMETRE DE LA MAILLE</i>	<i>54</i>
<i>VI-3-</i>	<i>DETERMINATION DU GROUPE D'ESPACE</i>	<i>57</i>
<i>VI-4-</i>	<i>COMPARAISONS DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET DES FACTEURS DE STRUCTURE CALCULES A PARTIR DES CONFIGURATIONS MOLECULAIRES MOYENNES</i>	<i>58</i>
<i>VI-5-</i>	<i>SECTION DE DENSITE ELECTRONIQUE</i>	<i>69</i>
<i>VI-6-</i>	<i>CONCLUSION</i>	<i>69</i>
Chapitre - VII -	CORRELATIONS ET REORIENTATIONS MOLECULAIRES DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE	73
<i>VII-1-</i>	<i>CORRELATIONS D'ORIENTATION DUES A L'ENCOMBREMENT STERIQUE</i>	<i>73</i>
<i>VII-2-</i>	<i>PROCESSUS DE REORIENTATIONS COMPATIBLES AVEC L'ENCOMBREMENT STERIQUE</i>	<i>79</i>
<i>VII-3-</i>	<i>INTERACTIONS DIPOLAIRES</i>	<i>80</i>
<i>VII-4-</i>	<i>CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION MOLECULAIRE LIE AUX MOUVEMENTS DE REORIENTATION</i>	<i>83</i>
<i>VII-5-</i>	<i>CONCLUSION</i>	<i>86</i>
Chapitre - VIII -	ETUDE DE LA REORIENTATION MOLECULAIRE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE ET DIFFUSION RAYLEIGH	87
<i>VIII-1-</i>	<i>RAPPELS DES PRINCIPAUX RESULTATS THEORIQUES DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE.</i>	<i>87</i>

<i>VIII - 2 - CALCUL DE LA POLARISABILITE D'ORIENTATION DU SUCCINO-</i>	
<i>NITRILE EN PHASE PLASTIQUE</i>	90
<i>VIII - 3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE</i>	93
<i>VIII - 4 - ABSORPTION DU SUCCINONITRILE EN INFRA-ROUGE LOINTAIN</i>	105
<i>VIII - 5 - DIFFUSION RAYLEIGH DU SUCCINONITRILE</i>	108
<i>VIII - 6 - CONCLUSION</i>	112
Chapitre - IX -	
DISPERSION ET ABSORPTION DES ONDES ACOUSTIQUES	
DANS LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE	113
<i>IX - 1 - INTRODUCTION</i>	113
<i>IX - 2 - THEORIE DE LA DISPERSION ET DE L'ABSORPTION DU SON DANS</i>	
<i>LA PHASE PLASTIQUE DU SUCCINONITRILE</i>	113
<i>IX - 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX</i>	119
<i>IX - 4 - DISCUSSION</i>	131
CONCLUSION	135
ANNEXES	138
BIBLIOGRAPHIE	159

- R E M E R C I E M E N T S -

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et des Techniques de Lille, dans le laboratoire de Physique des solides (Dynamique des Réseaux) dirigé par Monsieur le Professeur FOURET.

Monsieur le Professeur FOURET m'a accueilli dans son laboratoire. L'intérêt qu'il a porté à mes recherches et les précieux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués, m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude.

Monsieur le Professeur BILLARD et Monsieur le Professeur SCHILTZ ont accepté de juger ce travail. C'est non seulement un honneur pour moi mais aussi un témoignage de confiance pour lequel je leur suis reconnaissant.

Madame LAMBERT, Professeur à l'Université de Paris, s'est toujours intéressée à nos recherches et m'a fait l'honneur de se joindre au jury. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Mes vifs remerciements vont également à Messieurs les Professeurs CONSTANT, DELHAYE, LEBRUN et MORLAMEZ qui m'ont accueilli dans leur laboratoire, ainsi qu'à leurs collaborateurs auprès desquels j'ai toujours trouvé une aide efficace.

Nous avons établi au cours de ce travail une collaboration avec Madame ADAM et Monsieur BERGE du service de Physique du solide du centre d'études nucléaires de Saclay et avec Messieurs BOYER et VACHER du laboratoire de Physique de l'état cristallin de Montpellier. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour nos fructueuses discussions.

Ma gratitude est acquise à tous mes collègues du laboratoire et en particulier à mon ami W. LONGUEVILLE dont la collaboration sincère m'a été des plus précieuse.

J'adresse enfin mes remerciements au personnel spécialisé de l'U.E.R. de Physique et à tous ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire.