

50376  
1976  
32

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉS

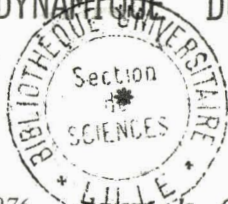
*par*

Jean-Paul AMOUREUX

\*

DIFFUSION INCOHERENTE ET QUASI-ELASTIQUE  
DU SUCCINONITRILE DANS SA PHASE PLASTIQUE  
ET

CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DE LA DYNAMIQUE DU SELENIUM



Soutenue le 9 Mars 1976 devant la Commission d'examen

*Membres du Jury*

M. FOURET	Président
Mme LAMBERT	Examineur
M. LECHNER	Examineur
M. FONTAINE	Examineur
M. MAHIEU	Examineur



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE

DU SELENIUM

---

---

# ERRATA

Page 59

## 3- Terme de Debye-Waller mesuré en rayons X

### 14e ligne

$$\text{On a } \overline{u_H^2} = \overline{u_{\text{trans}}^2} + \frac{1}{3} \frac{N_G}{N_G + N_T} \rho^2 \overline{\theta^2} + \frac{1}{3} \frac{N_T}{N_G + N_T} \rho'^2 \overline{\theta'^2}$$

Dans cette formule  $\overline{u_H^2}$  et  $\overline{u_{\text{trans}}^2}$  correspondent à des termes de Debye-Waller isotropes.

Si on place l'axe  $O_z$  d'un trièdre orthonormé suivant  $\vec{Q}$ , celui-ci étant isotrope, nous avons  $\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{1}{3} \overline{u^2}$

Nous avons donc un rapport  $\frac{1}{3}$  entre les facteurs de Debye-Waller isotropes et les amplitudes quadratiques moyennes réelles.

Nous retrouvons ce rapport  $\frac{1}{3}$  pour  $\overline{\theta^2}$  et  $\overline{\theta'^2}$  qui représentent les amplitudes quadratiques moyennes réelles de rotation et non celles isotropes.

### 17e ligne

$$\text{On devrait donc avoir : } \overline{u_H^2} = (0,22 + 0,18 \overline{\theta'^2}) \text{ \AA}^2$$

Page 64

## I- Facteur de Debye-Waller

### à partir de la 9e ligne

Ces résultats sont homogènes avec ceux obtenus par FONTAINE aux rayons X à 293°K

$$\overline{u_H^2} = (0,22 + 0,18 \overline{\theta'^2}) \text{ \AA}^2$$

où  $\overline{\theta'^2}$  est l'amplitude quadratique moyenne de rotation effectuée par une molécule trans autour de l'axe d'ordre 4 confondu avec ses azotes.

Ceci nous permet de calculer  $\overline{\theta'^2} = 0,50 \text{ \AA}^2$  (à 302°K), valeur légèrement supérieure à  $\overline{\theta^2} = 0,45 \text{ \AA}^2$  : amplitude quadratique moyenne de rotation effectuée par un groupement  $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$  autour d'une diagonale du cube à 293°K.

## INTRODUCTION

---

Le but de ce travail est de proposer un modèle des interactions dans un cristal de sélénium, capable d'interpréter les diverses mesures expérimentales effectuées à ce jour.

Sont connues les données cristallographiques (8), les constantes élastiques (1) (2), les fréquences principales obtenues par diffusion Raman (3), par absorption infra-rouge (4), (5), (6) et par diffusion neutronique (7) sur du sélénium polycristallin. Les courbes de dispersion des fréquences ont été mesurées par diffusion neutronique (9).

La partie expérimentale de ce travail consiste en la mesure du pouvoir diffusant global moyen d'un cristal de sélénium ; à 296°K selon  $[1,0,0]$   $[0,0,1]$   $[1,1,0]$  et à 77°K selon  $[1,1,0]$ .

Dans la partie théorique, nous essayerons d'obtenir un modèle qui rende compte des divers résultats expérimentaux acquis.

PREMIER CHAPITRE

DONNEES EXPERIMENTALES

CONNUES

---

DONNEES EXPERIMENTALES CONNUES

---

**I - STRUCTURE DU SELENIUM (FIGURE 1) :**

Le sélénium a la même structure que le tellure et appartient au groupe spatial  $P3_121$ . Il est décrit par un réseau hexagonal dont les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  ont même module  $a$ . Le troisième vecteur de base :  $\vec{a}_3$  est perpendiculaire aux 2 autres et son module vaut  $c$ .

A 20°C       $a = 4,3662 \text{ \AA}$   
                   $c = 4,9536 \text{ \AA}$

La maille élémentaire comporte 3 atomes repérés par les indices 1, 2, 3 disposés sur une hélice verticale de pas  $c$ , de rayon  $\rho = 0,98344 \text{ \AA}$ .

Si l'on place l'atome 1 dans le plan d'origine ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ), les coordonnées numériques sont alors :

atome 1 :  $(\rho/a, 0, 0)$   
 atome 2 :  $(0, \rho/a, 1/3)$   
 atome 3 :  $(-\rho/a, -\rho/a, -1/3)$

Afin de pouvoir repérer facilement les divers atomes, nous utiliserons la numérotation suivante : l'atome  $j$  sur la spirale  $L$  sera l'atome  $L_j$ .

**II - CONSTANTES ELASTIQUES DE VOIGT EXPERIMENTALES :**

La symétrie du cristal entraîne qu'il n'existe que 6 constantes élastiques de Voigt différentes :  $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$ .

Ces constantes élastiques ont été déduites des mesures de vitesse de propagation des ondes acoustiques.

Ces vitesses ont toutes été mesurées en 5 %, mais les constantes élastiques qui en sont déduites ne sont pas toutes obtenues à 10 %.

En effet, si on a bien :  $\rho'V^2 = C_{11}$ , avec  $V$  : vitesse de propagation dans la direction  $[1,0,0]$  avec la polarisation  $(1,0,0)$  et  $\rho'$  : masse volumique du sélénium, on a aussi pour déterminer  $C_{13}$ , l'équation :

$$\left[ \rho'V_A^2 - \frac{C_{11} + C_{44} - 2|C_{14}|}{2} \right] \left[ \rho'V_A^2 - \frac{C_{33} + C_{44}}{2} \right] = \frac{1}{4} (C_{44} + C_{13} - |C_{14}|)^2$$

avec  $V_A$  : vitesse de propagation dans la direction  $[0,1,1]$  avec la polarisation dans le plan perpendiculaire à  $(1,0,0)$ .

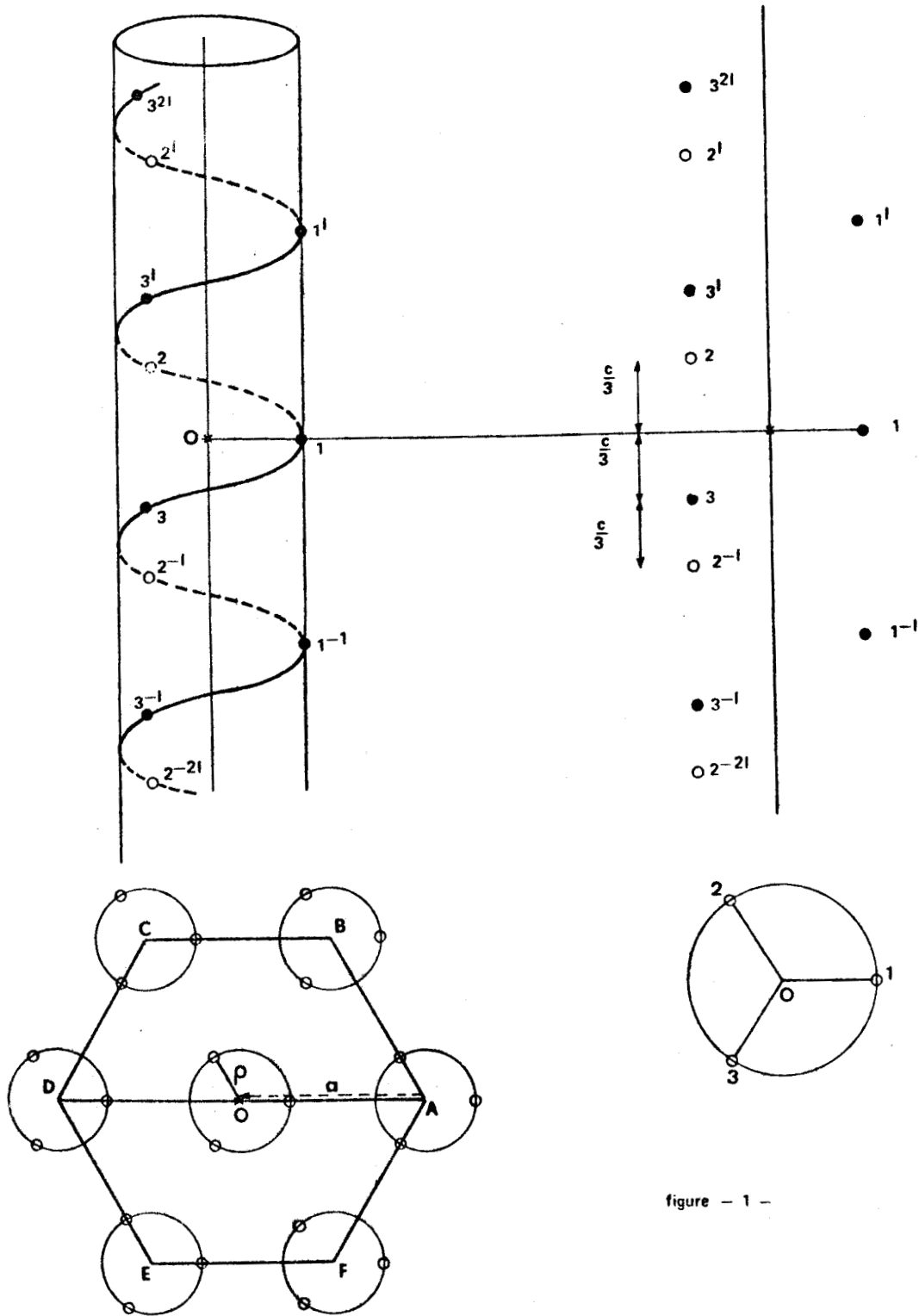


figure - 1 -



Nous avons donc les données expérimentales suivantes :

expérimentateur Cij en $10^9$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	Mort (1967)	Vedam Miller(1966) Ray	Précision en %
C11	187		10
C33	741	802	10
C44	149	183	10
C12	71		40
C14	62		40
C13	262		150

Tableau 1

Nous voyons donc que seules C11, C33, C44 sont des résultats précis.

III - FREQUENCES PRINCIPALES DU SPECTRE DE PHONONS :

Le sélénium est un cristal atomique avec 3 atomes par maille. Il y a donc 9 courbes de phonons, donc 6 fréquences principales. A cause de la symétrie du cristal, seules 4 fréquences principales différentes existent, tableau 2 ( $\omega$  en  $10^{12}$  sec<sup>-1</sup>)


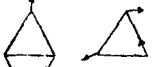


Caractère	A2 ( $\omega_1$ )	E ( $\omega_2$ )	A1 ( $\omega_3$ )	E ( $\omega_4$ )
Type d'oscillation				
Caldwell, Fan (1959) infra-rouge		26,8		52,8
Gerck, Schroder, Stucke (1967) infra-rouge	19,6	26,5		44,7
Lucovski, Keezer, Bustein (1967) infra-rouge	19,4	27,2	42,8	42,7
Mooradian, Wright (1967) Raman	19,3	27,1	45,0	44,2
Axman, Gissler, Springer (1967) Neutrons	17,9	24,8		48,2

Tableau 2.





DEUXIEME CHAPITRE

CALCUL THEORIQUE DES COURBES DE DISPERSION ET DU  
POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN  
DU SELENIUM

---

CALCUL THEORIQUE DES COURBES DE DISPERSION ET DU POUVOIR  
DIFFUSANT GLOBAL MOYEN DU SELENIUM

---

I - RAPPELS SUR LA MATRICE DE FOURIER ET SUR LES CONSTANTES ELASTIQUES DE VOIGT :

1- Matrice de Fourier :

Le réseau cristallin est engendré par 3 vecteurs primitifs linéairement indépendants :  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . Un atome est repéré par le vecteur  $\vec{m} + \vec{j}$ ,  $\vec{m}$  désignant la maille et  $\vec{j}$  la position de l'atome dans la maille. Cet atome subit à partir de sa position d'équilibre le déplacement  $\vec{u}_j^m$  et dans l'approximation harmonique, l'énergie potentielle est présentée sous forme d'un développement limité au 2ème ordre :

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \sum_{mj} \sum_{pk} \sum_j^m C_{jk}^{mp} u_k^p$$

où les termes du premier ordre sont absents en raison des conditions d'équilibre mécanique.

$C_{jk}^{mp}$  est appelé coefficient de couplage entre les atomes  $m_j$  et  $p_k$ .

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

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

et imposent des relations, entre les composantes de ces coefficients :

$$\sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \left[ \sum_{pk} C_{\alpha\beta}^{jk} (\vec{p} + \vec{k})_\delta \right] = 0$$

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

Si R est une opération de symétrie du cristal transportant les atomes  $m_j$  et  $p_k$  sur ceux  $M_J$  et  $P_K$ , on a :

$$C_{JK}^{MP} = R C_{jk}^{mp} \hat{R}$$

Soit  $\mu_j$ , la masse de l'atome  $j$ . L'équation de son mouvement s'écrit :

$$\mu_j \frac{d^2 \vec{u}_j^m}{dt^2} + \sum_{pk} C_{jk}^{mp} \vec{u}_k^p = 0$$

Le déplacement  $\vec{u}_j^m$  est choisi combinaison linéaire de solutions périodiques dans le temps et dans l'espace, telles que :

$$\vec{v}_j^m = \frac{\vec{v}_j}{\sqrt{\mu_j}} \exp i [\omega t - 2\pi \vec{\xi} \cdot (\vec{m} + \vec{j})]$$

En introduisant la matrice de Fourier  $\gamma$  :

$$\gamma^{jk}(\vec{\xi}) = \sum_p \frac{C_{jk}^{mp}}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} e^{2\pi i \vec{\xi} \cdot (\vec{m} + \vec{j} - \vec{p} - \vec{k})}$$

Les  $\vec{v}_j$  deviennent solutions du système linéaire,

$$(\gamma - \omega^2 I) \vec{v} = 0$$

L'extrémité du vecteur  $\vec{S}$  appartenant au réseau de Gibbs est contenu dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque du réseau direct.

## 2- Constantes élastiques de Voigt :

Nous utiliserons la méthode des "ondes longues" due à Born et Huang (10).

Soit  $D_{\alpha\beta} = -v \sum_{\gamma\delta} q_\gamma q_\delta C_{\alpha\gamma, \beta\delta}$  ( $v$  = volume de la maille élémentaire), une des composantes de la matrice  $D$ , qui intervient dans l'équation de propagation d'une onde plane monochromatique d'amplitude  $u$  et de vecteur d'onde unitaire  $\vec{q}$  dans un milieu élastique continu :

$$(D - \omega^2 I) \vec{u} = 0$$

Nous l'identifierons à la matrice  $A$  des ondes élastiques de basse fréquence définie comme suit :

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

Les quantités  $Y_{\epsilon}^k$  étant elles-mêmes solutions du système linéaire :

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

Les matrices  $\Gamma_0$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  sont respectivement les termes successifs du développement en série de la matrice de Fourier  $\Gamma$ :

$$\Gamma^{jk}(\vec{S}) = \sum_b C_{jk}^b e^{2i\pi \vec{S} \cdot (\vec{b} + \vec{j} - \vec{k})}$$

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

## II - DIFFUSION DES RAYONS X :

### 1- Rappels :

Soit une onde incidente d'amplitude unité. L'intensité instantanée du rayonnement diffusé par le cristal au point  $\vec{X}$  du réseau réciproque est :

$$I(\vec{X}) = e^{2i\pi \vec{X} \cdot \vec{X}} \left| \sum_{mj} f_j(X) e^{2i\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_j^m)} \right|^2$$

où  $\epsilon(\vec{X})$  est l'amplitude diffusée par l'électron libre dans les mêmes conditions,  $f_j(X)$  le facteur de diffusion de l'atome  $j$ .

La valeur moyenne de cette intensité vaut :

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

Si on appelle  $\vec{\xi}$  le vecteur propre de la matrice :

$$Y_{jk}(\vec{S}, r) e^{2i\pi \vec{\xi} \cdot (\vec{k} - \vec{j})} = \sum_P \frac{C_{jk}^m}{\sqrt{u_j u_k}} e^{2i\pi \vec{\xi} \cdot (\vec{m} - \vec{p})}$$

On montre que :

$$\langle I(\vec{X}) \rangle = e^{2B(\vec{X})} \sum_{\substack{m, p \\ j, k}} f_j(X) f_k(X) e^{-B_j(\vec{X}) - B_k(\vec{X})} \exp^{-2i\pi \vec{X} \cdot (\vec{m} - \vec{p} + \vec{j} - \vec{k})} \\ \times \exp\left[\frac{4\pi^2 X^2}{Nm} \sum_{S,r} \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)} R(\epsilon^j(\vec{S},r)) \epsilon^{*k}(\vec{S},r) e^{-2i\pi \vec{S} \cdot (\vec{m} - \vec{p})}\right]$$

avec :

m = masse de la maille

N = nombre de mailles du cristal

R = partie réelle

$B_j(\vec{X})$  = facteur de Debye-Waller de l'atome j pour le vecteur de diffusion  $\vec{X}$

$$B_j(\vec{X}) = \frac{2\pi^2 X^2}{N v_j} \sum_{\vec{S},r} |\epsilon^j(\vec{S},r)|^2 \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)}$$

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

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

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

On définit le pouvoir diffusant total : P comme le quotient de l'intensité  $\langle I \rangle$  par l'intensité diffusée par le cristal constitué d'électrons libres.

$$P = P_0 + P_1 + P_2 + \dots$$

$$P_1(\vec{X}) = \frac{4\pi^2}{z m} X^2 \sum_r |\sum_j f'_j(\vec{X}) \epsilon^j(\vec{S},r) e^{2i\pi \vec{X} \cdot \vec{j}}|^2 \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)}$$

$$P_2(\vec{X}) = \frac{8\pi^4 X^4}{z N m^2} \sum_{\vec{S},r} \sum_{\vec{M}} |\sum_j f'_j(\vec{X}) \epsilon^j(\vec{S},r) \epsilon^j(\vec{S}',r') e^{2i\pi \vec{X} \cdot \vec{j}}|^2 \frac{E(\vec{S},r)}{\omega^2(\vec{S},r)} \frac{E(\vec{S}',r')}{\omega^2(\vec{S}',r')}$$

avec z : nombre total d'électrons dans la maille

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

$$f'_j(\vec{X}) = f_j(X) e^{-B_j(\vec{X})}$$

2 - Application au cristal de sélénium :

Il est possible d'écrire  $B_j(\vec{X})$  sous la forme suivante :

$$B_j(\vec{X}) = \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}^j \begin{matrix} X_\alpha & X_\beta \\ \alpha & \beta \end{matrix}$$

On peut montrer, en appliquant les opérations de symétrie du groupe spatial, que les tenseurs de Debye-Waller pour les 3 atomes de la maille élémentaire sont de la forme :

$$B^1 = \begin{vmatrix} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & B_{22} & B_{23} \\ 0 & B_{23} & B_{33} \end{vmatrix}$$

$$B^2 = \begin{vmatrix} \frac{B_{11} + 3 B_{22}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} (B_{22} - B_{11}) & -\frac{\sqrt{3}}{2} B_{23} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} (B_{22} - B_{11}) & \frac{3 B_{11} + B_{22}}{4} & -\frac{B_{23}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} B_{23} & -\frac{B_{23}}{2} & B_{33} \end{vmatrix}$$

$$B^3 = \begin{vmatrix} \frac{B_{11} + 3 B_{22}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} (B_{11} - B_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{2} B_{23} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} (B_{11} - B_{22}) & \frac{3 B_{11} + B_{22}}{4} & -\frac{B_{23}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} B_{23} & -\frac{B_{23}}{2} & B_{33} \end{vmatrix}$$

Nous voyons donc que :

$$\begin{aligned} \text{si } \vec{X} = (0,0,X) & \quad B_1(\vec{X}) = B_2(\vec{X}) = B_3(\vec{X}) = X^2 B_{33} \\ \text{si } \vec{X} = (X,0,0) & \quad B_1(\vec{X}) = X^2 B_{11} \quad B_2(\vec{X}) = B_3(\vec{X}) = X^2 \frac{B_{11} + 3 B_{22}}{4} \\ \text{si } \vec{X} = (0,X,0) & \quad B_1(\vec{X}) = X^2 B_{22} \quad B_2(\vec{X}) = B_3(\vec{X}) = X^2 \frac{3 B_{11} + B_{22}}{4} \end{aligned}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$f'_j(\vec{X}) = f(X) e^{-B X^2}$$

avec

$$\begin{aligned} B = B_{33} & \quad \text{si } \vec{X} = (0,0,X) \\ B \neq \frac{B_{11} + B_{22}}{2} & \quad \text{si } \vec{X} = (0,X,0) \text{ ou } (X,0,0) \end{aligned}$$

car  $B_{11} \neq B_{22}$

Nous pouvons donc récrire le pouvoir diffusant du 1er ordre :

$$P_1(\vec{X}) = \frac{4\pi^2}{m z} X^2 f^2(X) e^{-2 B X^2} \int_r \left| \sum_j \xi_j^j(\vec{S}, r) e^{2 i \pi \vec{X} \cdot \vec{j}} \right|^2 \frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)}$$

avec :

$$\frac{E(\vec{S}, r)}{\omega^2(\vec{S}, r)} = \frac{K}{\omega(\vec{S}, r)} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{K\omega}{kt}\right) - 1} \right)$$

Examinons en détail le pouvoir diffusant suivant la direction de l'axe d'ordre 2 (figure 2). Lorsque le vecteur de diffusion décrit le segment joignant les noeuds  $4\bar{2}0$  et  $2\bar{1}0$ , il traverse 3 parties dont deux sont des rayons de zone encadrant la troisième, laquelle est une limite de zone.

La matrice de Fourier admet une décomposition en 2 blocs, pour un vecteur d'onde porté par l'axe d'ordre 2, l'un étant constitué de 4 modes de symétrie  $A_1$ , l'autre de 5 modes de symétrie  $A_2$ .

Seuls les modes de symétrie  $A_1$  contribuent au  $P_1$ . Grâce au terme en  $\frac{E}{\omega^2}$ , la contribution au  $P_1$  de l'onde acoustique longitudinale et prépondérante (toujours supérieure à 96 % du  $P_1$ , entre  $2\bar{1}0$  et  $4\bar{2}0$  d'après le calcul numérique). La mesure du pouvoir diffusant le long de CD et EF permet donc d'atteindre la courbe de dispersion de l'onde acoustique longitudinale.

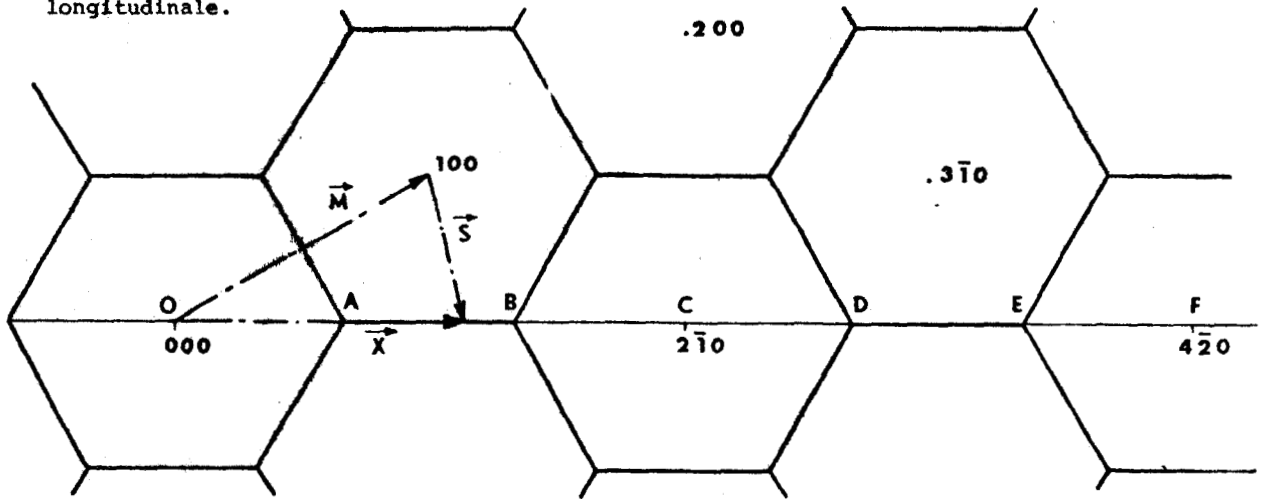


Figure - 2 -

III - DISTANCES ET INTERACTIONS ENTRE LES ATOMES :

1 - Distances entre les atomes :

Pour l'atome  $O_1$ , les différents voisins sont les suivants (figure 1) :

1 <sup>e</sup> voisin	2 atomes : $O_2, O_3$	distance : $d_1 = 2,372 \text{ \AA}^\circ$
2 <sup>e</sup> voisin	4 atomes : $A_2, A_3, B_3, F_2$	$d_2 = 3,436 \text{ \AA}^\circ$
3 <sup>e</sup> voisin	2 atomes : $O_2^{-I}, O_3^I$	$d_3 = 3,716 \text{ \AA}^\circ$
4 <sup>e</sup> voisin	6 atomes : $A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, F_1$	$d_4 = 4,366 \text{ \AA}^\circ$
5 <sup>e</sup> voisin	4 atomes : $A_2^{-I}, A_3^I, B_3^I, F_2^{-I}$	$d_5 = 4,471 \text{ \AA}^\circ$
6 <sup>e</sup> voisin	2 atomes : $O_1^I, O_1^{-I}$	$d_6 = 4,954 \text{ \AA}^\circ$
7 <sup>e</sup> voisin	4 atomes : $B_2, C_3, E_2, F_3$	$d_7 = 4,969 \text{ \AA}^\circ$

Dans le cas où l'on ne tient compte que des 3 premiers voisins, au bord de la zone de Brillouin suivant l'axe d'ordre 2, la plus basse des courbes de dispersion a son énergie qui s'annule.

Ainsi que nous le verrons, la fréquence principale  $\omega_1$  ne dépend que des voisins situés sur des spirales différentes : 2<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup>, 7<sup>e</sup> voisins.

2 - Interactions radiales et angulaires entre les atomes :

Pour les deux raisons précédentes, nous introduisons de façon similaire à Hulin (11) :

- une interaction radiale entre atomes 1<sup>e</sup>, 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup>, 7<sup>e</sup> voisins, de constante de force X1, X2, X3, X4, X5, X7.

avec  $X_i = \frac{4 \psi''_i}{\mu}$        $\psi''_i$  : dérivée seconde du potentiel pour le i<sup>e</sup> voisin par rapport au carré de la distance  $d^2_i$ .  
 $\mu$  : masse d'un atome de sélénium

- une interaction angulaire entre 1<sup>e</sup> voisin dépendant de l'angle  $(\vec{O_1O_2}, \vec{O_1O_3}) = 103^\circ$

avec  $X_A = \frac{4 \phi''}{\mu}$        $\phi''$  : dérivée seconde du potentiel angulaire par rapport à  $\text{Log} [\cos^2 (\vec{O_1O_2}, \vec{O_1O_3})]$

3 - Interaction coulombienne dans le cristal :

Nous avons vu que les atomes 1<sup>e</sup> voisins sont très proches les uns des autres (2,372 Å) ; il est donc possible de penser qu'il y a liaison entre les atomes d'une même chaîne et donc recouvrement des orbitales entre ces atomes premiers voisins. A l'emplacement où se produit le recouvrement des orbitales (entre les atomes premiers voisins) il y a une accumulation localisée de densité électronique. Nous admettrons donc qu'il y a une charge -Ze ponctuelle entre atomes premiers voisins et donc une charge Ze sur les atomes ionisés de sélénium.

Nous ferons l'hypothèse que ces charges de liaison sont assujetties à rester exactement au milieu de la droite joignant 2 atomes (ionisés) premiers voisins.

L'effet dynamique de ces charges en incluant tous les effets d'écrantage correspond à une interaction entre charges  $Z/\sqrt{\epsilon r}$  où  $\epsilon$  est la constante diélectrique relative (12).

Nous aurons donc 3 types de coefficient de couplage :

- C(ions, ions)
- C(ions, charge de liaison)
- C(charge de liaison, charge de liaison)

Puisque nous faisons l'approximation harmonique, le potentiel W est une forme quadratique qui se développe de la façon suivante :

$$W = W_0 + W(i-i) + W(i-cl) + W(cl-cl)$$

La force s'exerçant sur un ion peut donc s'écrire :

$$\vec{F}_j^m = - \text{Grad}_m \vec{j} W = - \text{Grad}_m \vec{j} [W(i-i) + W(i-cl)]$$

$$F_j^m = - \frac{\partial W(i-i)}{\partial u_j} - \frac{\partial W(i-cl)}{\partial u_j} = \sum_{\alpha \beta} C_{j k}^m (i-i)_{\alpha \beta} u_{\alpha} - \sum_{\alpha \beta} C_{j k'}^m (i-cl)_{\alpha \beta} u_{\alpha}$$

Or la charge de liaison (p', k') est assujettie à rester au milieu de la droite joignant les 2 ions les plus proches, que l'on note (p', k'+1) et (p', k'-1)

Donc :

$$u_{k'}^{p'} = \frac{1}{2} [u_{k'+1}^{p'} + u_{k'-1}^{p'}]$$

Nous obtenons donc :

$$F_{\alpha}^m = - \sum_{\beta} [C_{\alpha\beta}^{jk} (i,1) + \frac{1}{2} C_{\alpha\beta}^{j+1} (i,c1) + \frac{1}{2} C_{\alpha\beta}^{j-1} (i,c1)] u_{\beta}^k$$

On appelle  $C_{\alpha\beta}^{jk}$  (total) l'expression dans le crochet précédent

Nous obtenons alors :

$$F_{\alpha}^m = - \sum_{\beta} C_{\alpha\beta}^{jk} (total) u_{\beta}^k$$

Nous retrouvons donc alors une matrice de Fourier classique pour le terme supplémentaire de Coulomb.

$$r_{\alpha\beta}^{jk}(\vec{s}) = \sum_{\gamma} \frac{C_{\alpha\beta}^{jk} (total)}{\sqrt{p_{\gamma}^2}} e^{-2i \vec{s} \cdot \vec{p}_{\gamma}}$$

$$r_{\alpha\beta}^{jk}(\vec{s}) = \frac{e^2 z^2}{4\pi \epsilon \mu} \sum_{\gamma} e^{-2i \vec{s} \cdot \vec{p}_{\gamma}} b_{\gamma}^{jk}$$

avec :

$$b_{\alpha\beta}^{jk} = \frac{\theta^2}{\theta x_{\alpha} \theta x_{\beta}} \left[ \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}_{\beta}^p|} - \frac{1}{2|\vec{x} - \vec{x}_{\beta+1}^p|} - \frac{1}{2|\vec{x} - \vec{x}_{\beta-1}^p|} \right] \quad x = x_j$$

Comme ce terme converge très lentement, nous l'avons calculé par somme d'Ewald.

#### IV - CALCUL DES FREQUENCES PRINCIPALES :

Nous avons calculé chacun des termes de la matrice de Fourier, en prenant en compte les 6 constantes de forces radiales, la constante de force angulaire et l'interaction coulombienne.

Cette matrice de Fourier admet au centre de la zone de Brillouin ( $\vec{s}=0$ ), dans la base adaptée à la symétrie (16), la réduction suivante :

$$\begin{bmatrix} \alpha & & & & & \\ & \beta & & & & \\ & & \alpha & \gamma & & \\ & & \gamma & \beta & & \\ & & & & \alpha & \gamma \\ & & & & \gamma & \beta \end{bmatrix}$$

avec si on pose :

$$\pi^{-1} = \begin{pmatrix} 0_1 & 0_2 & 0_1 & 0_3 \end{pmatrix} = \frac{3\rho^2}{2} - \frac{c^2}{9}$$

$$\Delta^{-1} = (0_1 0_2)^2 = 3\rho^2 + \frac{c^2}{9}$$

$$x = a/\rho = 4,44$$



$$\alpha' = 9 \rho^2 [(X1 + X3 + 2 X7) + 2(1 - x/2)^2 (X2 + X5) + (\pi - 2\Delta)^2 XA] + 62,1 Z^2$$

$$\beta' = \frac{3a^2}{2} (X2 + X5 + 4 X7) + 35,1 Z^2$$

$$\alpha = \frac{c^2}{3} [X' + 2 X2 + 4 X3 + 8 X5 + 2 X7 + (\Delta + \pi)^2 XA] + 17,3 Z^2$$

$$\beta = \frac{9\rho^2}{2} [X1 + X3] + 2(1 - x + x^2/3) (X2 + X5) + 2(1 + x^2/3) X7 + (2\pi - \Delta)^2 XA + 23,2 Z^2$$

$$\gamma = \rho c \sqrt{\frac{3}{2}} [X1 - 2 X3 + 2 X7 + (2 - x) (X2 - 2 X5) + (\Delta + \pi) (\Delta - 2\pi) XA] - 11,1 Z^2$$

Nous avons donc :

$$\omega^2 (A2) = \beta'$$

$$\omega^2 (E^1) = \frac{1}{2} [\alpha + \beta - \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4\gamma^2}]$$

$$\omega^2 (A1) = \alpha'$$

$$\omega^2 (E^2) = \frac{1}{2} [\alpha + \beta + \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4\gamma^2}]$$

Nous retrouvons donc bien le fait qu'il n'existe que 4 fréquences principales distinctes.

#### V - CALCUL DES CONSTANTES ELASTIQUES DE VOIGT :

En utilisant la méthode des ondes longues décrite précédemment et en posant :

$$A1 = \frac{9\sqrt{3}}{2\sqrt{\alpha'}} \rho^3 [X1 + X3 + (2 - x) (1 - x + \frac{x^2}{3}) (X2 + X5) + 2(1 + \frac{x^2}{3}) X7 + (\pi - 2\Delta)^2 XA]$$

$$+ 4,34 Z^2$$

$$A2 = (2\sqrt{\alpha'} A1 + 27\sqrt{3}^1 \rho^3 (\pi^2 - \Delta^2) XA) / 4\sqrt{\alpha\beta - \gamma^2} - 7,79 Z^2$$

$$A3 = \frac{\rho c^2}{\sqrt{6(\alpha\beta - \gamma^2)}} [X1 + 4 X3 + (2 - x) (X2 + 4 X5) + 2 X7 + (\Delta + \pi)^2 XA] - 1,33 Z^2$$

$$A4 = \frac{3\rho^2 c}{2\sqrt{2(\alpha\beta - \gamma^2)}} [X1 - 2 X3 + (2 - 2x + \frac{x^2}{3}) (X2 - 2 X5) + 2(1 - \frac{x^2}{3}) X7 + (\Delta + \pi) (\Delta - 2\pi) XA] + 6,55 Z^2$$

$$A5 = (\sqrt{2(\alpha\beta - \gamma^2)} A3 + \sqrt{3} \rho c^2 (\Delta^2 - \pi^2) XA) / \sqrt{\alpha'} - 1,77 Z^2$$

Nous obtenons en rappelant que :

v : volume de la maille

\mu : masse d'un atome

$$\frac{v}{\mu} C11 = \frac{81\rho^4}{8} [X1 + X3 + 2(1 - x + \frac{x^2}{3})^2 (X2 + X5) + \frac{x^4}{3} X4 + 13,6 Z^2 + 2(1 + \frac{x^2}{3}) X7 + (2\pi^2 + 3\Delta^2 - 4\Delta\pi) XA] - A1^2 - \alpha A2^2 + 2\gamma A2.A4 - \beta A4^2$$

$$\frac{\nu}{\mu} C33 = \frac{c^4}{27} [X1 + 2 X2 + 16 X3 + 32 X5 + 2 X7 + 4(\Delta + \pi)^2 XA] - A5^2 + 0,45 Z^2$$

$$\frac{\nu}{\mu} C44 = \frac{\rho^2 c^2}{2} [X1 + 4 X3 + 2(1 - x + \frac{x^2}{3})(X2 + 4 X5) + 2(1 + \frac{x^2}{3}) X7 + (\Delta + \pi)^2 XA] - 2\alpha A4^2 + 2\sqrt{2} \gamma A3.A4 - \beta A3^2 + 7,27 Z^2$$

$$\frac{\nu}{\mu} C12 = \frac{27\rho^4}{8} [X1 + X3 + 2(1 - x + \frac{x^2}{3})^2 (X2 + X5) + \frac{x^4}{3} X4 + 2(1 + \frac{x^2}{3})^2 X7 + (7\Delta^2 - 4\Delta\pi - 2\pi^2) XA] - A1^2 + \alpha A2^2 - 2\gamma A2.A4 + \beta A4^2 + 45,3 Z^2$$

$$\frac{\nu}{\mu} C13 = \frac{\rho^2 c^2}{2} [X1 + 4 X3 + 2(1 - x + \frac{x^2}{3})(X2 + 4 X5) + 2(1 + \frac{x^2}{3}) X7 + 2(\Delta + \pi)(2\Delta - \pi) XA] - A1.A5 + 25,6 Z^2$$

$$\frac{\nu}{\mu} C14 = \frac{3\sqrt{3}}{4} \rho^3 c [X1 - 2X3 + (1 - x)(2 - x)(X2 - 2 X5) + 2(1 - x^2) X7 + (\Delta + \pi)(\Delta - 2\pi) XA] - \alpha \sqrt{2} A2.A4 - \beta A3.A4 + \gamma A2.A3 + \sqrt{2} \gamma A4^2 + 52,3 Z^2$$

TROISIEME CHAPITRE

MESURE DU POUVOIR DIFFUSANT  
ET RESULTATS

---

MESURE DU POUVOIR DIFFUSANT

---

La source que nous avons utilisée est un tube scellé à anticathode de cuivre, alimenté sous une tension de 16 kV avec un courant de 36 mA. Avec cette anticathode de cuivre, la raie K du sélénium n'était pas excitée par fluorescence. Le faisceau de rayons X issu du tube était réfléchi par un monochromateur courbé de quartz, puis limité en hauteur et en largeur par deux fentes. Le cristal était placé au centre de la platine du spectromètre, sur une tête goniométrique. Nous avons utilisé un compteur à scintillations dont les contingences d'encombrement nous ont permis d'obtenir les angles de diffusion compris entre 0 et 120°.

Le pouvoir diffusant global moyen expérimental vaut :

$$P_{gm}(\vec{\lambda}) = \frac{\phi(\vec{\lambda})}{\phi_0} \frac{g}{c(\vec{\lambda})} \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b}\right) \frac{1}{d\Omega}$$

a et b : les angles entre la face réfléchissante et les faisceaux incidents et diffusés étaient égaux car nous avons travaillé en réflexion (cristaux opaques) symétrique.

g : est le coefficient d'absorption linéaire électronique

c( $\vec{\lambda}$ ) : intensité diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions d'éclairement et de polarisation :  $\alpha$  (13°21')

c( $\vec{\lambda}$ ) =  $r^2 e.F.L.P(\vec{\lambda})$  avec  $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-13}$  cm.

F.L.P. : facteur de Lorentz polarisation =  $\frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha}$

$\phi_0$  : flux incident

$\phi(\vec{\lambda})$  : est le flux diffusé dans l'angle solide  $d\Omega$  (autour de  $\vec{\lambda}$ ) correspondant au compteur.

Nous avons donc obtenu le pouvoir diffusant global moyen expérimental suivant :

$$P_{gm}(\vec{\lambda}) = \frac{\phi(\vec{\lambda})}{\phi_0} \frac{8860}{F.L.P.(\vec{\lambda})} \frac{1}{d\Omega}$$

Nous avons utilisé la formule précédente qui n'est à priori valable que pour un faisceau incident de rayons parallèles, car les divergences des faisceaux incidents et diffusés étant très faibles (de l'ordre de  $10^{-3}$  rad). Les corrections dites de divergence n'étaient pas nécessaires. Le flux diffusé  $\phi(\vec{\lambda})$  comprend la diffusion Compton, la diffusion de l'air et le bruit de fond du dispositif de comptage électronique.

Ces 3 grandeurs, mesurées ou calculées, ont été soustraites au Pam( $\vec{\lambda}$ ), afin d'obtenir le pouvoir diffusant expérimental P( $\vec{\lambda}$ ).

Les mesures du pouvoir diffusant ont été faites à 293°K pour les 3 axes suivants : axe d'ordre 3, axe d'ordre 2, axe [1,0,0].

Nous avons aussi mesuré la diffusion suivant l'axe d'ordre 2 à la température de l'azote liquide : 77°K.

Pour ces 4 expériences, les mesures ont été faites pour 2 divergences différentes du faisceau diffusé et incident.

RESULTATS

I - COURBE DE PHONONS DE L'ONDE ACOUSTIQUE LONGITUDINALE SUIVANT L'AXE D'ORDRE 2 :

Grâce au pouvoir diffusant mesuré suivant l'axe d'ordre 2, il nous a été possible de calculer la courbe de phonons de l'onde acoustique longitudinale suivant [1,1,0]. La courbe obtenue en rayons X et celle mesurée en diffusion neutronique (9) correspondent parfaitement (figure 3).

Nous retrouvons cet accord sur les courbes obtenues à partir des 2 modèles théoriques.

II - MODELE SANS INTERACTION COULOMBIENNE :

1 - Constantes de forces :

Nous avons d'abord cherché en tenant compte des 6 constantes de forces radiales et de la constante de force angulaire, sans interaction coulombienne, à affiner le modèle sur les 4 fréquences principales et C11, C33, C44.

Nous avons obtenu les constantes de forces suivantes :

- X1 = 149
- X2 = 2,5
- X3 = 7,95       $10^{24} \text{ \AA}^{-2} \text{ s}^{-2}$
- X4 = -1,04
- X5 = 0,5
- X7 = 1,77
- XA = 19,6       $10^{24} \text{ \AA}^2 \text{ s}^{-2}$

Les valeurs des fréquences principales et des constantes élastiques expérimentales et théoriques sont comparées dans les tableaux 3 et 4.

Fréquences principales	$\omega$ (A2)	$\omega$ (E <sup>1</sup> )	$\omega$ (A1)	$\omega$ (E <sup>2</sup> )
Fréquences expérimentales	18,5 ± 1,0	26,5 ± 1,3	43,6 ± 2,2	44,6 ± 2,2
Fréquences théoriques	17,0	26,0	41,2	45,9

$\omega$  en  $10^{12} \text{ sec}^{-1}$

Tableau 3

Constantes élastiques	C11	C33	C44	C12	C13	C14
Constantes expérimentales	187 ± 19	741 ± 75	149 ± 15	71 ± 30	262 ± 400	62 ± 25
Constantes théoriques	212	85	152	53	131	17

C<sub>ij</sub> en  
10<sup>9</sup>  
dyn/cm<sup>2</sup>

Tableau 4

Nous pouvons prendre comme point de comparaison pour les constantes de forces, celles obtenues par Marion (13) pour le Tellure :

$$- X1 = 38,9 \cdot 10^{24} \frac{\text{g}}{\text{Å}^2 \text{s}^{-2}}$$

$$- X2 = 6,4 \cdot 10^{24} \frac{\text{g}}{\text{Å}^2 \text{s}^{-2}}$$

$$- XA = 11,8 \cdot 10^{24} \frac{\text{g}}{\text{Å}^2 \text{s}^{-2}}$$

Nous voyons donc que la constante de force entre premiers voisins est très importante dans le sélénium : environ 4 fois plus grande que celle dans le tellure.

Les forces entre atomes de chaînes différentes sont faibles : X2 < X3.

Nous avons donc pour le sélénium un cristal composé de chaînes faiblement liées les unes aux autres.

## 2 - Courbes de dispersion des phonons et pouvoir diffusant :

Grâce à la matrice de Fourier, nous avons obtenu les courbes de dispersion des phonons, le P<sub>1</sub> et le P<sub>2</sub> théoriques.

En déduisant du Pgm la diffusion par l'air, la diffusion Compton et le P<sub>2</sub> théorique, nous avons obtenu ce que l'on peut considérer comme le P<sub>1</sub> expérimental si les termes d'ordre supérieur à P<sub>0</sub>, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> sont négligeables, donc pour les vecteurs de diffusion K faibles.

### a- axe d'ordre 2 (figures 4, 5, 6) :

Les courbes de dispersion des phonons sont en accord avec les courbes de dispersion mesurées aux neutrons, surtout la courbe supérieure des acoustiques longitudinales qui est celle intervenant de façon prépondérante pour le P<sub>1</sub> entre (210) et (420).

Le P<sub>1</sub> théorique et le P<sub>1</sub> expérimental sont en bonne concordance entre (210) et (420).

Seule la courbe de phonons optiques inférieurs issue du mode A2 correspondant au mouvement de rotation de la chaîne décroît trop rapidement, en s'éloignant du centre de la zone de Brillouin.

Cette décroissance trop rapide correspond au fait que nous n'avons pas assez tenu compte des faibles interactions entre atomes de chaînes différentes.



Figure - 3 -

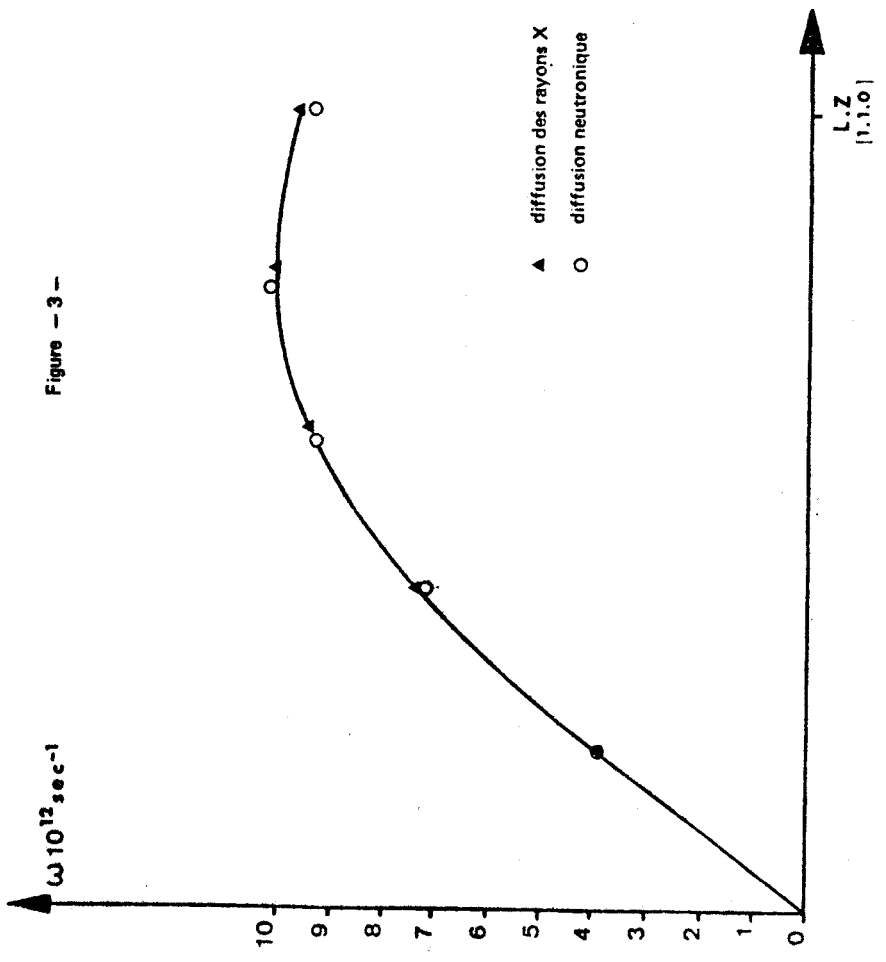


Figure - 4 -

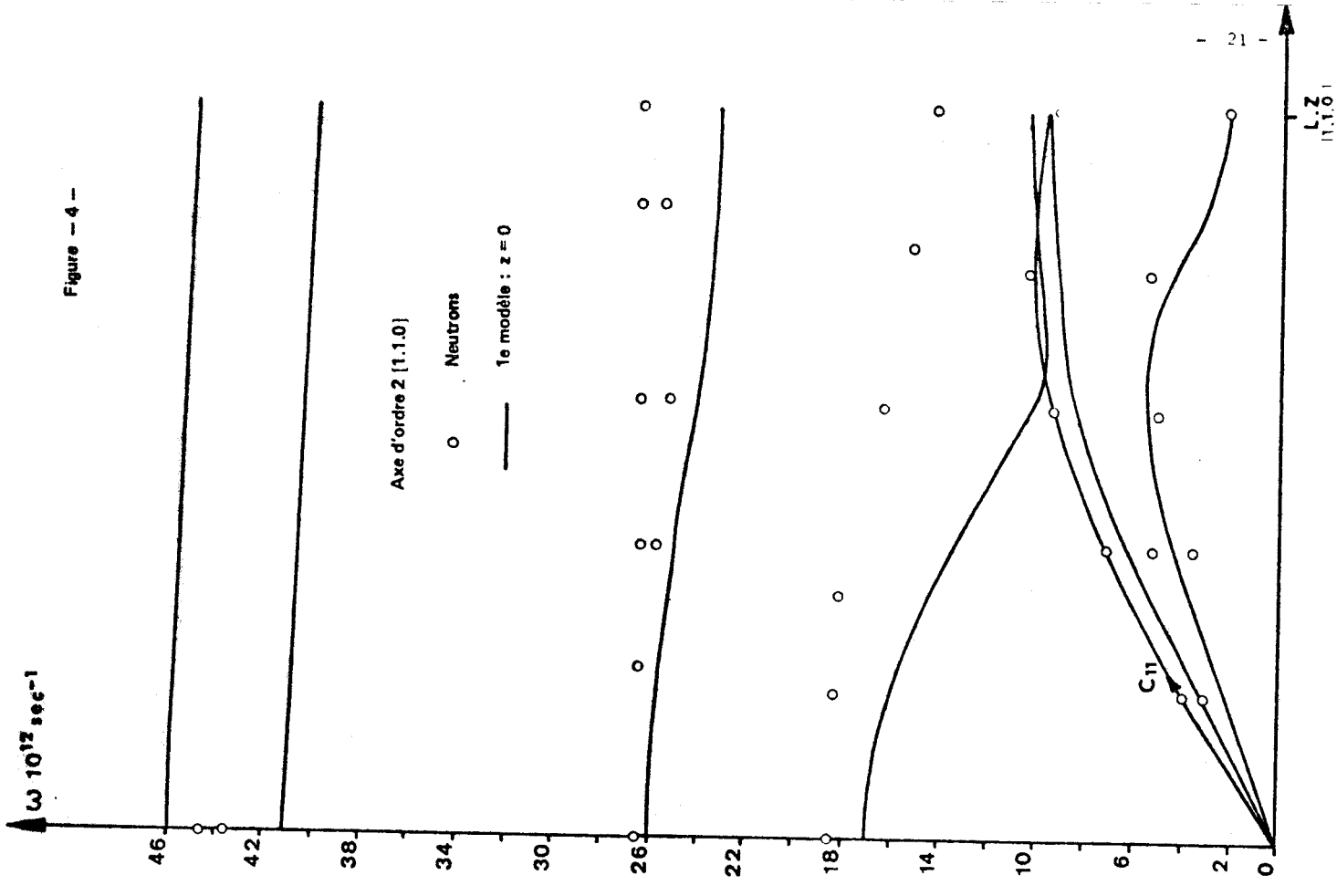


Figure - 5 -

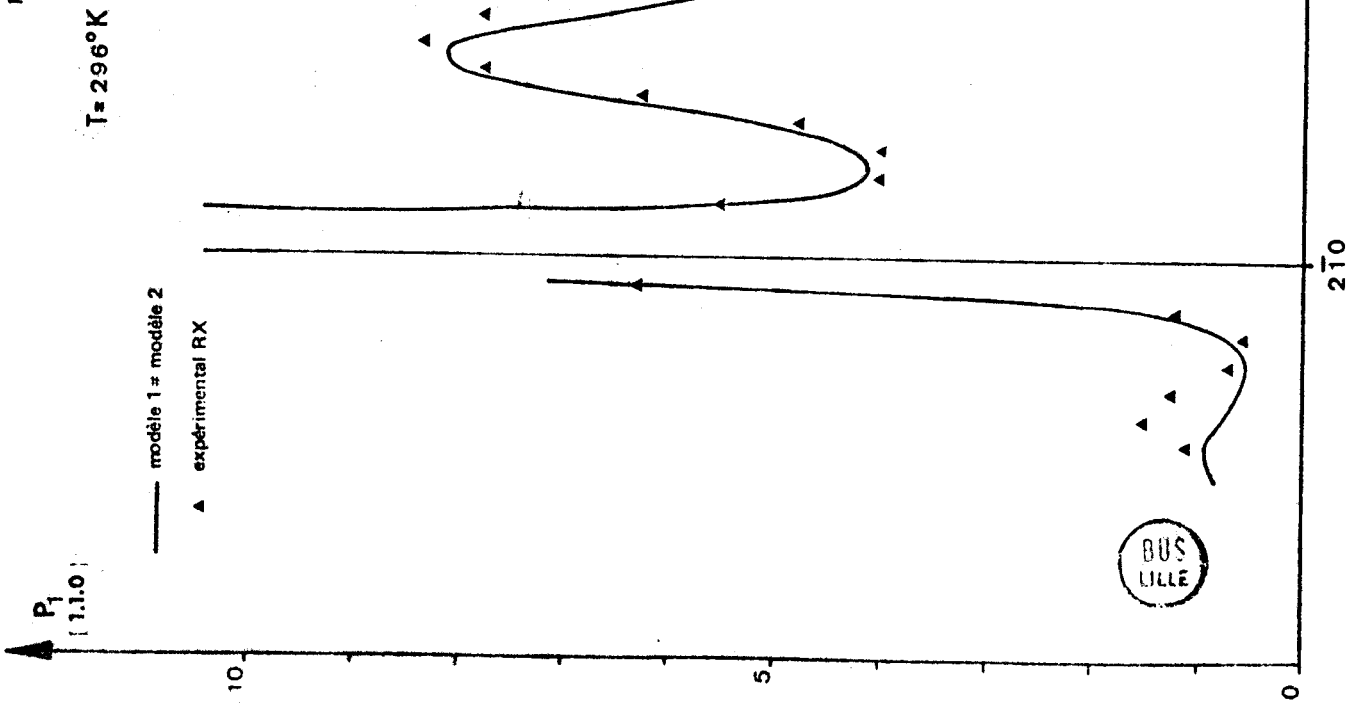


Figure - 6 -

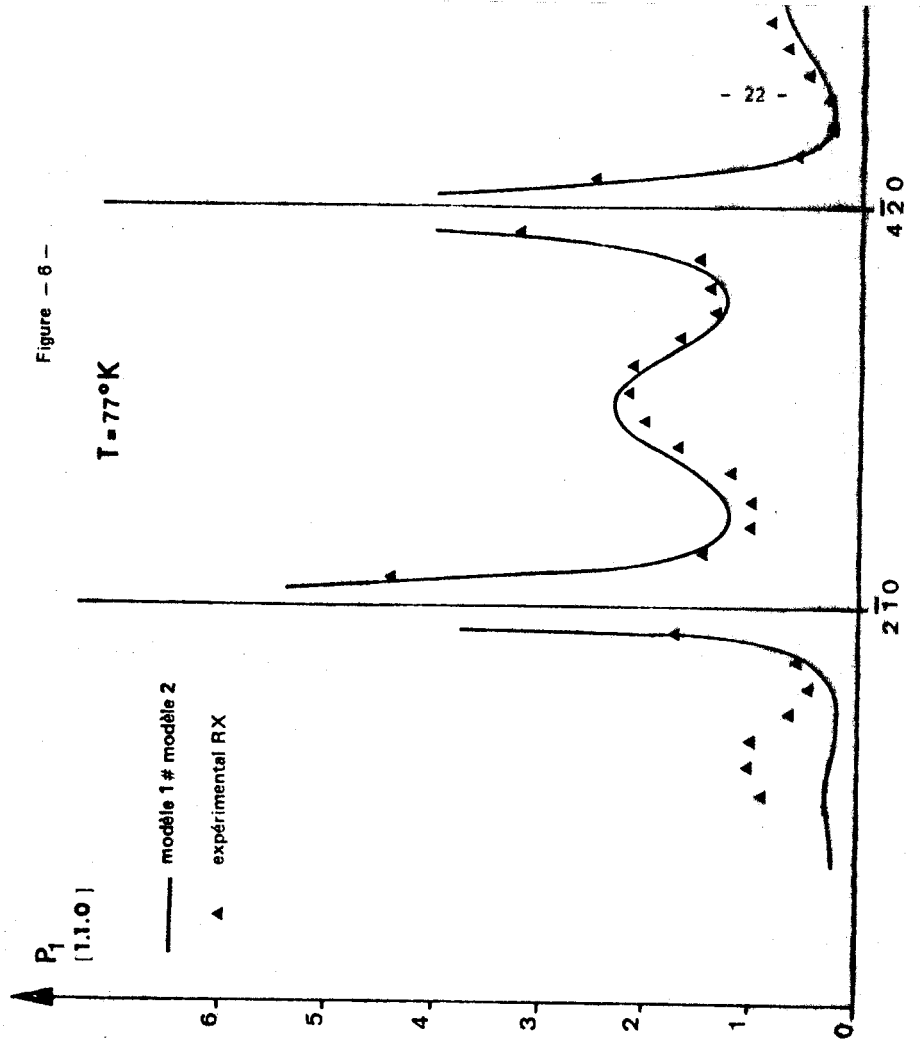




Figure - 7 -

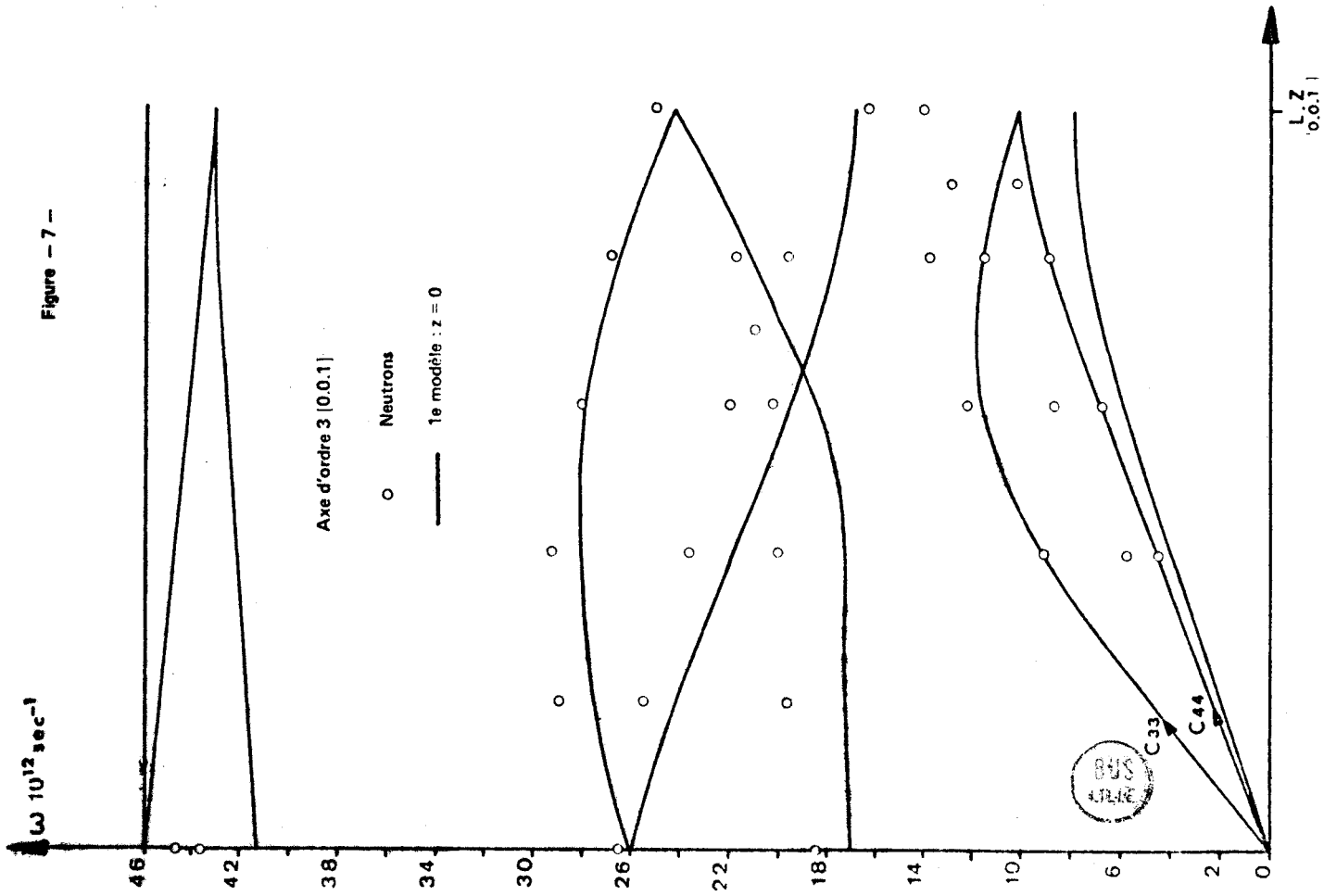


Figure - 8 -

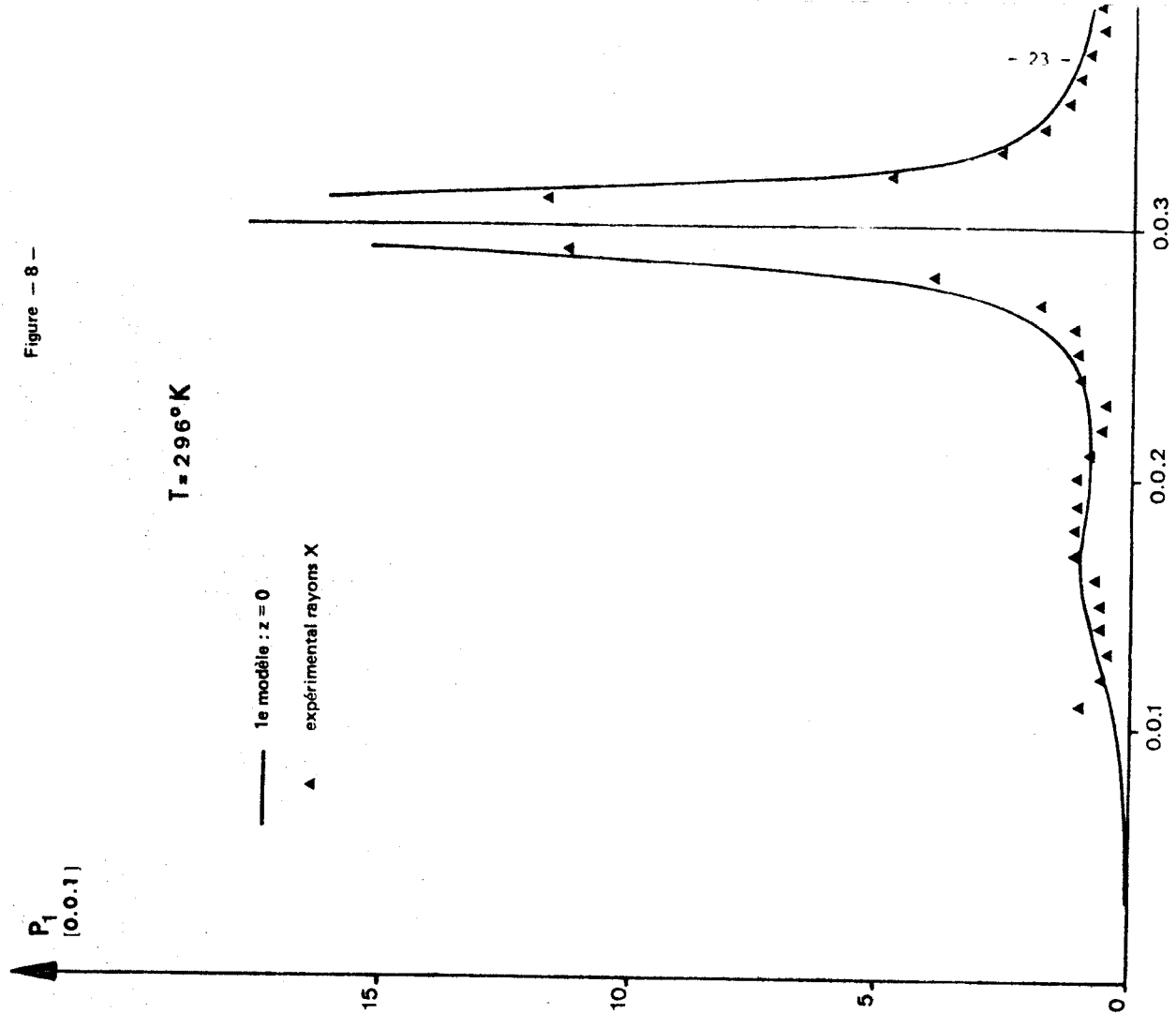


Figure - 9 -

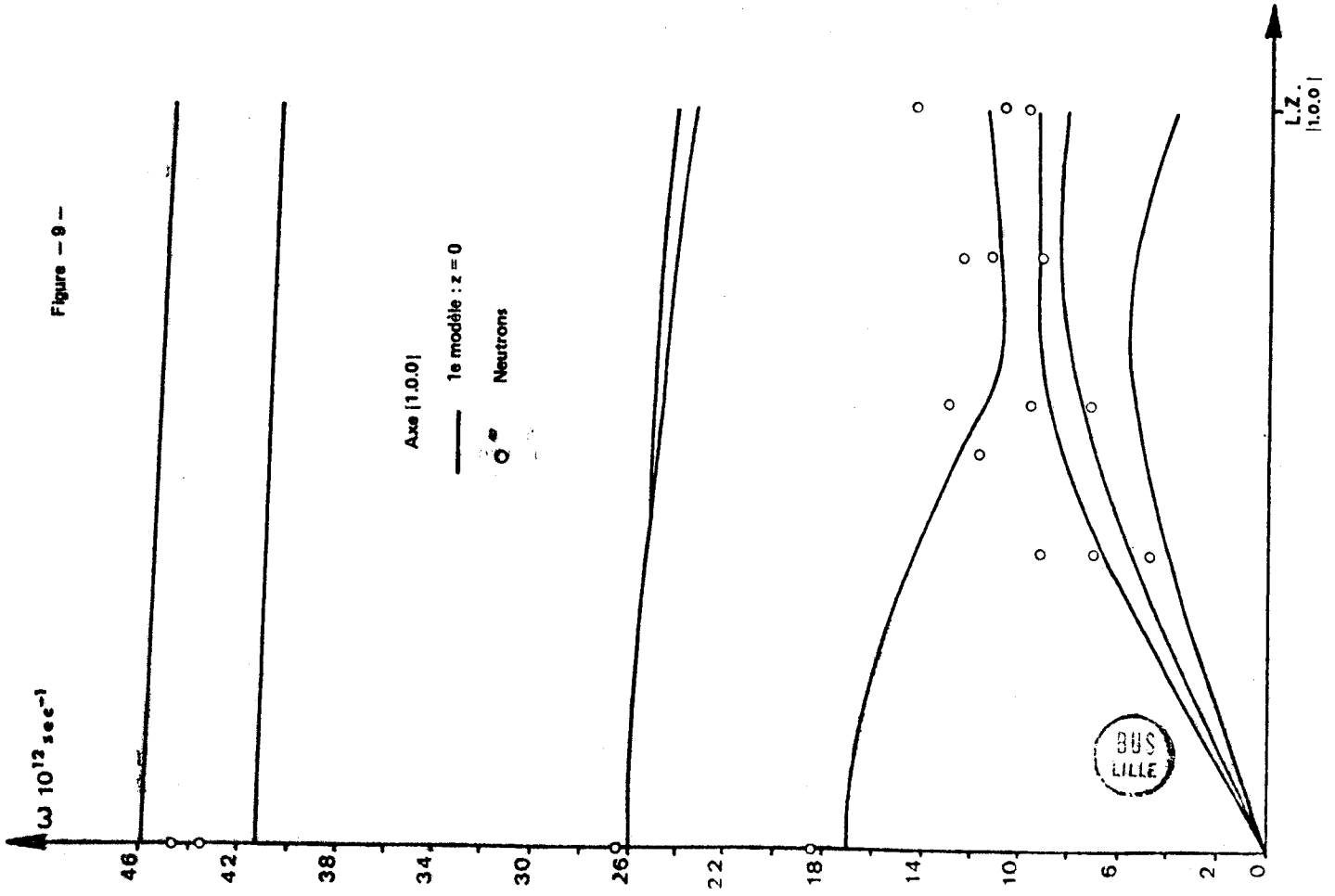
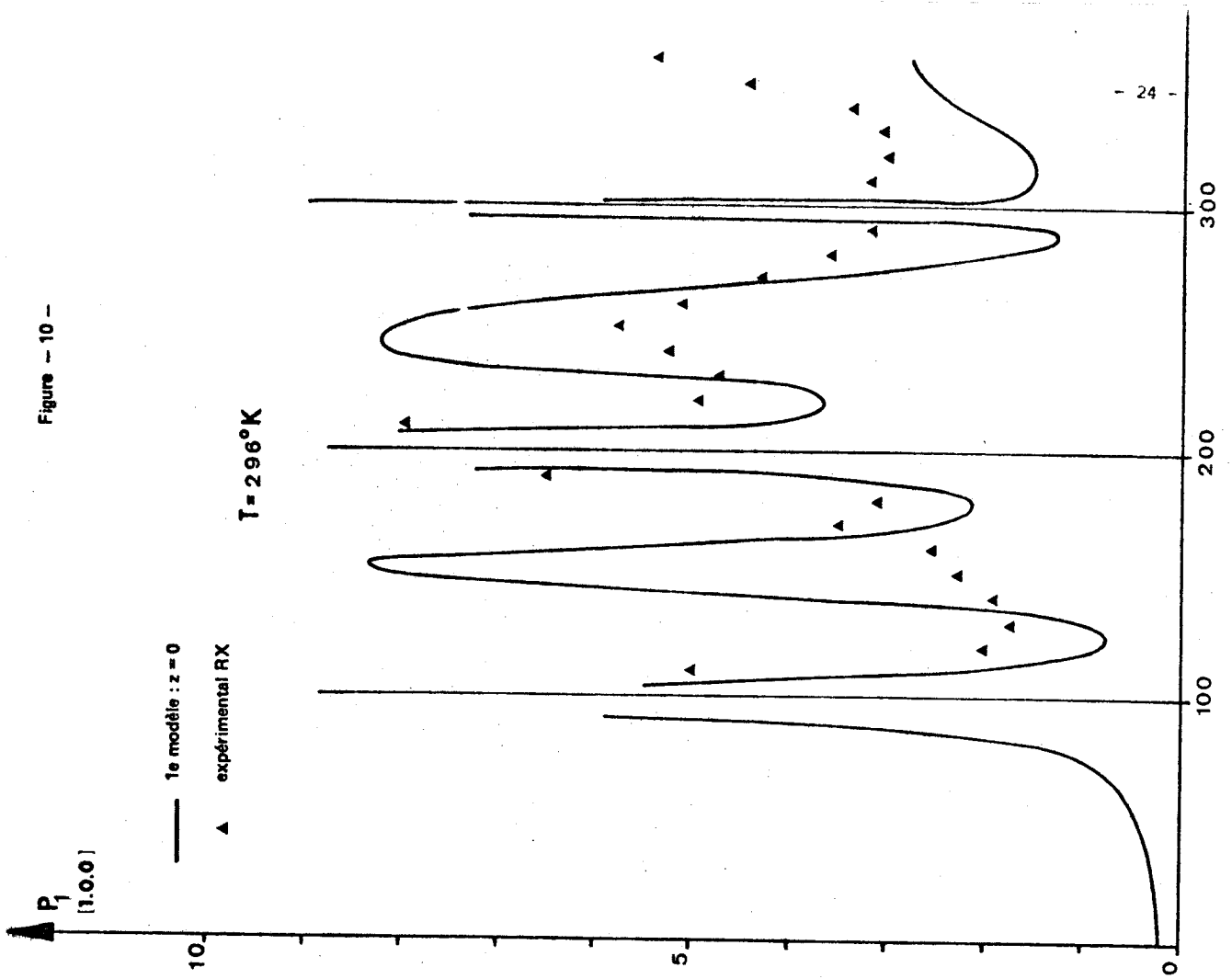


Figure - 10 -



b- axe d'ordre 3 : figure 7, 8.

Suivant cet axe, le pouvoir diffusant est très faible, sauf près des noeuds (0,0,3h). C'est pourquoi le  $P_1$  expérimental est très imprécis, mais correspond malgré cela au  $P_1$  théorique.

c- axe (1,0,0) : figure 9, 10.

Les courbes de dispersion des phonons acoustiques sont trop basses par rapport aux points expérimentaux, ce qui donne un  $P_1$  théorique beaucoup trop important.

II - MODELE AVEC INTERACTION COULOMBIENNE :

1 - Constantes de force :

Nous avons alors cherché à affiner le modèle en introduisant l'interaction coulombienne.

Nous avons obtenu :

- X1 = 149,2
- X2 = 2,2
- X3 = 8,35  $10^{24} \text{ \AA}^{-2} \text{ s}^{-2}$
- X4 = -1,04
- X5 = 0,5
- X7 = 1,42
- XA = 18,3  $10^{24} \text{ \AA}^2 \text{ s}^{-2}$
- Z = 1,3

Les valeurs des fréquences principales et des constantes élastiques expérimentales et théoriques sont comparées dans les tableaux 5 et 6.

Fréquences principales	$\omega_1$ (A2)	$\omega_2$ (F)	$\omega_3$ (A1)	$\omega_4$ (E)
Fréquences expérimentales	$18,5 \pm 1,0$	$26,5 \pm 1,3$	$43,6 \pm 2,2$	$44,6 \pm 2,2$
Fréquences théoriques	17,6	26,1	41,9	45,5

$\omega$  en  $10^{12} \text{ sec}^{-1}$

Tableau 5

Constantes élastiques	C11	C33	C44	C12	C13	C14
Constantes expérimentales	$187 \pm 19$	$741 \pm 75$	$149 \pm 15$	$71 \pm 30$	$262 \pm 400$	$62 \pm 25$
Constantes théoriques	208	746	153	58	163	31

Tableau 6

$C_{ij}$  en  $10^9 \text{ dyn/cm}^2$



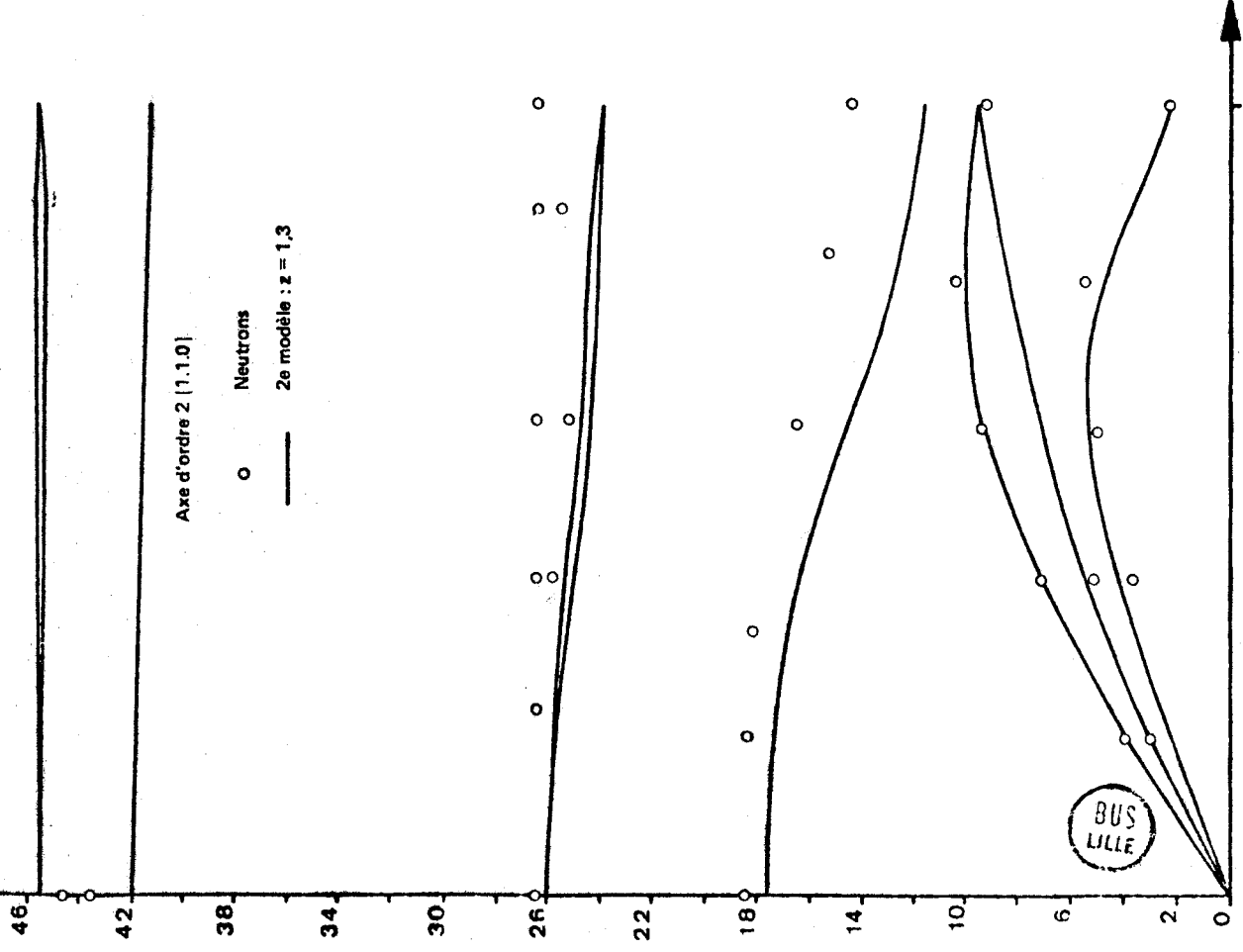
$\omega \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$

Figure - 11 -

Axe d'ordre 2 [1,1,0]

○ Neutrons

— 2e modèle :  $z = 1,3$



BUS LILLE

L,Z [1,1,0]

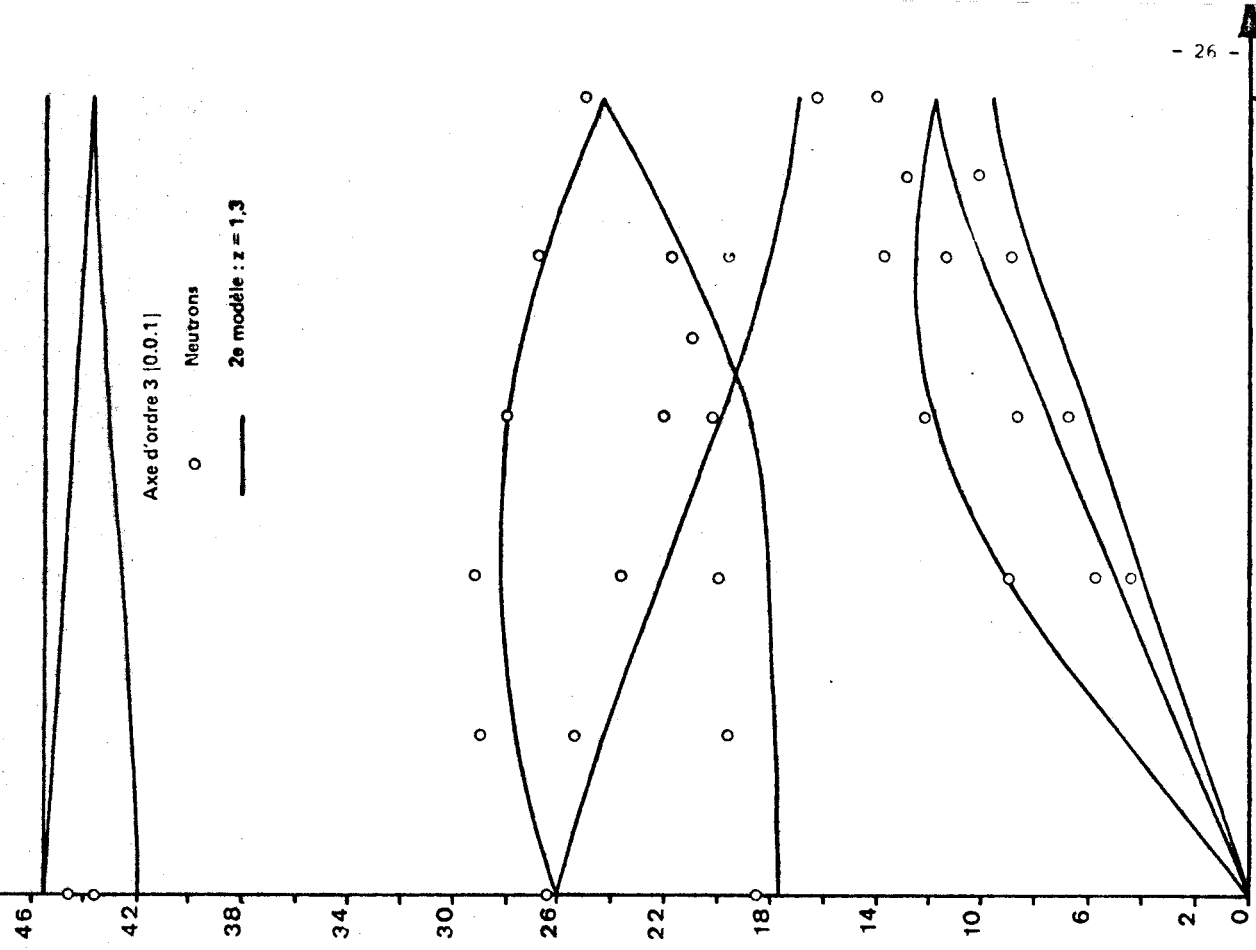
$\omega \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$

Figure - 12 -

Axe d'ordre 3 [0,0,1]

○ Neutrons

— 2e modèle :  $z = 1,3$



L,Z [0,0,1]

Figure - 13 -

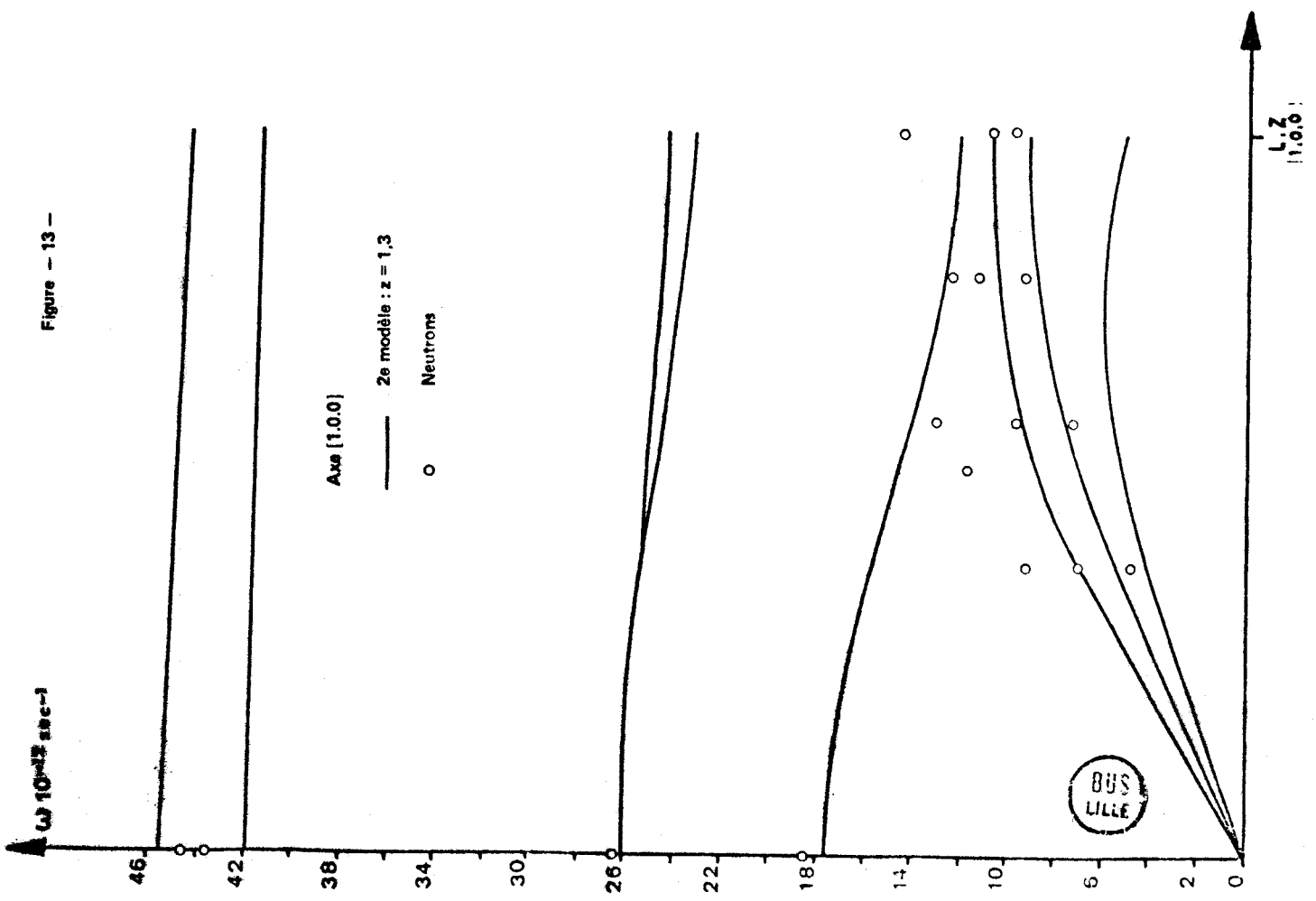
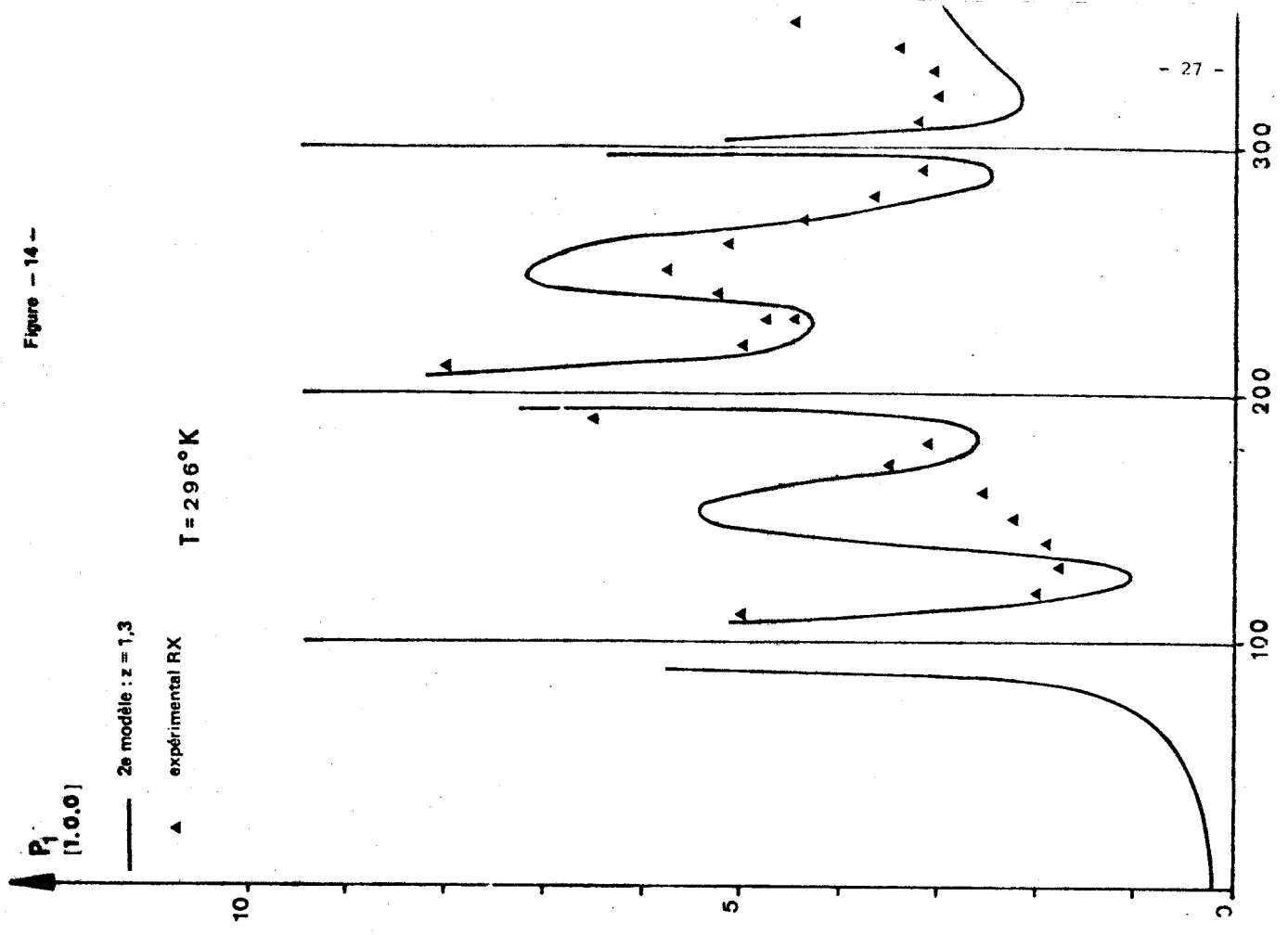


Figure - 14 -



## 2 - Courbes de dispersion des phonons et pouvoir diffusant (figures 11, 12, 13, 14) :

Suivant l'axe d'ordre 2, la plus basse des courbes de phonons optiques issue du mode A2 décroît moins rapidement que dans le modèle précédent, grâce à l'influence entre chaînes des forces coulombiennes.

La plus haute des courbes de phonons acoustiques longitudinale étant toujours identique à la courbe expérimentale, les courbes de diffusion suivant cet axe sont identiques à celles du modèle précédent.

Suivant l'axe d'ordre 3, les courbes de phonons acoustiques théoriques étant légèrement supérieures à ce qu'elles étaient auparavant, le  $P_1$  théorique a légèrement diminué.

Suivant l'axe (1,0,0) le désaccord entre les courbes de phonons acoustiques théoriques et expérimentales a diminué légèrement. Mais nous avons encore un  $P_1$  théorique beaucoup trop important.

### III - CONCLUSIONS :

Gerck, Schröder et Stuke (14) ont proposé un modèle où l'interaction entre 1<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> voisins étant choisie tensorielle, alors que l'interaction entre second voisin était de type radiale.

Ce modèle où intervenaient 7 paramètres ne correspond que très imparfaitement aux courbes expérimentales de dispersion des phonons surtout pour les courbes de phonons acoustiques et pour les courbes de phonons optiques les plus basses.

Nakayama et Odajima (15) avec un modèle V.F.F. (valence, force, field) ont aussi montré que les forces entre chaînes étaient beaucoup plus faibles que celles à l'intérieur d'une chaîne.

Cependant leur modèle qui comportait 6 paramètres ne rendait absolument pas compte de la courbe de phonons optiques la plus basse, celle issue du mode A2. Ce modèle donne  $W(A2) = 9.10^{12} \text{sec}^{-1}$  au lieu de  $18,5.10^{12} \text{sec}^{-1}$ .

Nous avons donc montré qu'il n'était possible de décrire la dynamique d'un cristal de sélénium qu'en tenant compte des forces coulombiennes dues au recouvrement des orbitales des atomes proches voisins.

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

=====

- |      |   |      |           |
|------|---|------|-----------|
| (1)  | MORT J.<br>J. Appl. Phys  | 1967 | 38 - 3414 |
| (2)  | VEDAM K., MILLER D.L., RAY R.<br>J. Appl. Phys.   | 1966 | 37 - 3432 |
| (3)  | MOORADIAN A., WRIGHT G.B.<br>Proceedings of the international symposium<br>on the physics of selenium and tellurium<br>PERGAMON Press | 1967 |           |
| (4)  | CALDWELL R.S., FAN H.Y.<br>Phys. Rev.   | 1959 | 114 - 664 |
| (5)  | GERCK R., SCHRODER M., STUKE J.<br>Phys. Status Solidi  | 1967 | 24 - 99   |
| (6)  | LUCOVSKY G., KEEZER R.C., BURSTEIN E.<br>Solid State Comm.  | 1967 | 5 - 439   |
| (7)  | AXMANN A., GISSLER W.<br>Phys. Status Solidi  | 1967 | 19 - 721  |
| (8)  | UNGER P., CHERIN P.<br>Proceedings of the international symposium<br>of the physics of selenium and tellurium<br>PERGAMON PRESS       | 1967 |           |
| (9)  | LASSIER B., KAY M., HAMILTON W.C.<br>To be published  |      |           |
| (10) | BARN M., HUANG K.<br>Dynamical theory of cristal lattices<br>CLARENDON PRESS - OXFORD   | 1954 |           |
| (11) | HULIN<br>Thèse - annales de physique  | 1963 |           |
| (12) | COWLEY E.R.<br>Can. J. Phys   | 1973 | 51 - 843  |
| (13) | MARION G.<br>Thèse LILLE - Université des Sciences<br>et Techniques   | 1971 |           |
| (14) | GERCK, SCHRODER, STUKE<br>Phys. Stat. Solidi  | 1967 | 24 - 99   |
| (15) | NAKAYAMA, ODAJIMA<br>Journal of the physical society of Japan   | 1973 | 34 - n° 3 |
| (16) | MARION  |      |           |

DIFFUSION INCOHERENTE ET QUASI - ELASTIQUE  
DU SUCCINONITRILE DANS SA PHASE PLASTIQUE

---



PREMIER CHAPITRE

RESULTATS EXPERIMENTAUX PREALABLEMENT  
ACQUIS SUR LE SUCCINONITRILE DANS SA  
PHASE PLASTIQUE

---

RESULTATS EXPERIMENTAUX PREALABLEMENT ACQUIS SUR

LE SUCCINONITRILE DANS LA PHASE PLASTIQUE

---

I - RAPPELS SUR LES CRISTAUX PLASTIQUES :

Les cristaux plastiques sont des cristaux moléculaires, dans lesquels, selon le modèle de Frenkel (1), les molécules effectuent d'importants mouvements de réorientation entre différentes positions d'équilibre.

Le temps de résidence : temps pendant lequel les molécules restent sur une position donnée, est très grand devant le temps de saut : temps de passage d'une position à une autre.

Il en résulte un certain nombre de propriétés physiques remarquables :

- une faible entropie de fusion ( $2,7 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$  pour le succinonitrile)
- un point de fusion élevé par rapport aux corps homologues non plastiques
- une valeur élevée de l'entropie de transition entre les phases solides et plastiques ( $6,4 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$  pour le succinonitrile)
- une tension de vapeur importante : ces cristaux se subliment facilement
- une faible résistance à la déformation.

Les molécules sont le plus souvent de forme globulaire. Dans certains cas, elles engendrent une sphère, soit par rotation autour d'un axe, soit encore par la rotation de certains de leurs radicaux. Le système cristallin est en général cubique faces centrées. Le succinonitrile,  $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ , qui est un cristal plastique dont les molécules ne sont pas globulaires, constitue depuis plusieurs années l'un des sujets d'étude du laboratoire (2-10).

Sa phase plastique s'étend sur un large domaine de température ( $T_t = 233^\circ\text{K} - T_f = 331^\circ\text{K}$ ), de part et d'autre de la température ambiante, ce qui simplifie la préparation et la conservation des monocristaux, ainsi que leur étude en fonction de la température.

II - STRUCTURE DU SUCCINONITRILE :

La phase plastique cristallise dans le système cubique centré (classe  $m\bar{3}m$ ), avec 2 molécules par maille cubique.

La valeur du paramètre de la maille cubique est (8) :

$$a = (6,271 \pm 0,003) \text{ \AA} \text{ à } T_t = 233^\circ\text{K} \text{ et } a = (6,386 \pm 0,003) \text{ \AA} \text{ à } T_f = 331^\circ\text{K}.$$

La variation du paramètre  $a$  de la maille en fonction de la température est linéaire dans toute la phase plastique avec un coefficient linéaire de dilatation thermique :

$$\alpha = (1,85 \pm 0,01) 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Le coefficient de remplissage de la maille cubique décroît linéairement de 0,725 à la température de transition  $T_t$ , à 0,685 à  $T_f$ .

### III - FORMES ET POSITIONS DES MOLECULES DE SUCCINONITRILE :

Dans la phase plastique, la molécule présente (figure 1) deux configurations gauches (g1 et g2) et une configuration trans (t) qui se déduisent les unes des autres par rotation de 120° d'un groupement -CH2-C≡N autour de l'axe C-C central, qui reste toujours aligné suivant une diagonale du cube.

Les isomères gauches, de symétrie C2 étant plus stables dans les phases solides que l'isomère trans de symétrie C2h, la proportion de molécules gauches dans le cristal, qui est de 1 dans la phase cristalline basse température, décroît dans la phase cristal plastique de 0,80 à 0,76 (7) quand la température passe de 233°K à 331°K. Dans la phase vapeur, seules les molécules trans sont stables.

Fontaine (2) a montré que pour décrire ses différentes positions, la molécule effectue deux types de mouvements de réorientation :

- rotation de 120° d'un groupement -CH2-C≡N autour de la liaison centrale C-C de la molécule, qui coïncide avec une diagonale du cube. Ce mouvement permet de passer d'un isomère gauche à un isomère trans et réciproquement.

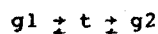
- rotation d'ensemble de la molécule sous la forme trans, de 90°, autour de l'axe d'ordre 4 du cube sur lequel sont alors quasiment localisés les deux atomes d'azote. Ce mouvement permet à une molécule trans d'avoir sa liaison C-C sur une autre diagonale principale.

L'encombrement stérique important de la maille introduit des corrélations d'orientation entre molécules secondes voisines, réduisant ainsi localement le nombre d'orientations moléculaires (16).

De même, les interactions dipolaires (l'isomère gauche a un moment diélectrique de l'ordre de 3,9 Debye) sont elles aussi à l'origine de corrélations d'orientations à longue portée.

### IV - TEMPS DE RELAXATION DE LA REACTION D'ISOMERISATION :

Fontaine et Fouret (7) ont analysé la réaction d'isomérisation :



Ils ont posé :

-  $k_{gt}$  et  $k_{tg}$  les probabilités de passage d'un isomère gauche (g1 par exemple) à l'isomère trans et inversement.

La probabilité de passage  $k_{gg}$  de l'isomère g1 à l'isomère g2 étant négligée.

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

et ont obtenu :

$$\frac{\partial N_t}{\partial t} = - 2 k_{tg} N_t + k_{gt} N_g$$

$$\frac{\partial N_g}{\partial t} = 2 k_{tg} N_t - k_{gt} N_g$$

$N_g$  et  $N_t$  étant le nombre total de gauche et de trans.

L'équation caractéristique de ce système d'équations a deux racines 0 et  $-(2 k_{tg} + k_{gt})$ .

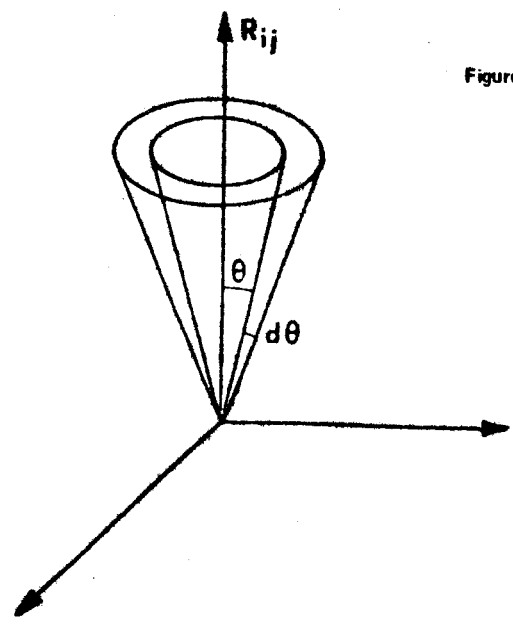
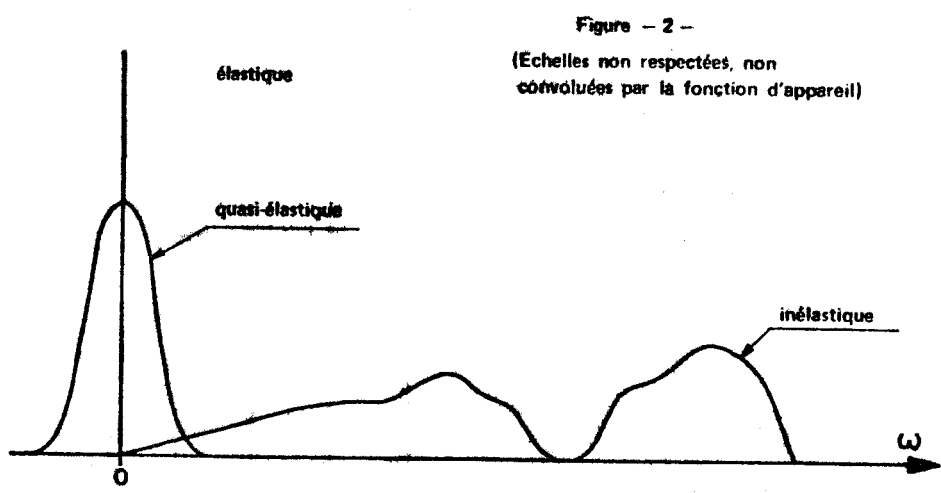
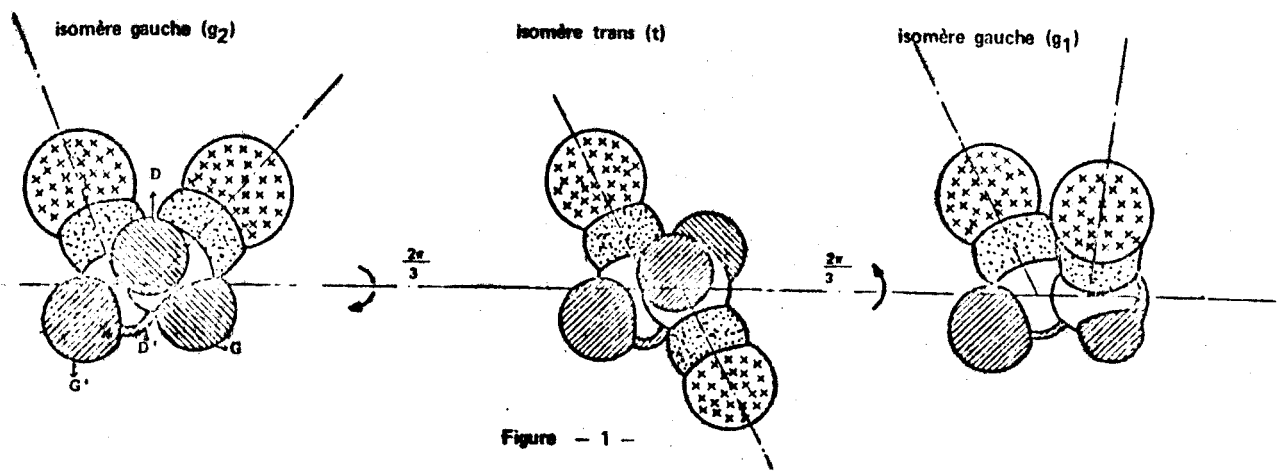


Figure - 3 -

La première donne le rapport du nombre d'isomères trans par rapport au nombre d'isomères gauches à l'équilibre :

$$\frac{N_t}{N_g} \text{ (équilibre)} = \frac{k_{gt}}{2 k_{tg}}$$

La seconde détermine l'unique temps de relaxation caractéristique de la réaction d'isomérisation :

$$\tau = \frac{1}{k_{gt} + 2 k_{tg}} \quad \text{qui n'est lié qu'aux mouvements trans-gauche et gauche-trans.}$$

#### V - ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE ET DE LA DIFFUSION RAYLEIGH :

Longueville et Fontaine (3-9) ont relié la relaxation diélectrique et la diffusion Rayleigh (11) au temps de relaxation de la réaction d'isomérisation.

Dans les deux expériences : relaxation diélectrique et diffusion Rayleigh, ils n'ont mesuré qu'un temps de relaxation unique, identique dans les 2 cas.

Comme ces deux phénomènes physiques, ainsi que le temps de relaxation de la réaction d'isomérisation, ne sont liés qu'aux mouvements gauche-trans et trans-gauche, ils en ont déduit que le temps de relaxation théorique caractéristique de la réaction d'isomérisation  $\frac{1}{k_{gt} + 2 k_{tg}}$  est de l'ordre de grandeur de l'unique temps de relaxation expérimental, mesuré en relaxation diélectrique et en diffusion Rayleigh.

#### VI - ETUDE DE L'EFFET BRILLOUIN :

Fontaine a interprété les mesures faites entre 0 et 15 GHz de l'effet Brillouin dans le succinonitrile (12).

N'ayant observé qu'un seul temps de relaxation, il a fait l'hypothèse liée à la gamme de fréquences utilisées, que celui-ci était dû à la réaction d'isomérisation. Il a pu alors retrouver les courbes expérimentales avec un temps de relaxation environ 6 fois plus petit que celui mesuré précédemment.

#### VII - DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS :

Turnbull et Leadbetter (13-14) ont mesuré la diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons par le succinonitrile.

En prenant l'hypothèse que l'élargissement du pic de diffusion quasi-élastique est uniquement dû à la réorientation de l'isomère trans, ils ont trouvé un temps de relaxation identique à celui trouvé en diffusion Brillouin.

L'hypothèse qu'ils ont utilisé paraît peut réaliste, puisqu'elle revient à dire que dans la gamme de températures où ils ont travaillé, la proportion de molécules trans dans le cristal est toujours de 100 % alors que celle-ci est toujours de l'ordre de 20 %.

DEUXIEME CHAPITRE

DIFFUSION INCOHERENTE INELASTIQUE DES NEUTRONS

PAR LE SUCCINONITRILE

---

DIFFUSION INCOHERENTE INELASTIQUE DES NEUTRONS  
PAR LE SUCCINONITRILE

---

I - SPECTRES DE DIFFUSION INCOHERENTE INELASTIQUE DES CRISTAUX PLASTIQUES :

Les mouvements dans lesquels les atomes des molécules interviennent sont les suivants :

- les vibrations du réseau
- les vibrations intramoléculaires
- les mouvements de réorientation de la molécule.

Lorsqu'on envoie un faisceau de neutrons monocinétiques sur un cristal, celui-ci diffuse dans chaque direction de l'espace des neutrons ayant gagné ou perdu de l'énergie par rapport à celle qu'ils avaient dans le faisceau incident.

Cette variation de l'énergie des neutrons provient d'un échange d'énergie avec le cristal et est donc liée directement aux mouvements des atomes de ce cristal.

C'est pourquoi on distingue 2 parties dans les spectres en énergie des neutrons diffusés (figure 2).

1- la partie élastique et quasi-élastique où les transferts sont de faible énergie, donc les phénomènes lents, liée aux réorientations des molécules.

2- La partie inélastique liée au spectre de phonons du cristal.

Les phonons acoustiques, ayant leur énergie qui s'annule au centre de la zone de Brillouin, ont une contribution dans la partie quasi-élastique des spectres diffusés.

On peut montrer que cette contribution à  $S(\vec{Q}, \omega)$  est de la forme  $C+C'Q^4$  avec C et C' des constantes et  $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$  le vecteur de diffusion.

Si l'on ne tient pas compte des corrélations entre les molécules (chapitres I, III), les mouvements de réorientation d'une molécule sont indépendants de ceux des autres molécules.

La diffusion quasi-élastique observée est donc une diffusion incohérente des neutrons, liée à la moyenne du mouvement des molécules individuelles.

II - CALCUL DE LA FONCTION DE DIFFUSION INCOHERENTE  $S(\vec{Q}, \omega)$  :

Comme nous sommes intéressés par les mouvements de réorientation de la molécule, nous n'étudierons que la partie quasi-élastique des spectres de neutrons diffusés, seule partie du spectre sensible à ces mouvements lents.

Les spectres obtenus représentent, convoluée par la fonction d'appareil, la section efficace de la diffusion quasi-élastique, dont on peut montrer qu'elle est égale à :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot d\omega}\right)_{inc} = \frac{k}{k_0} \sum_i \left(\frac{s_i^2 \cdot inc}{2\pi}\right)^2 \cdot S_{inc}^1(\vec{Q}, \omega)$$

avec  $S_{inc}^1(\vec{Q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}^1(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}^1(0)} \rangle e^{-i\omega t} dt$

dΩ : angle solide correspondant au compteur

La somme sur  $i$  s'effectue sur tous les atomes de la maille élémentaire.

$\vec{R}^i(t)$  représente la position de l'atome  $i$  à l'instant  $t$ .

Nous faisons les deux hypothèses classiques suivantes :

- vu les sections de diffusions incohérentes, seuls les hydrogènes diffusent :

- .  $s_{inc} (H) = 79,7$  barns
- .  $s_{inc} (C) = 0,01$  barns
- .  $s_{inc} (N) = 0,4$  barns

- les mouvements de vibration et les mouvements de réorientation sont découplés les uns des autres. Cela signifie que les mouvements de passage d'un puit de potentiel à un autre, sont indépendants des mouvements dans ce puit de potentiel.

Cette hypothèse est vérifiée lorsque l'amplitude des mouvements de la molécule dans un puit de potentiel est faible.

La formule précédente peut alors se simplifier :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{inc} \neq \frac{k}{k_0} \left(\frac{s_{inc}^2(H)}{2\pi}\right) e^{-Q^2 \bar{u}_H^2} \sum_{i=1}^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}^i(t)} e^{-i \vec{Q} \cdot \vec{R}^i(0)} \rangle e^{-i\omega t} dt$$

$\bar{u}_H^2$  : terme de Debye-Waller.  $\bar{u}_H^2$  représente l'amplitude quadratique moyenne des vibrations de translation et de rotation du mouvement fortement anharmonique des 4 hydrogènes.

Si on appelle  $P_{ij}(t)$  la probabilité pour que le  $i^{\text{ème}}$  proton se trouve à l'instant  $t$  sur la  $j^{\text{ème}}$  des 24 positions d'équilibre :

$$S_{inc}^H(\vec{Q}, \omega) = e^{-Q^2 \bar{u}_H^2} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^{24} \int_{-\infty}^{+\infty} P_{ij}(t) \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij}) e^{-i\omega t} dt$$

$\vec{R}_{ij}$  : vecteur liant le  $i^{\text{ème}}$  proton de la molécule sur le  $j^{\text{ème}}$  emplacement, à ce même proton sur son emplacement initial.

### III - FONCTION DE DIFFUSION DU SUCCINONITRILE POLYCRISTALLIN : $S(Q, \omega)$ :

Lorsque l'échantillon de succinonitrile sur lequel on envoie le faisceau de neutrons incidents est un échantillon de poudre finement broyée, les directions de  $\vec{R}_{ij}$  par rapport à  $\vec{Q}$  sont équiprobables.

Il est alors équivalent de dire que pour  $\vec{R}_{ij}$  la direction de  $\vec{Q}$  est équiprobable.

Si on appelle  $\theta$ , l'angle de  $\vec{Q}$  et de  $\vec{R}_{ij}$ , la probabilité pour que  $\vec{Q}$  soit dans l'angle  $\theta, \theta + d\theta$  (figure 3).

$$P(\theta) d\theta = \frac{2 \pi \sin \theta \cdot d\theta}{4 \pi} = \frac{\sin \theta \cdot d\theta}{2}$$

Nous avons alors :

$$S_{inc}^H(Q, \omega) = e^{-Q^2 \bar{u}_H^2} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^{24} \int_0^\pi e^{i Q \cdot R_{ij} \cdot \cos \theta} \frac{\sin \theta}{2} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} P_{ij}(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$S_{inc}^H(Q, \omega) = e^{-Q^2 \bar{u}_H^2} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^{24} J_0(Q \cdot R_{ij}) \int_{-\infty}^{+\infty} P_{ij}(t) e^{-i\omega t} dt$$

avec  $J_0(x) = \frac{\sin x}{x}$



TROISIEME CHAPITRE

CALCUL DE LA FONCTION  
DE DIFFUSION  $S(Q, W)$

---

CALCUL DE LA FONCTION DE DIFFUSION  $S(Q, \omega)$

---

Afin de pouvoir calculer  $S(Q, \omega)$ , nous allons procéder en 2 étapes :

- 1- Calcul des probabilités des configurations des différentes molécules dans la maille élémentaire.
- 2- Calcul des probabilités des positions des protons sur les 24 sites différents dans la maille élémentaire.

I - CONFIGURATIONS DES MOLECULES :

1 - Rappel des positions moléculaires :

Considérons la molécule située au centre du cube.

Nous avons vu que l'axe C-C de la molécule est toujours orienté suivant l'une des 4 diagonales du cube (axes d'ordre 3). Pratiquement, on peut dire que les atomes d'azote sont toujours situés au milieu des faces du cube (figure 4).

L'axe C-C d'une molécule trans passe d'une diagonale principale du cube à une autre par rotation de  $\frac{\pi}{2}$  autour de l'axe d'ordre 4, aligné avec la ligne des azotes.

2 - Indexation des positions moléculaires :

Les positions par rapport à la maille des axes d'ordre 2, 3 et 4 sont sur la figure 5.

Nous appellerons  $\begin{vmatrix} 1 \\ g_{1,2} \end{vmatrix}$  la molécule gauche  $g_1$ , dont l'axe C-C est suivant la diagonale principale 1, et dont l'axe d'ordre 2 coïncide avec l'axe d'ordre 2 diagonale n°2 du cube. Sur la figure 5, c'est la molécule  $Ng_1-C-C'-N'g_1$ .

Nous appellerons  $\begin{vmatrix} 1 \\ g_{2,2} \end{vmatrix}$  la molécule gauche  $g_2$ , dont l'axe C-C est suivant la diagonale principale 1, et dont l'axe d'ordre 2 coïncide avec l'axe d'ordre 2 diagonale n°2 du cube. C'est la molécule  $Ng_2-C-C'-N'g_2$ .

Nous appellerons  $\begin{vmatrix} 1 \\ t_2 \end{vmatrix}$  la molécule trans  $t$ , dont l'axe C-C est suivant la diagonale principale 1, et dont les azotes sont pratiquement alignés suivant l'axe d'ordre 4 n°2. Il s'agit de la molécule  $N't-C-C'-Nt$ .

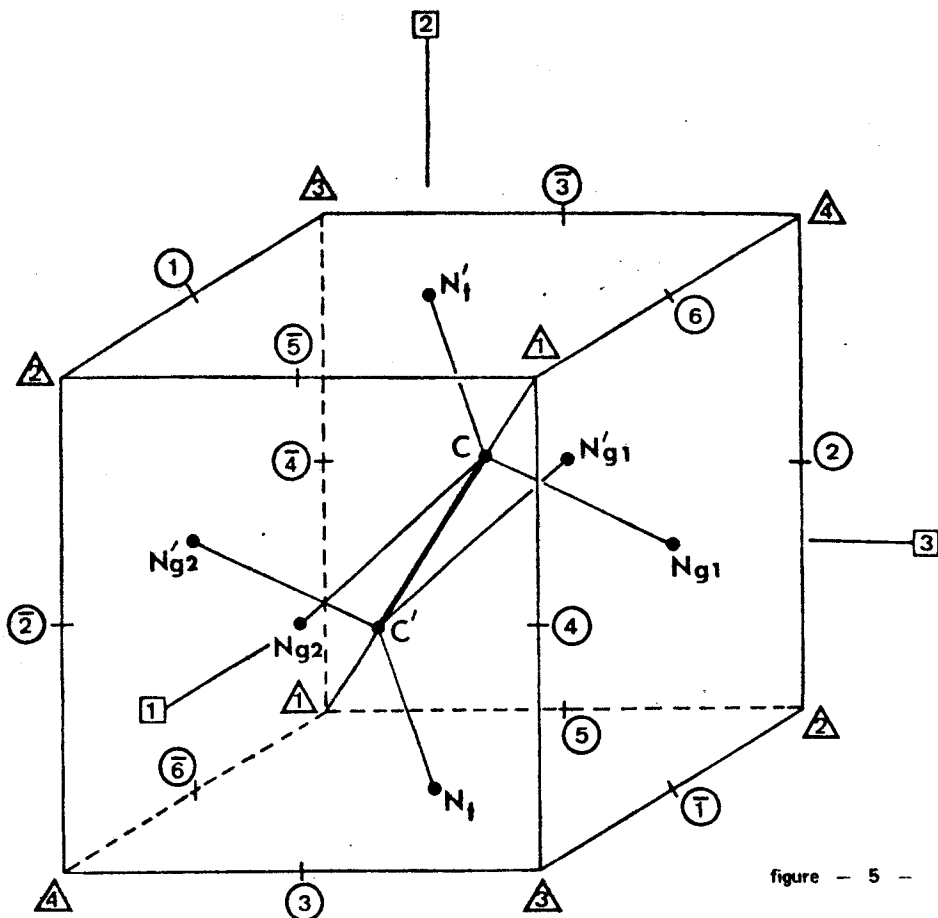


figure - 5 -

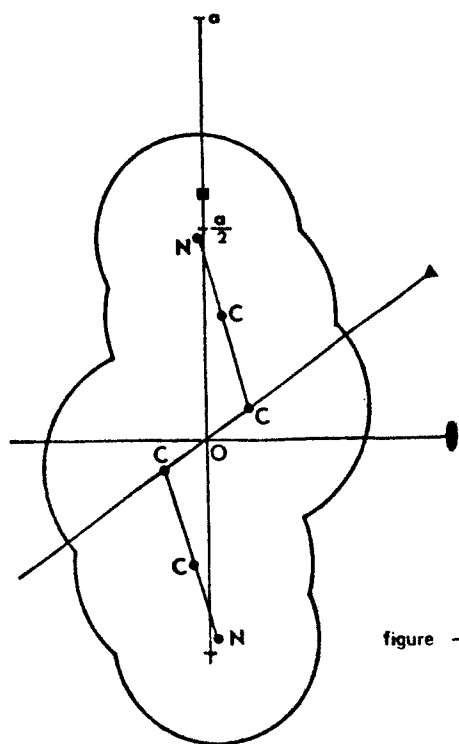


figure - 4 -

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

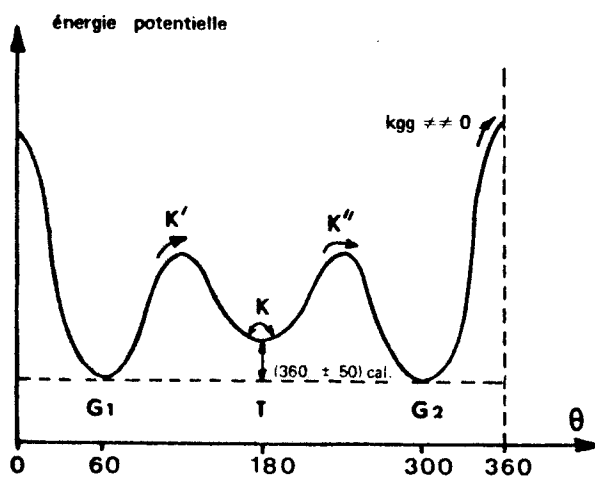


figure - 6 -

## II - PROBABILITES DE PASSAGE D'UNE POSITION A UNE AUTRE :

Soit  $P_{j,k}^1(t)$  la probabilité à l'instant  $t$  pour que la molécule soit  $(\overset{1}{j},k)$ .

Fontaine donne (figure 6) la courbe de l'énergie potentielle de la molécule en fonction de l'angle  $\theta$  du dièdre formé par la liaison centrale C-C et les deux groupements -C≡N. La probabilité  $k_{gg}$  de passage de l'isomère  $g_1$  à l'isomère  $g_2$  en passant par la configuration cis ( $\theta = 0$ ) est négligeable, ceci pour deux raisons :

- lors du passage à la configuration cis, il y a recouvrement des orbitales des deux groupements -C≡N.
- la configuration cis correspond à une énergie potentielle élevée, car les deux dipôles des 2 groupements -CH<sub>2</sub>-C≡N sont alors parallèles.

Nous appellerons :

- $k$  : la probabilité de passage par unité de temps de l'axe C-C d'une molécule trans d'une diagonale principale à une autre, par rotation de  $\frac{\pi}{2}$ .
- $k'$  : la probabilité de passage par unité de temps d'une molécule gauche ( $g_1$  ou  $g_2$ ) à une molécule trans par rotation de  $120^\circ$  autour de la diagonale principale aligné avec l'axe C-C.
- $k''$  : la probabilité de passage par unité de temps d'une molécule trans à une molécule gauche ( $g_1$  ou  $g_2$ ).

## III - CALCUL DES $P_{j,k}^1(t)$ :

Pour chacune des 4 diagonales principales du cube existent 9 molécules différentes. Pour chacune des 36 probabilités, on peut écrire une équation du type :

$$\frac{d P_{g_1,1}^1}{dt} = - 2 k' P_{g_1,1}^1 + k'' P_{t_2}^1 + k'' P_{t_3}^1$$

ou

$$\frac{d P_{t_1}^1}{dt} = k' (P_{g_1,2}^1 + P_{g_1,3}^1 + P_{g_2,\bar{2}}^1 + P_{g_2,\bar{3}}^1) - 4 k'' P_{t_1}^1 + k (P_{t_1}^2 + P_{t_1}^3 - 2 P_{t_1}^1)$$

Analysons la première équation.

La molécule  $\begin{vmatrix} 1 \\ g_1,1 \end{vmatrix}$  ne peut se transformer qu'en molécules trans :  $\begin{vmatrix} 1 \\ t_2 \end{vmatrix}$  et  $\begin{vmatrix} 1 \\ t_3 \end{vmatrix}$ .

Le premier terme du second membre représente donc les départs des molécules  $\begin{vmatrix} 1 \\ g_1,1 \end{vmatrix}$  vers les molécules  $\begin{vmatrix} 1 \\ t_2 \end{vmatrix}$  et  $\begin{vmatrix} 1 \\ t_3 \end{vmatrix}$ . Les 2 autres termes du second membre représentent les mouvements contraires. Ceci permet de représenter les équations d'évolution des  $P_{j,k}^1(t)$  sous la forme matricielle (36x36) de la figure 7.

Dans le but de simplifier les calculs, on utilise la théorie des groupes afin d'obtenir la base adaptée à la symétrie du problème.

Par chaque opération de symétrie  $R$  du groupe du cube, le vecteur colonne  $(P_{jk}^1)$  à 36 composantes se transforme dans le vecteur colonne  $(P_{j',k'}^1)$  et  $(P_{j',k'}^1) = D(R) (P_{jk}^1)$ .

L'ensemble des  $D(R)$  forme une réalisation du groupe.

On détermine par les méthodes habituelles les représentations irréductibles contenues dans le groupe  $D(R)$ .

$$\text{Soit } D(R) = 2 A_{1g} + A_{1u} + 2 E_g + E_u + 2 T_{1g} + 4 T_{2g} + T_{1u} + 2 T_{2u}$$

( $g$  signifie gerade -  $u$  signifie ungerade).

	$P_{g1,1}^1$	$P_{g1,2}^1$	$P_{g1,3}^1$	$P_{t1}^1$	$P_{t2}^1$	$P_{t3}^1$	$P_{g2,1}^1$	$P_{g2,2}^1$	$P_{g2,3}^1$	$P_{g1,6}^2$	$P_{g1,4}^2$	$P_{t1}^2$	$P_{t2}^2$	$P_{t3}^2$	$P_{g2,6}^2$	$P_{g2,4}^2$	$P_{g2,3}^2$	$P_{g1,6}^3$	$P_{g1,2}^3$	$P_{t1}^3$	$P_{t2}^3$	$P_{t3}^3$	$P_{g2,6}^3$	$P_{g2,2}^3$	$P_{g2,5}^3$	$P_{g1,1}^4$	$P_{g1,4}^4$	$P_{t1}^4$	$P_{t2}^4$	$P_{t3}^4$	$P_{g2,1}^4$	$P_{g2,4}^4$	$P_{g2,5}^4$		
$\frac{d}{dt} P_{g1,1}^1$	-2k'			k''	k''																														
$\frac{d}{dt} P_{g1,2}^1$		-2k'		k''		k''																													
$\frac{d}{dt} P_{g1,3}^1$			-2k'	k''	k''																														
$\frac{d}{dt} P_{t1}^1$		k'	k'	-4k''	-2k'			k'	k'																										
$\frac{d}{dt} P_{t2}^1$	k'		k'		-4k''	-2k'		k'	k'																										
$\frac{d}{dt} P_{t3}^1$	k'	k'				-4k''	-2k'	k'	k'																										
$\frac{d}{dt} P_{g2,1}^1$					k''	k''	-2k'																												
$\frac{d}{dt} P_{g2,2}^1$					k''			-2k'																											
$\frac{d}{dt} P_{g2,3}^1$					k''	k''																													
$\frac{d}{dt} P_{g1,6}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g1,4}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g1,3}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t1}^2$				k																															
$\frac{d}{dt} P_{t2}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t3}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,6}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,4}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,3}^2$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g1,6}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g1,2}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t1}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t2}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t3}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,6}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,2}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,5}^3$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g1,1}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g1,4}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g1,5}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t1}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t2}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{t3}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,1}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,4}^4$																																			
$\frac{d}{dt} P_{g2,5}^4$																																			

37111  
SUS

Les vecteurs de la nouvelle base sont liés aux anciens vecteurs de base  $P_{jk}^1$  par les relations suivantes :

$$\begin{pmatrix} a_{1g}^2 \\ e_g^2 \\ e_g^{2'} \\ t_{1g}^2 \\ t_{1g}^{2'} \\ t_{1g}^{2''} \\ t_{2g}^3 \\ t_{2g}^{3'} \\ t_{2g}^{3''} \\ t_{2g}^4 \\ t_{2g}^{4'} \\ t_{2g}^{4''} \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} P_{t1}^1 \\ P_{t2}^1 \\ P_{t3}^1 \\ P_{t1}^2 \\ P_{t2}^2 \\ P_{t3}^2 \\ P_{t1}^3 \\ P_{t2}^3 \\ P_{t3}^3 \\ P_{t1}^4 \\ P_{t2}^4 \\ P_{t3}^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1g}^1 + a_{1u}^1 \\ e_g^1 + e_u^1 \\ e_g^{1'} + e_u^{1'} \\ t_{1g}^1 + t_{1u}^1 \\ t_{1g}^{1'} + t_{1u}^{1'} \\ t_{1g}^{1''} + t_{1u}^{1''} \\ t_{2g}^1 + t_{2u}^1 \\ t_{2g}^{1'} + t_{2u}^{1'} \\ t_{2g}^{1''} + t_{2u}^{1''} \\ t_{2g}^2 + t_{2u}^2 \\ t_{2g}^{2'} + t_{2u}^{2'} \\ t_{2g}^{2''} + t_{2u}^{2''} \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} P_{g1,1}^1 \\ P_{g1,2}^1 \\ P_{g1,3}^1 \\ P_{g1,6}^2 \\ P_{g1,4}^2 \\ P_{g1,3}^2 \\ P_{g1,6}^3 \\ P_{g1,2}^3 \\ P_{g1,5}^3 \\ P_{g1,1}^4 \\ P_{g1,4}^4 \\ P_{g1,5}^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1g}^1 - a_{1u}^1 \\ e_g^1 - e_u^1 \\ e_g^{1'} - e_u^{1'} \\ t_{1g}^1 - t_{1u}^1 \\ t_{1g}^{1'} - t_{1u}^{1'} \\ t_{1g}^{1''} - t_{1u}^{1''} \\ t_{2g}^1 - t_{2u}^1 \\ t_{2g}^{1'} - t_{2u}^{1'} \\ t_{2g}^{1''} - t_{2u}^{1''} \\ t_{2g}^2 - t_{2u}^2 \\ t_{2g}^{2'} - t_{2u}^{2'} \\ t_{2g}^{2''} - t_{2u}^{2''} \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} P_{g2,1}^1 \\ P_{g2,2}^1 \\ P_{g2,3}^1 \\ P_{g2,6}^2 \\ P_{g2,4}^2 \\ P_{g2,3}^2 \\ P_{g2,6}^3 \\ P_{g2,2}^3 \\ P_{g2,5}^3 \\ P_{g2,1}^4 \\ P_{g2,4}^4 \\ P_{g2,5}^4 \end{pmatrix}$$

avec

$$(A) = \frac{1}{36} \begin{pmatrix} 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 \\ 6 & -3 & -3 & 6 & -3 & -3 & 6 & -3 & -3 & 6 & -3 & -3 \\ -3 & 6 & -3 & -3 & 6 & -3 & -3 & 6 & -3 & -3 & 6 & -3 \\ 8 & -4 & -4 & 0 & -4 & 4 & 0 & 4 & -4 & -8 & 4 & 4 \\ 0 & -4 & 4 & 8 & -4 & -4 & -8 & 4 & 4 & 0 & 4 & -4 \\ -4 & 8 & -4 & -4 & 0 & 4 & 4 & -8 & 4 & 4 & 0 & -4 \\ 16 & 0 & 0 & -16 & 0 & 0 & -16 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 \\ 0 & 16 & 0 & 0 & -16 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 & -16 & 0 \\ 0 & 0 & 16 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 & -16 & 0 & 0 & -16 \\ 0 & 8 & 8 & 0 & -8 & -8 & 0 & -8 & -8 & 0 & 8 & 8 \\ 8 & 0 & 8 & -8 & 0 & -8 & 8 & 0 & 8 & -8 & 0 & -8 \\ 8 & 8 & 0 & 8 & 8 & 0 & -8 & -8 & 0 & -8 & -8 & 0 \end{pmatrix}$$



Dans cette base adaptée à la symétrie du problème, les équations différentielles sont les suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} a_{1g}^1 \\ a_{1g}^2 \\ a_{1g}^3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2k' & 2k'' \\ 4k' & -4k'' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{1g}^1 \\ a_{1g}^2 \\ a_{1g}^3 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} e_g^1 \\ e_g^2 \\ e_g^3 \end{bmatrix} = (B) \begin{bmatrix} e_g^1 \\ e_g^2 \\ e_g^3 \end{bmatrix} \quad \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} e_g^{1'} \\ e_g^{2'} \\ e_g^{3'} \end{bmatrix} = (B) \begin{bmatrix} e_g^{1'} \\ e_g^{2'} \\ e_g^{3'} \end{bmatrix} \quad \text{avec } (B) = \begin{bmatrix} -2k' & -k'' \\ -2k' & -4k'' \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} t_{1g}^1 \\ t_{1g}^2 \\ t_{1g}^3 \end{bmatrix} = (C) \begin{bmatrix} t_{1g}^1 \\ t_{1g}^2 \\ t_{1g}^3 \end{bmatrix} \quad \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} t_{1g}^{1'} \\ t_{1g}^{2'} \\ t_{1g}^{3'} \end{bmatrix} = (C) \begin{bmatrix} t_{1g}^{1'} \\ t_{1g}^{2'} \\ t_{1g}^{3'} \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} t_{1g}^{1''} \\ t_{1g}^{2''} \\ t_{1g}^{3''} \end{bmatrix} = (C) \begin{bmatrix} t_{1g}^{1''} \\ t_{1g}^{2''} \\ t_{1g}^{3''} \end{bmatrix} \quad \text{avec } (C) = \begin{bmatrix} -2k' & -k'' \\ -2k' & -2k-4k'' \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} t_{2g}^1 \\ t_{2g}^2 \\ t_{2g}^3 \\ t_{2g}^4 \end{bmatrix} = (D) \begin{bmatrix} t_{2g}^1 \\ t_{2g}^2 \\ t_{2g}^3 \\ t_{2g}^4 \end{bmatrix} \quad \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} t_{2g}^{1'} \\ t_{2g}^{2'} \\ t_{2g}^{3'} \\ t_{2g}^{4'} \end{bmatrix} = (D) \begin{bmatrix} t_{2g}^{1'} \\ t_{2g}^{2'} \\ t_{2g}^{3'} \\ t_{2g}^{4'} \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} t_{2g}^{1''} \\ t_{2g}^{2''} \\ t_{2g}^{3''} \\ t_{2g}^{4''} \end{bmatrix} = (D) \begin{bmatrix} t_{2g}^{1''} \\ t_{2g}^{2''} \\ t_{2g}^{3''} \\ t_{2g}^{4''} \end{bmatrix} \quad \text{avec } (D) = \begin{bmatrix} -2k' & 0 & 0 & 2k'' \\ 0 & -2k' & k'' & k'' \\ 0 & 4k' & -4(k+k'') & 0 \\ 2k' & 2k' & 0 & -2(k+2k'') \end{bmatrix}$$

Pour les 12 derniers termes ungerade de cette base "adaptée", la relation est toujours identique et de la forme :  $\frac{\partial}{\partial t} a_{1u} = -2k' a_{1u}$

Nous avons donc 5 matrices différentes : 1 d'ordre 1, 3 d'ordre 2, 1 d'ordre 4, donnant les équations différentielles par rapport au temps. Il n'y a donc que  $1 + 3 \times 2 + 4 = 11$  valeurs propres différentes pour ces matrices, avec une de ces valeurs propres nulle, correspondant à la condition d'équilibre du cristal.

Les 11 valeurs propres  $\alpha_i$  différentes, négatives ou nulles sont :

$$0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_+ = -(k'+2k'') + \sqrt{\Delta}, \alpha_- = -(k'+2k'') - \sqrt{\Delta}, \alpha'_+ = -(k+k'+2k'') + \sqrt{\Delta'}$$

$$\alpha'_- = -(k+k'+2k'') - \sqrt{\Delta'}, -2k', -2(k'+2k'')$$

$$\text{avec } \Delta = 4k''^2 - 2k'k'' + k'^2$$

$$\Delta' = (2k''+k-k')^2 + 2k'k''$$

Les valeurs  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  étant les 4 valeurs propres de la matrice (D).

Les composantes du vecteur probabilité dans cette base "adaptée" sont donc des combinaisons linéaires d'exponentielles. On trouve, par exemple :

$$e_{ge}^1 = a e^{a+t} + b e^{a-t}$$

$$e_{ge}^2 = - \frac{(k'-2k''+\sqrt{\Delta})}{k''} a e^{a+t} - \frac{(k'-2k''-\sqrt{\Delta})}{k''} b e^{a-t}$$

Les valeurs des constantes a et b sont fonction des conditions expérimentales.

IV - POSITIONS POSSIBLES DES PROTONS :

Dans la maille existent 24 sites différents pour les protons (figure 8) numérotés de 1 à 12 et de  $\bar{1}$  à  $\bar{12}$  (7 et  $\bar{7}$  par exemple, sont symétriques par rapport au centre de la maille cubique).

Chaque molécule comporte 4 protons, mais nous n'étudierons en détail les probabilités de positions que de l'un d'entre eux, celui marqué D sur la figure 1, et nous relierons les probabilités des 3 autres protons (D', G, G') à celles-ci par des considérations physiques simples.

Nous appellerons P(i) la probabilité que le proton (D) soit sur le site n°i.

Nous pouvons relever les P(i) aux  $P_{gk}^i$  et aux  $P_{tk}^i$ .

Exemple :  $P(1) = \frac{1}{2} (P_{g1,2}^1 + P_{t3}^1 + P_{g2,\bar{1}}^1)$

Le facteur  $\frac{1}{2}$  est lié à l'indiscernabilité des protons D et D', provenant de ce que toutes les molécules ont un axe d'ordre 2.

V - CONDITIONS INITIALES :

Nous supposons qu'à l'instant t=0 où le flux incident de neutrons arrive sur l'échantillon de succinonitrile : l'un des protons D ou D' est sur le site n°1.

Nous pouvons faire cette hypothèse puisque travaillant avec un échantillon de poudre, la direction de  $\vec{Q}$  est équiprobable, donc aussi la position initiale de ce proton.

Nous avons donc à t=0  $P(1) = 1 = \frac{1}{2} (P_{g1,2}^1 + P_{t3}^1 + P_{g2,\bar{1}}^1)$

Les puits de potentiel des molécules g1 et g2 sont de même profondeur.

Donc à t=0,  $P_{g1,2}^1 = P_{g2,\bar{1}}^1$

Le cristal est en équilibre dynamique.

Donc  $2k'' P_{t3}^1 = k' (P_{g1,2}^1 + P_{g2,\bar{1}}^1)$  à t=0

Toutes les autres probabilités P(i), i ≠ 1 sont nulles puisque la position du proton a été fixée en 1.

Ces diverses conditions initiales permettent de calculer toutes les constantes des 36 composantes du vecteur probabilité dans la base adaptée à la symétrie du problème.

Grâce à la matrice de changement de base :  $(A)^{-1}$ , on obtient alors les  $P_{gk}^i(t)$  et les  $P_{tk}^i(t)$  ; ce qui permet de calculer les  $P_i(t)$ .

De par les conditions initiales, le terme  $e^{-2(k'+2k'')t}$  (qui n'intervenait que pour  $a_{1g}^1(t)$  et  $a_{1g}^2(t)$ ) disparaît.



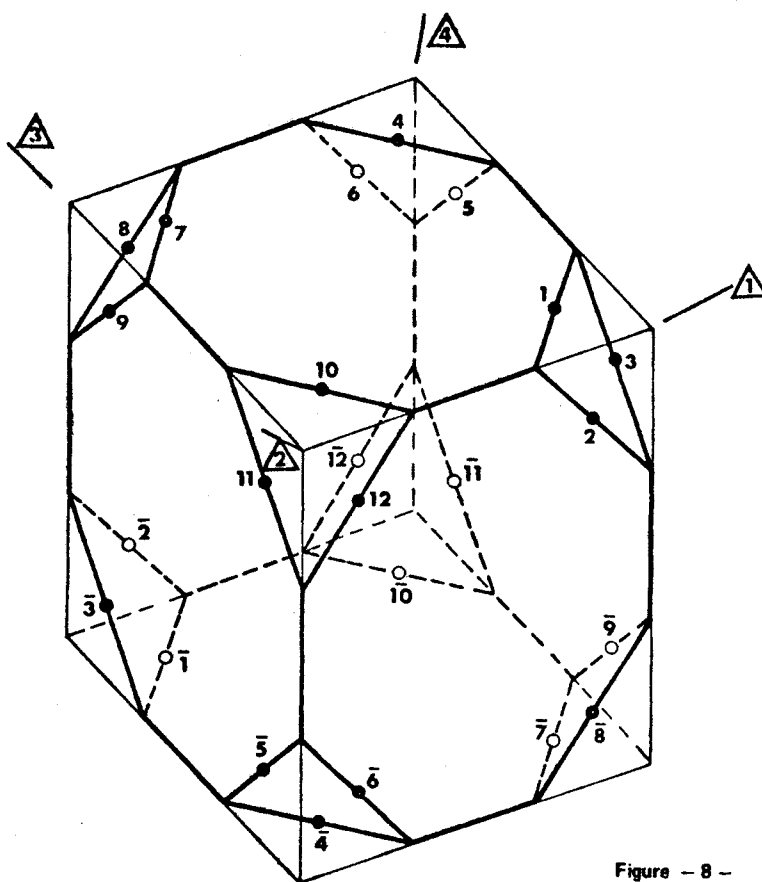


Figure - 8 -

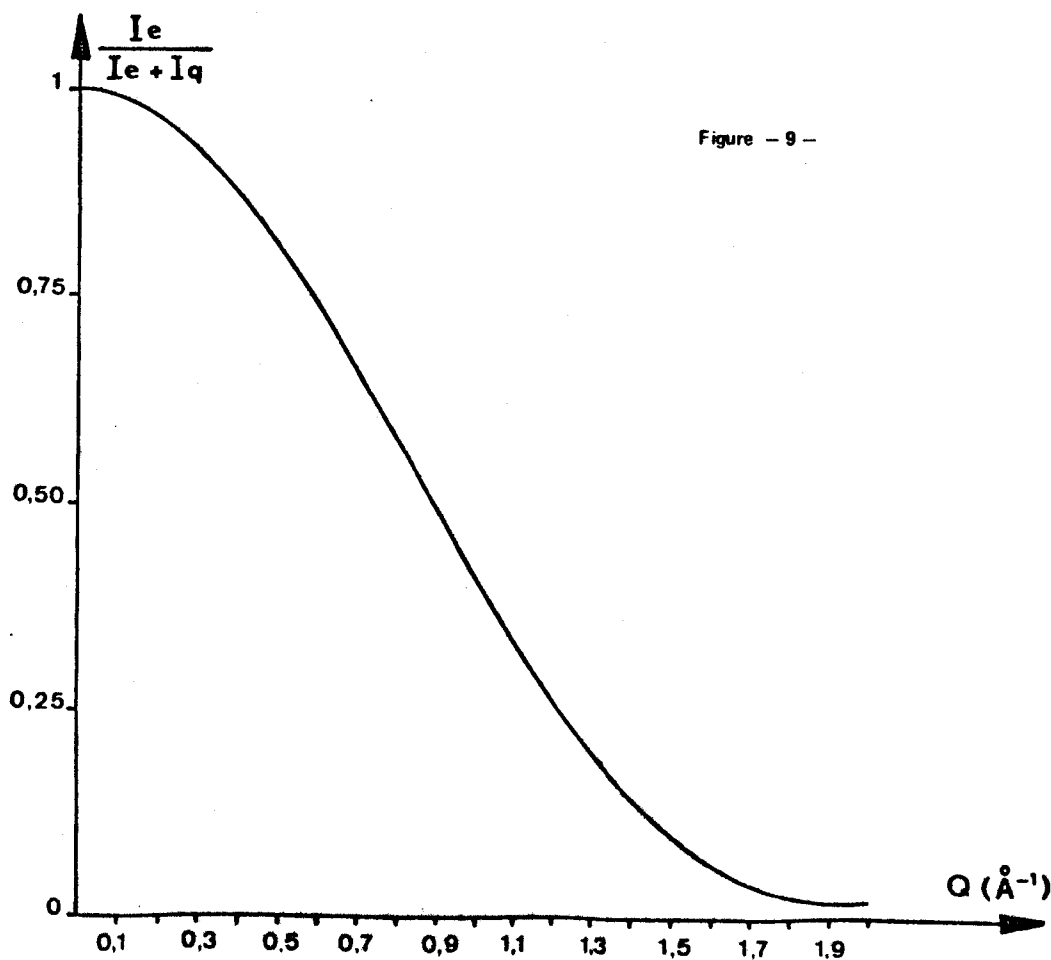


Figure - 9 -



Les  $P_i(t)$  sont donc des combinaisons linéaires de neuf exponentielles distinctes.

Nous avons vu que les 4 premières valeurs propres :  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  ne sont pas exprimables de façon littérale. Les constantes qui leur sont liées ne le sont pas aussi. Les conditions initiales pour ces 4 valeurs propres feront donc intervenir des solutions de systèmes linéaires d'ordre 4, non exprimables de façon littérale.

Nous obtenons donc finalement l'ensemble suivant des probabilités pour le proton 1 (voir tableau 1).

Les  $\alpha_i$  sont les valeurs propres de la matrice.

$$(D) = \begin{pmatrix} -2k' & 0 & 0 & 2k'' \\ 0 & -2k' & k'' & k'' \\ 0 & 4k' & -4(k+k'') & 0 \\ 2k' & 2k' & 0 & -2(k+2k'') \end{pmatrix}$$

$$2 m_i = \frac{(2k' + \alpha_i)(4k'' + 4k + \alpha_i)}{(2k' + \alpha_i)(4k'' + 4k + \alpha_i) - 4k'k''}$$

$$n_i = \frac{4k'}{4k + 4k'' + \alpha_i} m_i$$

$$p_i = \frac{2k' + \alpha_i}{2k''}$$

Si on appelle (E) la matrice

$$(E) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ m_1 & m_2 & m_3 & m_4 \\ n_1 & n_2 & n_3 & n_4 \\ p_1 & p_2 & p_3 & p_4 \end{pmatrix}$$

Les  $g_i$  et les  $h_i$  sont les solutions des systèmes linéaires

$$(E) \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ g_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{32(k' + 2k'')} \begin{pmatrix} 2k'' \\ k'' \\ 0 \\ 2k' \end{pmatrix}$$

$$(E) \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{16(k' + 2k'')} \begin{pmatrix} 0 \\ k'' \\ 2k' \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\Delta = 4k''^2 - 2k'k'' + k'^2$$

$$\Delta' = (2k'' + k - k')^2 + 2k'k''$$

		$e^{ait} \quad (i=1,2,3,4)$	$e^{a+t}$	$e^{a-t}$	$e^{a'+t}$	$e^{a'-t}$	$e^{-2k't}$
P(1)	$\frac{1}{24}$	$2(1+m_i+pi)g_i + (2m_i+n_i)h_i$	2a	2b	2c	2d	$\frac{k''}{2(k'+2k'')}$
P(2)=P(3)	$\frac{1}{24}$	$(1+3m_i+n_i+pi)q_i + (1+m_i+oi)h_i$	-a	-b	-c	-d	$\frac{-k''}{4(k'+2k'')}$
P(4)=P(9)=P(8)=P(5)	$\frac{1}{24}$	$(-1+m_i+n_i-pi)g_i - (1+m_i+oi)h_i$	-a	-b	c	d	
P(5)=P(7)=P(9)=P(6)	$\frac{1}{24}$	$(1-m_i-n_i+pi)q_i - (1+m_i+pi)h_i$	-a	-b	-c	-d	
P(6)=P(8)=P(7)=P(4)	$\frac{1}{24}$	$-(2m_i+n_i)h_i$	2a	2b			
P(10)=P(11)=P(11)=P(12)	$\frac{1}{24}$	$-(1+3m_i+n_i+pi)g_i + (1+m_i+oi)h_i$	-a	-b	c	d	
P(12)=P(10)	$\frac{1}{24}$	$-2(1+m_i+pi)g_i + (2m_i+n_i)h_i$	2a	2b	-2c	-2d	
P(1)=P(3)	$\frac{1}{24}$	$(1+3m_i+n_i+pi)g_i + (1+m_i+oi)h_i$	-a	-b	-c	-d	$\frac{k''}{4(k'+2k'')}$
P(2)	$\frac{1}{24}$	$2(1+m_i+pi)g_i + (2m_i+n_i)h_i$	2a	2b	2c	2d	$\frac{-k''}{2(k'+2k'')}$



avec

$$a = \frac{2k'^2 - k'k'' + 2k''^2 + \sqrt{\Delta} (2k' + k'')}{96 (k' + 2k'') \sqrt{\Delta}}$$

$$b = \frac{-2k'^2 + k''k' - 2k''^2 + \sqrt{\Delta} (2k' + k'')}{96 (k' + 2k'') \sqrt{\Delta}}$$

$$a+b = \frac{2k' + k''}{48 (k' + 2k'')}$$

$$c = \frac{(k+k'+2k''+\sqrt{\Delta}') (k'-k-k''+\sqrt{\Delta}')}{64 (k'+2k'') \sqrt{\Delta}'}$$

$$d = \frac{(k+k'+2k''-\sqrt{\Delta}') (-k'+k+k''+\sqrt{\Delta}')}{64 (k'+2k'') \sqrt{\Delta}'}$$

$$c+d = \frac{2k' + k''}{32 (k' + 2k'')}$$

Tableau 1

$$a_+ = -(k'+2k'') + \sqrt{\Delta}$$

$$a_- = -(k'+2k'') - \sqrt{\Delta}$$

$$a'_+ = -(k'+2k''+k) + \sqrt{\Delta'}$$

$$a'_- = -(k'+2k''+k) - \sqrt{\Delta'}$$

#### VI - CALCUL DES PROBABILITES DE POSITIONS DU 2ème PROTON :

Il nous reste à calculer les probabilités  $P_i$  du proton situé dans le même groupement  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$  contenant le proton que nous venons d'étudier.

Nous pouvons supposer, puisque la direction de  $\vec{Q}$  est équiprobable, qu'à  $t=0$ , le 2ème proton est sur le site n°2, puisque le premier proton est sur le site n°1. Les deux protons étant liés, on a donc en se servant des égalités obtenues sur les  $P_i(t)$  :

$$P_2(t) = P_1(t)$$

$$P_1 = P_3 = P_2 = P_3$$

$$P_9 = P_4 = P_5 = P_8 = P_4 = P_9 = P_8 = P_5$$

$$P_7 = P_5 = P_6 = P_9 = P_5 = P_7 = P_9 = P_6$$

$$P_8 = P_6 = P_4 = P_7 = P_6 = P_8 = P_7 = P_4$$

$$P_{10} = P_{11} = P_{11} = P_{12} = P_{10} = P_{11} = P_{11} = P_{12}$$

$$P_{12} = P_{10} = P_{12} = P_{10}$$

$$P_3 = P_2 = P_1 = P_3$$

$$P_1 = P_2$$

#### VII - CALCUL DES $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ A PARTIR DES $P_i(t)$ :

D'après les caractéristiques cristallographiques données par Fontaine (2), il est possible de calculer les distances des diverses positions d'équilibre des protons par rapport aux sites n°1 et n°2 :  $R_1$  et  $R_1'$ . On obtient :

$$R_1 = R_2 = r_1 = 0$$

$$R_4 = R_{10} = R_{12} = R_8 = r_2 = 0,46 \text{ \AA}$$

$$R_7 = R_6 = r_3 = 0,65 \text{ \AA}$$

$$R_2 = R_3 = R_1 = R_3 = r_4 = 1,825 \text{ \AA}$$

$$R_5 = R_{12} = R_{10} = R_9 = r_5 = 1,87 \text{ \AA}$$

$$R_6 = R_{11} = R_8 = R_9 = R_4 = R_5 = R_{11} = R_7 = r_6 = 2,17 \text{ \AA}$$

$$R_8 = R_9 = R_6 = R_{11} = R_7 = R_4 = R_5 = R_{11} = r_7 = 2,22 \text{ \AA}$$

$$R_5 = R_{12} = R_9 = R_{10} = r_8 = 2,48 \text{ \AA}$$

$$R_2 = R_3 = R_1 = R_3 = r_9 = 2,52 \text{ \AA}$$

$$R_7 = R_6 = r_{10} = 3,04 \text{ \AA}$$

$$R_4 = R_{10} = R_8 = R_{12} = r_{11} = 3,08 \text{ \AA}$$

$$R_1 = R_2 = r_{12} = 3,24 \text{ \AA}$$

Nous pouvons donc calculer :

$$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^{24} J_0(Q R_{ij}) P_{ij}(t) = 2 P_1 J_0(Q r_1) + 2 (P_4 + P_{10}) J_0(Q r_2) + 2 P_7 J_0(Q r_3) + 4 P_2 J_0(Q r_4) + 2 (P_5 + P_{12}) J_0(Q r_5) + 2 (P_4 + P_{10} + 2 P_6) J_0(Q r_6) + 2 (P_4 + P_{10} + 2 P_5) J_0(Q r_7) + 2 (P_4 + P_{10}) J_0(Q r_8) + 2 (P_1 + P_2) J_0(Q r_9) + 2 P_5 J_0(Q r_{10}) + 2 (P_6 + P_{12}) J_0(Q r_{11}) + 2 P_1 J_0(Q r_{12})$$

Pour obtenir la fonction de diffusion du succinonitrile, il ne reste plus qu'à calculer la transformée de Fourier de la formule précédente. Nous obtenons le tableau 2, où

$$L(\alpha, \omega) = \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2} \text{ est la fonction lorentzienne et}$$

$\delta(\omega)$  la fonction de Dirac.

$$e^{Q^2 \bar{u}^2} S_{inc}(Q, \omega) = C_0(Q) \pi \delta(\omega) + \sum_{m=1}^9 C_m(Q) L(\alpha m, \omega)$$

avec  $C_0(Q) = \frac{1}{6} [J_0(Q r_1) + 2 J_0(Q r_2) + J_0(Q r_3) + \dots]$

$$C_5(\alpha_+) = 4 \alpha [2 J_0(Q r_1) - 2 J_0(Q r_2) + 2 J_0(Q r_3) \dots]$$

Il est facile de retrouver sur le tableau (2) quelques données fondamentales :

- Si  $Q = 0$ , il n'existe plus de diffusion quasi-élastique, il ne reste que la partie élastique.

Donc  $C_m(Q = 0) = 0$  pour  $m \neq 0$

Comme  $J_0(Q r_1) = 1$  si  $Q = 0 \quad \forall r_1$

Les sommes verticales du tableau (2) sont toujours nulles, sauf celle correspondant à la partie élastique, c'est-à-dire celle de la première colonne qui vaut 4.

- Quelque soit  $Q$ , puisque le phénomène est isotrope, l'énergie diffusée est constante ; toutes les sommes horizontales sont donc nulles sauf celle de la première ligne valant 4, qui correspond à  $r_1 = 0$  donc à  $J_0(Q r_1) = 1 \quad \forall Q$

VIII - FACTEUR DE STRUCTURE THEORIQUE D'UN SPECTRE EN ENERGIE :

On suppose que l'intervallé d'énergie  $\Delta\omega$  où chaque spectre de diffusion quasi-élastique a des valeurs non nulles, est suffisamment faible pour que  $Q$  soit considéré comme constant sur ce spectre.

Calculons alors l'énergie totale de chaque spectre :

$$I_t = I_e + I_q = e^{-Q^2 \bar{u}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} [\pi C_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{m=1}^9 C_m(Q) L(\alpha m, \omega)] d\omega$$

On sait que :  $\int_{-\infty}^{+\infty} L(\alpha m, \omega) d\omega = \pi$

Donc 
$$I_t = \pi [C_0(Q) + C_1(Q) + C_2(Q) + \dots + C_9(Q)] e^{-Q^2 \bar{u}^2}$$

L'énergie totale est donc égale à  $\pi$  fois la somme de tous les termes du tableau (2) multipliée par le terme de Debye-Waller.

En se souvenant que les sommes horizontales sont toutes nulles sauf celle de la première ligne qui vaut 4, on obtient :

$$I_{totale} = 4 \pi e^{-Q^2 \bar{u}^2}$$

	$L(o)$	$L(\alpha_i) \quad i=1,2,3,4$	$L(\alpha_+)$	$L(\alpha_-)$	$L(\alpha'_+)$	$L(\alpha'_-)$	$L(-2k'')$
$Jo(Q.r1)$	$\frac{1}{6}$	$8(1+mi+pi)gi + 4(2mi+ni)hi$	8a	8b	8c	8d	$\frac{2k''}{k'+2k''}$
$Jo(Q.r2) + Jo(Q.r8)$	$\frac{1}{3}$	$-8(1+mi+pi)gi$	-8a	-8b	8c	8d	
$Jo(Q.r3)$	$\frac{1}{6}$	$-4(2mi+ni)hi$	8a	8b			
$Jo(Q.r4)$	$\frac{1}{3}$	$8(1+3mi+ni+pi)gi + 8(1+mi+pi)hi$	-8a	-8b	-8c	-8d	$\frac{-2k''}{k'+2k''}$
$Jo(Q.r5)$	$\frac{1}{3}$	$-4(1+3mi+ni+pi)gi - 4(1-mi-ni+pi)hi$	4a	4b	-12c	-12d	
$Jo(Q.r6)$	$\frac{2}{3}$	$-8(1+mi+pi)gi - 8(2mi+ni)hi$	8a	8b	8c	8d	
$Jo(Q.r7)$	$\frac{2}{3}$	$-8(2mi+ni)gi + 8(1+mi+pi)hi$	-16a	-16b			
$Jo(Q.r9)$	$\frac{1}{3}$	$4(3+5mi+ni+3pi)gi + 4(1+3mi+ni+pi)hi$	4a	4b	4c	4d	$\frac{-k''}{k'+2k''}$
$Jo(Q.r10)$	$\frac{1}{6}$	$4(1-mi-ni+pi)gi + 4(1+mi+pi)hi$	-4a	-4b	-4c	-4d	
$Jo(Q.r11)$	$\frac{1}{3}$	$-8(1+mi+pi)gi$	16a	16b	-8c	-8d	
$Jo(Q.r12)$	$\frac{1}{6}$	$4(1+3mi+ni+pi)gi + 4(1+mi+pi)hi$	-4a	-4b	-4c	-4d	$\frac{k''}{k'+2k''}$

Tableau 2



La diffusion élastique représentée par la première colonne, a une énergie :

$$I_e = e^{-Q^2 u_H^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \pi C_o(Q) \delta(\omega) d\omega = \pi C_o(Q) e^{-Q^2 u_H^2}$$

On a donc :

$$\frac{I_e}{I_e + I_q} = \frac{C_o(Q)}{4}$$

On appelle facteur de structure ce rapport qui n'est fonction que des positions des protons et ne dépend pas de la façon dont se font les réorientations et les vibrations. Sur la figure (9) est représentée l'évolution du facteur de forme théorique du succinonitrile en fonction de Q.

QUATRIEME CHAPITRE

TRAVAIL EXPERIMENTAL

---



## TRAVAIL EXPERIMENTAL

---

### I - DESCRIPTION DE L'IN5 (figure 10) :

IN5 est un spectromètre à temps de vol de haute résolution, placé au bout d'un guide de neutrons froids, utilisé pour la diffusion avec faible transfert d'énergie. Son but est l'étude de la diffusion quasi-élastique dans les solides et dans les liquides, ainsi que la mesure des phonons de basse énergie.

Le premier spectromètre (source pulsée de neutrons) comprend 4 choppers sur un même axe horizontal. Le premier et le dernier de ces choppers (distance : 6,25 m) définissent la longueur d'onde  $\lambda_0$  des neutrons incidents par le déphasage entre ces 2 choppers et par la vitesse de rotation qui peut monter jusqu'à 20 000 tours par minute.

Le second chopper sert à éliminer les neutrons d'ordres plus élevés, c'est-à-dire ceux ayant une longueur d'onde  $2\lambda_0$ ,  $3\lambda_0$ .

Le troisième chopper peut tourner à une fréquence sous-multiple de celle des 3 autres, dans le but de faire décroître le taux de répétition des "paquets" de neutrons incidents, afin d'éliminer les recouvrements des spectres.

Le deuxième spectromètre (système d'analyse) consiste en un cryostat ou en un four qui a comme mission de faire varier la température des échantillons. Le passage des neutrons diffusés de l'échantillon aux compteurs à  $\text{He}^3$  se fait dans une enceinte remplie d'hélium. Au niveau de l'échantillon, le flux de neutrons incidents, pour une vitesse de rotation des choppers de 12 000 tours par seconde et pour une puissance du réacteur de 57 MW, est maximum pour une longueur d'onde incidente de  $4,5 \text{ \AA}$  (figure 11).

Pour une longueur d'onde des neutrons incidents donnée, le flux incident est inversement proportionnel à la vitesse de rotation des choppers.

On appelle résolution du flux incident de neutrons, le rapport  $\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda_0}$ , entre la largeur à mi-hauteur en longueur d'onde du spectre de neutrons incidents et la longueur d'onde moyenne de ces neutrons incidents.

Cette résolution qui peut descendre à 0,4 % est pour une longueur d'onde des neutrons incidents fixée, inversement proportionnel à la vitesse de rotation des choppers (figure 12).

Pour choisir la longueur d'onde des neutrons incidents  $\lambda_0$ , il faut tenir compte de la courbe de la figure 11 et du facteur de structure (figure 9).

Il est intéressant d'avoir un facteur de structure faible, donc  $\lambda_0$  faible, mais la résolution du flux incident croît avec  $\lambda_0$  ; un compromis est donc nécessaire.

Après avoir choisi  $\lambda_0$ , il faut se fixer une vitesse de rotation des choppers en faisant un nouveau compromis entre le flux de neutrons nécessaire et la résolution de ce flux incident.

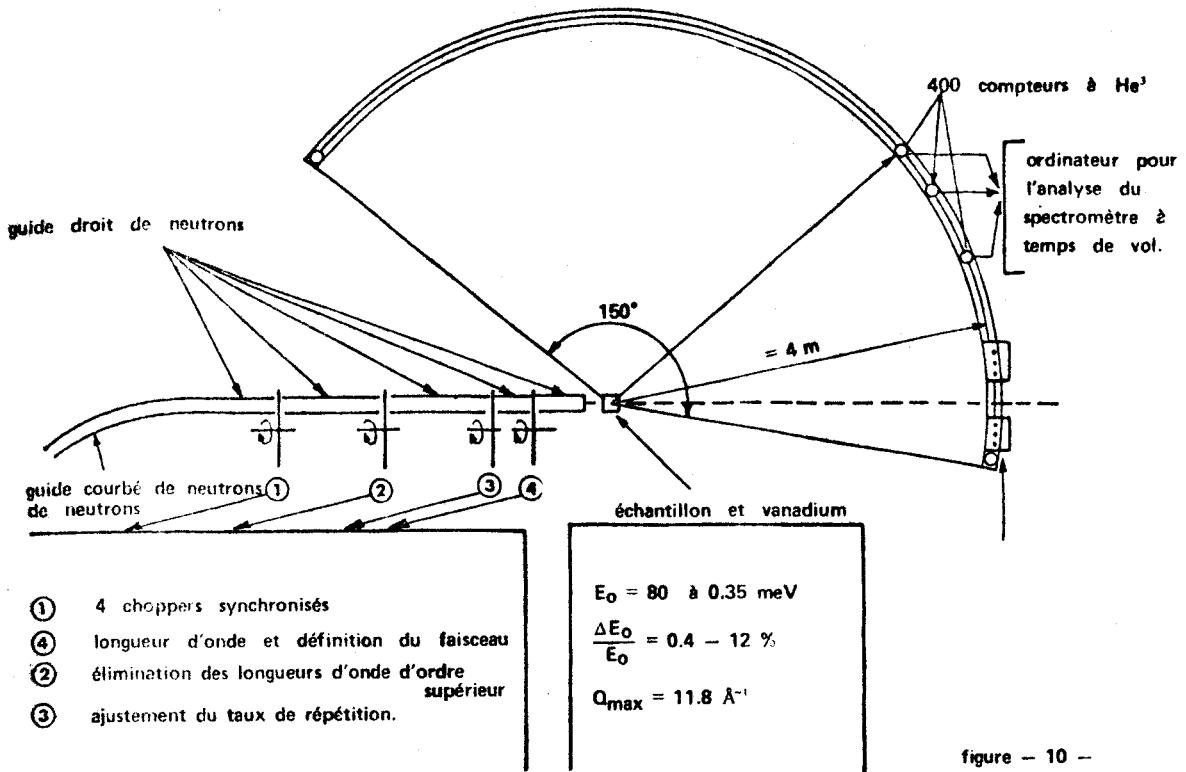
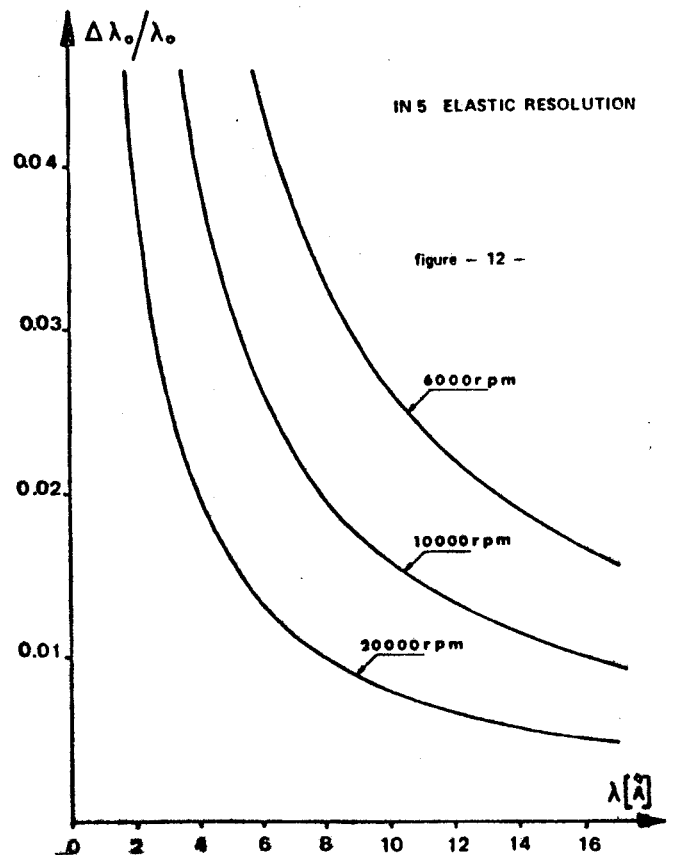
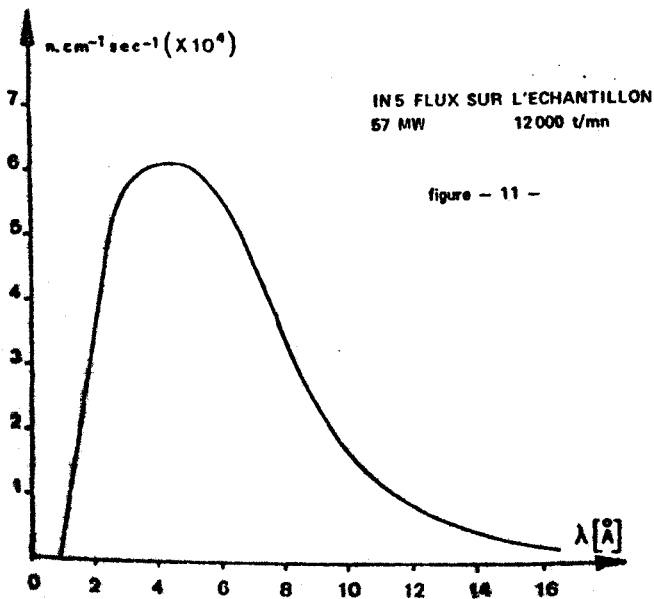


figure - 10 -



II - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

La poudre de succinonitrile, placée dans des containers plats en aluminium, avait une faible épaisseur de 0,3 mm afin d'éviter la diffusion d'ordre multiple. La fonction d'appareil a été obtenue en observant la diffusion d'un échantillon de vanadium (corps n'ayant pas de diffusion quasi-élastique, mais ayant une section de diffusion incohérente importante :  $s = 5,07$  barns) placé dans le container en aluminium, puis en normalisant l'énergie de cette fonction, en divisant la valeur expérimentale du vanadium pour chaque  $\omega$  par la surface de ce spectre.

La transmission et la diffusion du container en aluminium ont été obtenues en observant la diffusion du container vide en aluminium.

Grâce à ces 3 manipulations : container vide, container + vanadium, container + poudre de succinonitrile, on peut obtenir  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot d\omega}(Q, \omega)$  ainsi que la fonction d'appareil.

En multipliant  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot d\omega}$  par  $\frac{4 \pi^2 k_0}{k \cdot s_{inc}^2 (H)}$ , on obtient  $S(Q, \omega)$ .

Pour obtenir l'intensité de la diffusion par le succinonitrile, on se sert de la formule suivante (15) :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{FN \cdot FV}{EF \cdot TE \cdot F2} (I_{\text{samp}} - I_{\text{cont}} \cdot FA \cdot TE \cdot F1)$$

avec :  $I_{\text{samp}}$  : intensité mesurée par la manipulation avec la poudre de succinonitrile dans le container et  $I_{\text{cont}}$  celle mesurée pour le container vide.

FA : égal au rapport des flux des neutrons incidents dans les deux manipulations précédentes.

FN : normalise l'intensité corrigée à un nombre fixé de neutrons incidents.

FV : est obtenu à partir de l'intensité du spectre de vanadium.

EF : efficacité du détecteur est égale à  $0,809 [1 - \exp(-0,56 \lambda)]$

TE F1 et TE F2 tiennent compte des corrections d'absorption de l'échantillon et du container.

Puisque IN5 est un spectromètre à temps de vol, les compteurs à  $He^3$  comptent le nombre de neutrons diffusés dans leur direction entre  $t$  et  $t + \Delta t$ , donc entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ .

Ces compteurs font donc une intégration autour du point  $\omega$ , ce qui introduit une erreur non négligeable pour  $|\omega|$  faible, zone où la courbe varie rapidement.

Une deuxième cause d'erreur expérimentale provient de l'erreur statistique qui est très importante en dehors de la zone de diffusion élastique.

Une autre cause d'erreur expérimentale est celle introduite par les erreurs de positionnement des échantillons des les 3 manipulations.

III - EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

1-Fonction à affiner :

Les expériences nous donnent :

- la fonction d'appareil

-  $S(Q, \omega)$  convolué par cette fonction d'appareil, auquel s'ajoute la diffusion inélastique des phonons acoustiques.

Afin de pouvoir tester le modèle théorique, nous avons convolué par la fonction d'appareil :

$$S_{inc}(Q, \omega) = e^{-Q^2 \bar{u}^2} \left[ \pi C_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{m=1}^9 C_m(Q) L(am, \omega) \right]$$

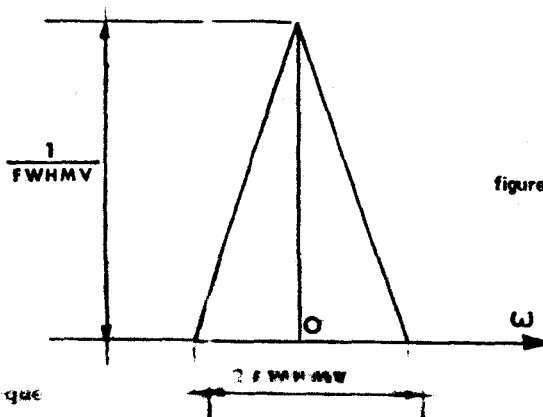
Si on admet que  $Q$  reste constant sur le domaine de diffusion quasi-élastique de chaque spectre, on peut admettre que :

$$[e^{-Q^2 \bar{u}_H^2} C_m(Q) L(\alpha m, \omega)]_{\text{convolué}} = e^{-Q^2 \bar{u}_H^2} C_m(Q) L(\alpha m, \omega)_{\text{convolué}}$$

La convolution de  $\delta(\omega)$  correspond à la fonction d'appareil.

Afin de pouvoir convoluer les lorentziennes, on utilise le fait que la fonction d'appareil est proche d'un triangle isocèle centré sur  $\omega = 0$ , ce qui lui donne avec une assez bonne approximation une forme analytique simple.

En se souvenant que FWHMV est la largeur totale à mi-hauteur de la fonction d'appareil, celle-ci peut se représenter selon la figure 13.



On trouve ainsi que

$$L(\alpha, \omega) = \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2} \text{ convolué} = \frac{\alpha}{2(\text{FWHMV})^2} \text{Log} \frac{[\alpha^2 + (\omega + \text{FWHMV})^2][\alpha^2 + (\omega - \text{FWHMV})^2]}{(\alpha^2 + \omega^2)^2}$$

$$+ \frac{1}{\text{FWHMV}} \left( \frac{\omega}{\text{FWHMV}} + 1 \right) \left[ \text{Arc tg} \frac{\omega}{\alpha} - \text{Arc tg} \frac{\text{FWHMV} + \omega}{\alpha} \right]$$

$$+ \frac{1}{\text{FWHMV}} \left( \frac{\omega}{\text{FWHMV}} - 1 \right) \left[ \text{Arc tg} \frac{\omega}{\alpha} + \text{Arc tg} \frac{\text{FWHMV} - \omega}{\alpha} \right]$$

Nous avons donc comparé aux résultats expérimentaux la fonction mi-théorique ( $C_m, L$ ), mi-expérimentale ( $F_{\text{app}}$ ).

$$G(Q, \omega) = E e^{-Q^2 \bar{u}_H^2} \left[ \sum_{m=1}^9 C_m(Q) F_{\text{app}}(Q, \omega) + C_m(Q) L_{\text{convolué}}(\alpha m, \omega) \right] + C + C'Q^2$$

- $F_{\text{app}}(Q, \omega)$  : fonction d'appareil obtenue expérimentalement à partir du vanadium
- $E$  : facteur d'échelle
- $e^{-Q^2 \bar{u}_H^2}$  : terme de Debye-Waller
- $L_{\text{convolué}}(\alpha m, \omega)$  : Lorentzienne convoluée par la fonction d'appareil analytique en triangle isocèle.
- $C + C'Q^2$  : terme tenant compte des phonons acoustiques.

2- Facteur de structure et intensité convoluée :

La convolution par une fonction d'appareil (normalisée) ne change pas l'énergie donc la surface d'une fonction. Nous avons donc l'énergie totale de  $S_{inc}(Q, \omega)$  qui reste égale à  $4 \pi e^{-Q^2 \bar{u}_H^2}$ .

En négligeant le terme dû aux phonons acoustiques, et en faisant la même hypothèse que pour le calcul de l'intensité totale, c'est-à-dire que  $Q$  est constant, nous obtenons :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(Q, \omega) d\omega \neq 4 \pi E e^{-Q^2 \bar{u}_H^2}$$

de même

$$\left( \frac{I_e}{I_e + I_{q_{convolué}}} \right) \neq \frac{C_o(Q)}{4}$$

Nous venons de montrer que le facteur de structure convoluée devait être égal à  $C_o(Q)/4$ . Pour obtenir le facteur de structure expérimentale il faut, après avoir affiné le modèle, enlever à chaque spectre la partie quasi-élastique théorique. Ce qui permet donc d'obtenir  $I_e$  (expérimental) puis de le diviser par l'intensité totale de ce spectre.

3- Terme de Debye-Waller mesuré en rayons X :

Pour son interprétation des facteurs de structures mesurés en rayons X, Fontaine a été amené à introduire un terme de Debye-Waller anisotrope, correspondant à des termes d'amplitude quadratique moyenne de translation :  $\bar{u}_{trans}^2$  et de rotation :  $\bar{\theta}^2$ .

$\bar{\theta}^2$  : amplitude quadratique moyenne de rotation correspond à celle effectuée par la libration anharmonique d'un groupement  $-CH_2-C\equiv N$  autour de l'une des diagonales du cube lorsque la molécule est sous forme gauche.

En diffusion quasi-élastique des neutrons, le terme de Debye-Waller  $\bar{u}_H^2$  correspond à l'amplitude quadratique moyenne totale des hydrogènes.

On appelle  $\rho$  le rayon de giration des hydrogènes autour de la diagonale principale du cube (1,1,1) et  $\rho'$  celui autour de l'axe d'ordre 4.

On appelle NT et NG le nombre de molécules trans et gauches.

On appelle  $\bar{\theta}'^2$  l'amplitude quadratique moyenne de rotation correspondant à celle effectuée par une molécule trans autour de l'axe d'ordre 4, confondue avec ses azotes.

$$\bar{u}_H^2 = \bar{u}_{trans}^2 + \frac{NG}{NG + NT} \rho^2 \bar{\theta}^2 + \frac{NT}{NG + NT} \rho'^2 \bar{\theta}'^2$$

A 293°K, on a  $\frac{NG}{NG + NT} = 0,77$      $\rho = 1,05 \text{ \AA}$      $\rho' = 1,54 \text{ \AA}$

$$\bar{u}_{trans}^2 = 0,10 \text{ \AA}^2 \quad \bar{\theta}^2 = 0,45 \text{ rad}^2$$

On devrait donc avoir :  $\bar{u}_H^2 = (0,48 + 0,54 \bar{\theta}'^2) \text{ \AA}^2$

4- Temps de relaxation de la réaction d'isomérisation :

Nous avons vu au chapitre I que Fouret et Fontaine ont analysé la réaction d'isomérisation.

En introduisant  $k_{tt}$ ,  $k_{gt}$ ,  $k_{tg}$  (définis au chapitre I) et les dérivées par rapport au temps du nombre  $N_t^j$ ,  $N_{g1}^j$ ,  $N_{g2}^j$  des différents isomères autour de la diagonale  $j$ , ils obtenaient en particulier :

$$\frac{d N_{g1}^j}{dt} = k_{tg} N_t^j - k_{gt} N_{g1}^j$$

En reprenant la figure 7, on peut essayer d'obtenir la même équation pour  $j = 1$  :

$$\frac{d P_{g1}^1 (\text{total})}{dt} = - 2 k' P_{g1}^1 (\text{total}) + 2 k'' P_t^1 (\text{total})$$

Nous pouvons donc dire que l'on a :

$$\begin{aligned} k_{gt} &= 2 k' \\ k_{tg} &= 2 k'' \end{aligned} \quad \tau (\text{isomérisation}) = \frac{1}{k_{gt} + 2 k_{tg}} = \frac{1}{2 k' + 4 k''}$$

#### 5- Traitement des données :

Dans un premier programme, nous avons fait calculer les surfaces expérimentales de tous les spectres, ce qui a permis par une procédure de moindres carrés d'obtenir le facteur de Debye-Waller  $\bar{u}_H^2$ . Pour chacun des spectres, nous avons ainsi obtenu la surface théorique correspondant à ce facteur de Debye-Waller et la surface réelle mesurée, ce qui a permis de calculer la valeur par laquelle il faut multiplier les spectres pour éliminer l'influence du Debye-Waller.

Dans le programme d'affinement, pour chaque valeur de  $k$ ,  $k'$ ,  $k''$ , l'ordinateur a calculé numériquement les valeurs des  $\alpha_1$ ,  $g_1$ ,  $h_1$  correspondant aux 3 matrices d'ordre 4, ce qui a fortement allongé le temps de calcul par spectre.

Dans le programme d'affinement, nous ne nous sommes servis que des 5 derniers spectres correspondants aux  $Q$  les plus importants, ceci pour deux raisons :

- pour les autres angles, la partie quasi-élastique était beaucoup trop faible, étant donnée l'incertitude des points de mesure.
- le temps de calcul important demandé par spectre à l'ordinateur ne nous permettait de prendre que les meilleurs angles.

Chaque spectre a aussi été symétrisé dans la zone d'affinement, c'est-à-dire que la moyenne des 5 premières valeurs est devenue égale à celle autour des 5 dernières valeurs, ceci en enlevant aux valeurs réelles une fonction linéaire de l'énergie. Cette symétrisation a été faite dans le but de rendre les spectres réels comparables aux spectres théoriques qui sont quasiment symétriques.

Pour tenir compte de l'effet des phonons acoustiques, nous n'avons introduit qu'un bruit de fond constant :  $C$ , car  $Q$  varie peu sur les 5 spectres servant à l'affinement.

Comme plusieurs mesures précises donnent le rapport du nombre de molécules trans au nombre de molécules gauches (donc le rapport  $k''/k'$ ), nous avons fixé ce rapport à sa valeur expérimentale :  $k'' = k'/0,6$ .

Comme  $\bar{u}_H^2$  a été calculé par un programme préliminaire, nous n'avons que 3 paramètres :  $k$ ,  $k'$ ,  $C$  (phonons acoustiques) et un facteur d'échelle  $E$ .

La fonction que nous avons cherché à minimiser est :

$$R = \sum_i \frac{(G_{mes}^i - G_{calc}^i)^2}{G_{mes}^i}$$

CINQUIEME CHAPITRE

RESULTATS

---

## RESULTATS

---

Nous avons exploité les résultats obtenus par les 5 manipulations suivantes faites sur IN5 à l'Institut Max Von Laue, Paul Langevin, en décembre 1974 :

Température	Longueur d'onde du faisceau incident
T = 302°K	$\lambda_0 = 8,04 \text{ \AA}^\circ$
T = 302°K	$\lambda_0 = 10,44 \text{ \AA}^\circ$
T = 312°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}^\circ$
T = 326°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}^\circ$
T = 326°K	$\lambda_0 = 5,94 \text{ \AA}^\circ$

### I - FACTEUR DE DEBYE-WALLER (figure 14 - 15) :

En utilisant, comme nous l'avons mentionné précédemment, une procédure de moindres carrés afin d'obtenir une relation linéaire entre le logarithme de la surface des spectres et  $Q^2$ , nous avons obtenu :

T = 302°K	$\lambda_0 = 8,04 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,26 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 302°K	$\lambda_0 = 10,44 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,31 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 312°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,31 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 326°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,37 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 326°K	$\lambda_0 = 5,94 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,26 \text{ \AA}^\circ 2$

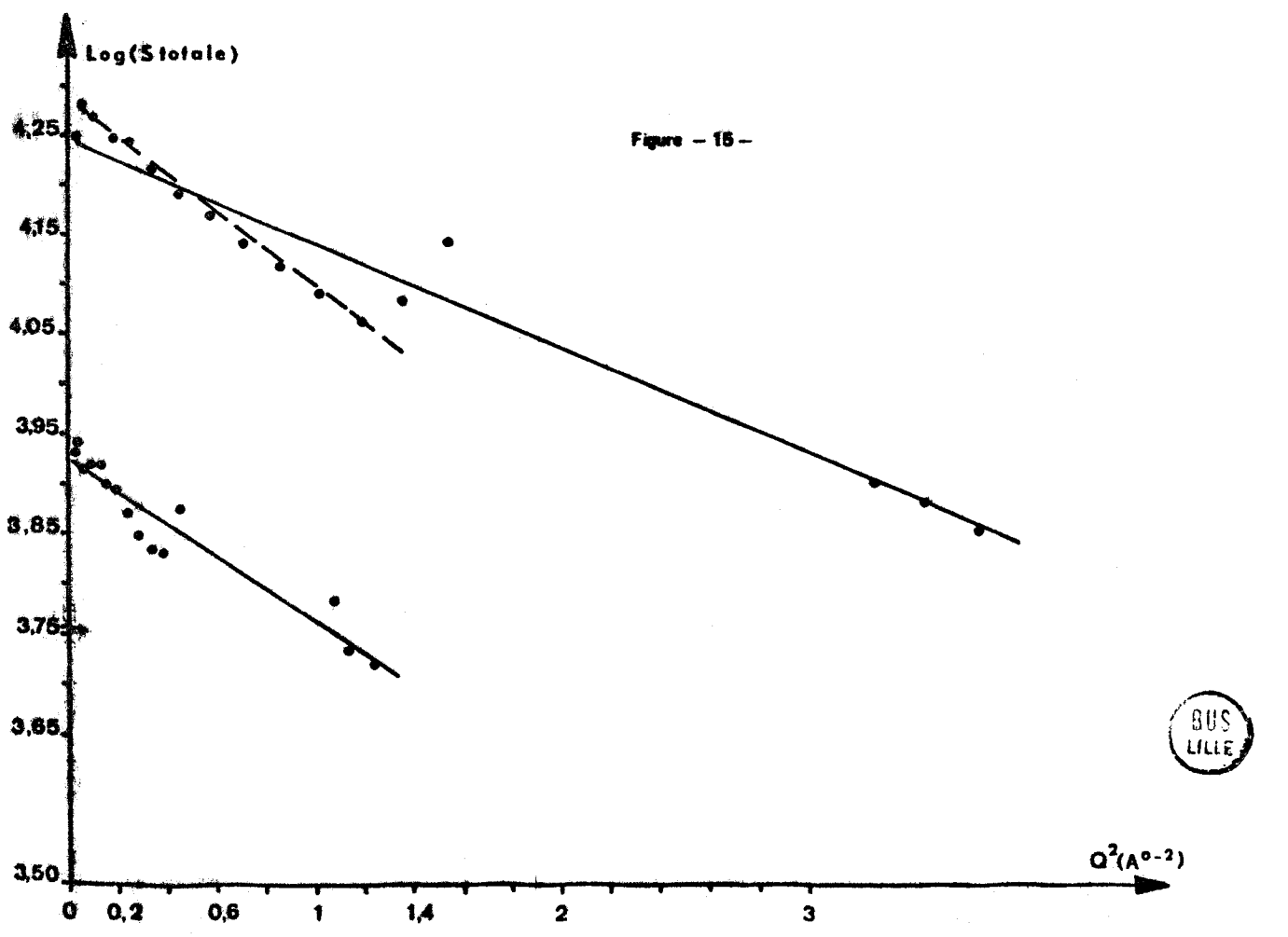
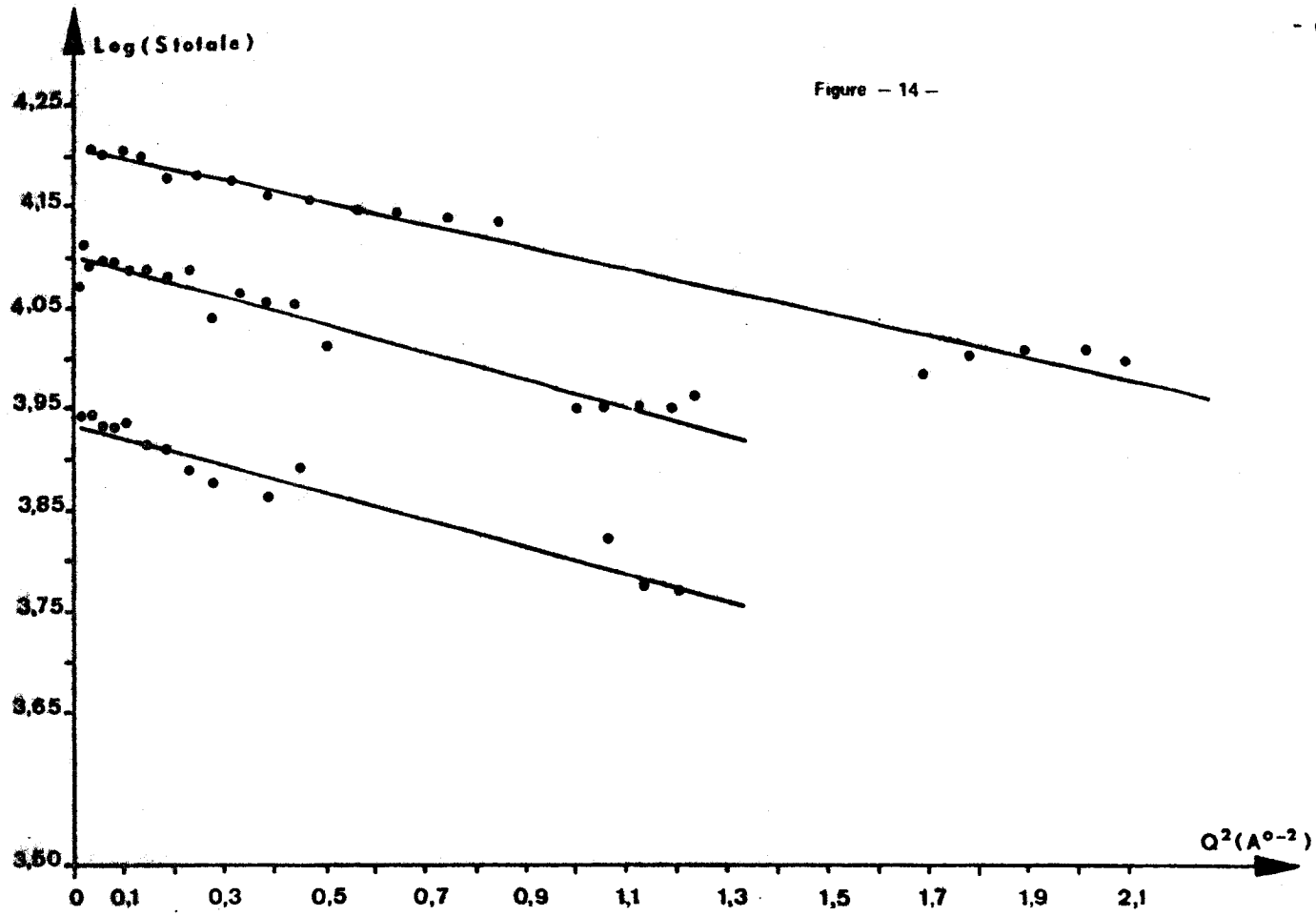
Ces mesures ont été obtenues sans enlever de bruit de fond aux spectres.

Dans le cas où le bruit de fond était enlevé, les résultats étaient alors les suivants :

T = 302°K	$\lambda_0 = 8,04 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,28 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 302°K	$\lambda_0 = 10,44 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,32 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 312°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,33 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 326°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,39 \text{ \AA}^\circ 2$
T = 326°K	$\lambda_0 = 5,94 \text{ \AA}^\circ$	$\bar{u}_H^2 = 0,40 \text{ \AA}^\circ 2$







Pour une même expérience, la variation de  $\bar{u}_H^2$  est facilement explicable ; lorsque l'on enlève le bruit de fond, comme celui-ci croît avec  $Q$ , les surfaces des spectres correspondant aux  $Q$  importants décroissent plus que les autres, ce qui fait que  $\bar{u}_H^2$  augmente.

Pour l'expérience correspondant à  $\lambda_0 = 5,94 \text{ \AA}$ , le bruit de fond aux grands angles était tellement important (figure 21) qu'il faussait la valeur de  $\bar{u}_H^2$ .

On retrouve ceci par la fait que la pente de la droite tracée en ne tenant compte que des  $Q$  les plus faibles correspond à  $\bar{u}_H^2 = 0,40 \text{ \AA}^2$  (figure 15).

Ces résultats sont plus faibles que ceux obtenus par Fontaine aux rayons X à  $293^\circ\text{K}$

$$\bar{u}_H^2 = (0,48 + 0,54 \bar{\theta}'^2) \text{ \AA}^2$$

où  $\bar{\theta}'^2$  est l'amplitude quadratique moyenne de rotation correspondant à celle effectuée par une molécule trans autour de l'axe d'ordre 4, confondu avec ses azotes.

Mais il faut observer que les valeurs données par Fontaine ne sont que des ordres de grandeurs, car elles ont été calculées à partir des seuls 7 facteurs de structure observés à cette température.

## II - AFFINEMENT DU MODELE (Figures 16-17-18-19-20-21-22) :

En nous servant des valeurs  $\bar{u}_H^2$  obtenues par le programme précédent, nous avons affiné le modèle théorique et avons obtenu :

T = 302°K	$\lambda_0 = 8,04 \text{ \AA}$	k = 260 $\mu\text{eV}$ ( $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ )
		k' = 16 $\mu\text{eV}$ $\tau_{\text{isom}} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$
	$\lambda_0 = 10,44 \text{ \AA}$	k = 200 $\mu\text{eV}$ ( $2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ )
		k' = 12 $\mu\text{eV}$ $\tau_{\text{isom}} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ s}$
T = 312°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}$	k = 310 $\mu\text{eV}$ ( $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ )
		k' = 15 $\mu\text{eV}$ $\tau_{\text{isom}} = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$
T = 326°K	$\lambda_0 = 10,395 \text{ \AA}$	k = 405 $\mu\text{eV}$ ( $10^{-11} \text{ s}$ )
		k' = 21 $\mu\text{eV}$ $\tau_{\text{isom}} = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$
	$\lambda_0 = 5,94 \text{ \AA}$	k = 510 $\mu\text{eV}$ ( $0,8 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ )
		k' = 18 $\mu\text{eV}$ $\tau_{\text{isom}} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ s}$

Il est important de noter la précision relative des divers résultats, due à la complexité de notre modèle ; c'est ainsi que pour  $\lambda_0 = 8,04 \text{ \AA}$ , la fonction R que nous minimisons ne varie que dans un rapport 1,3 lorsque nous passons du point ci-dessus à celui correspondant à k =  $10^{-11} \text{ s}$  et  $\tau_{\text{isom}} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ .

## III - FACTEUR DE STRUCTURE (figure 23) :

Grâce aux 5 manipulations précédentes, nous avons obtenu le facteur de structure expérimental, pour  $Q$  variant de 0 à  $2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Ce facteur de structure expérimental est en bonne concordance avec le facteur de structure théorique, ce qui montre l'exactitude des positions d'équilibre des molécules préconisées par Fontaine.

figure - 18 --

$\lambda_0 = 10,44 \text{ \AA}$   
 $T = 302^\circ \text{ K}$   
 $Q = 1,028 \text{ \AA}^{-1}$

$G(Q, \omega)$   
 • théorique  
 — expérimental

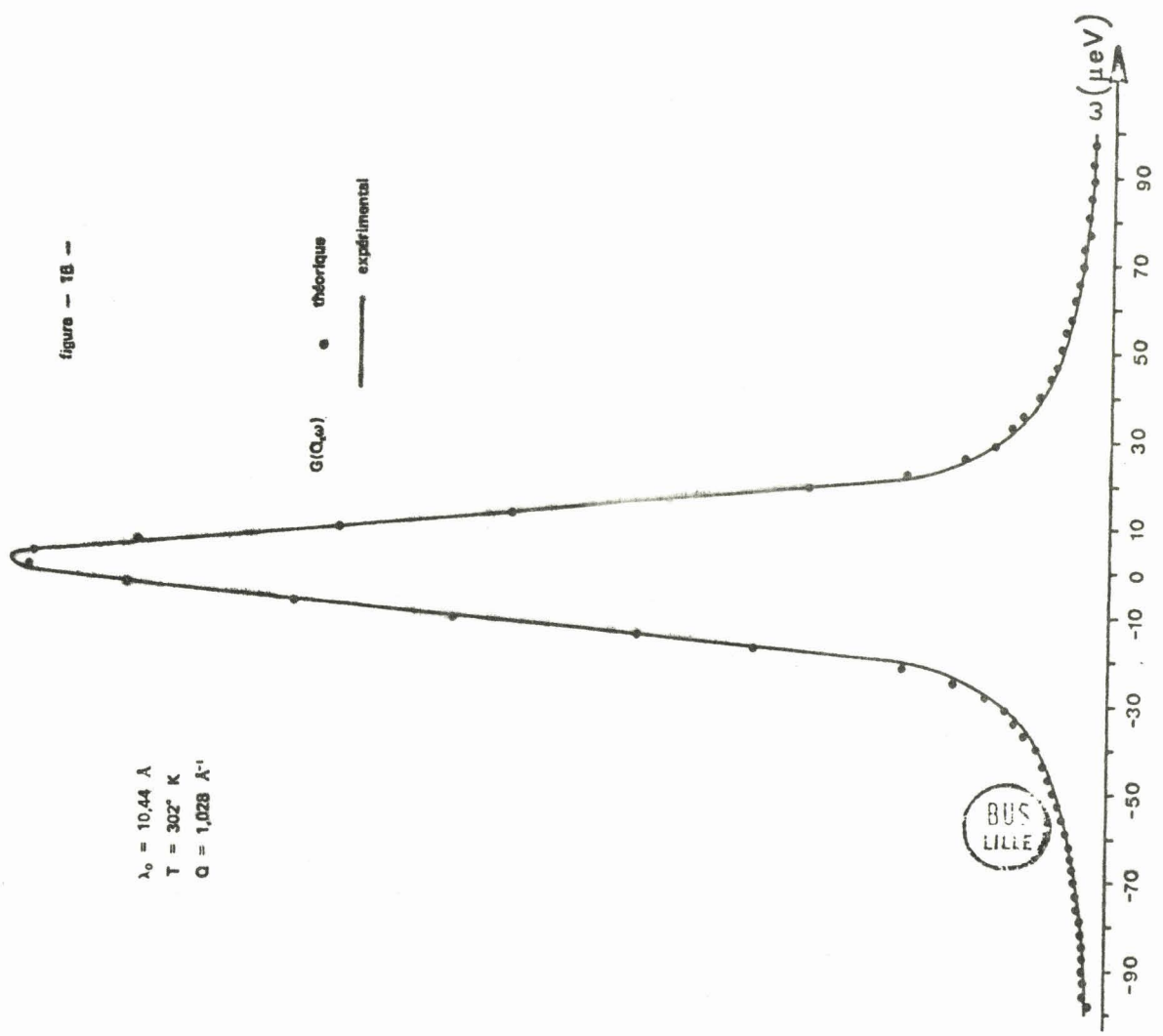


Figure - 17 --

$\lambda_0 = 10,44 \text{ \AA}$   
 $T = 302^\circ \text{ K}$   
 $Q = 1,025 \text{ \AA}^{-1}$

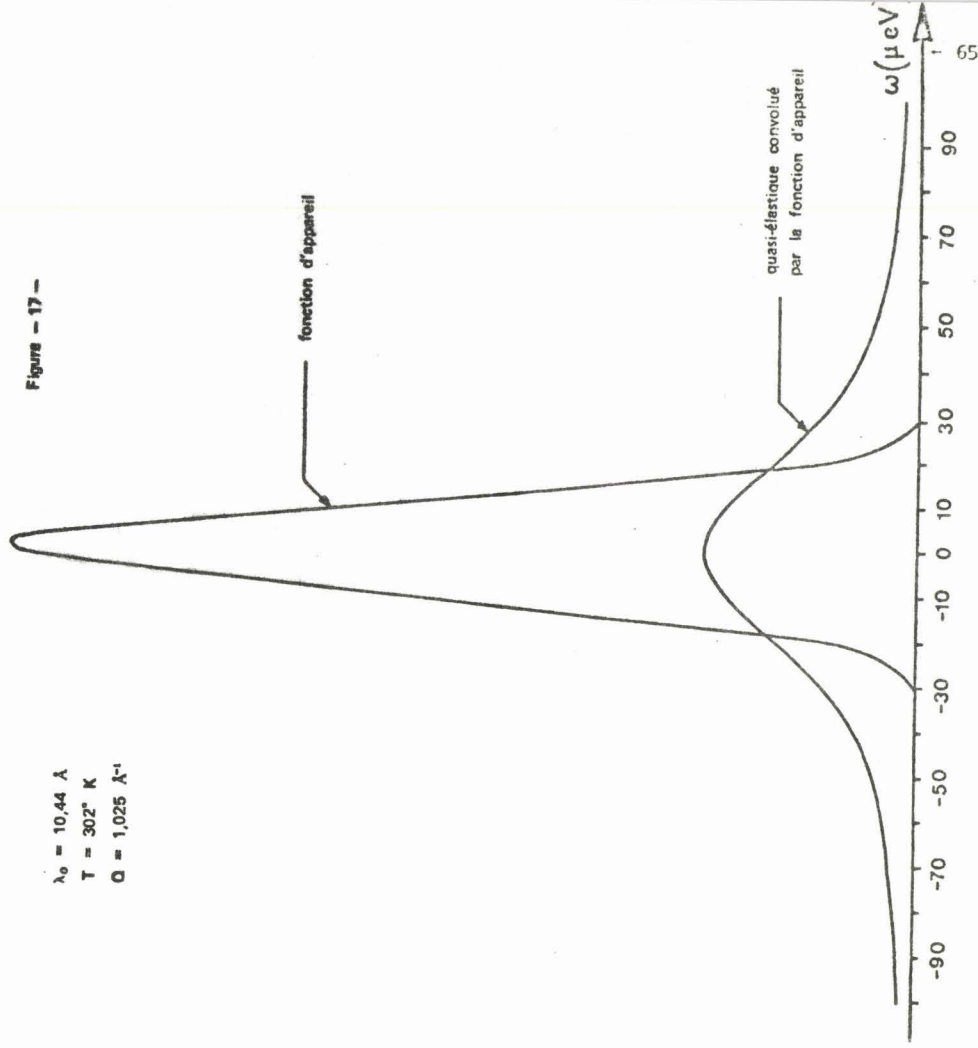
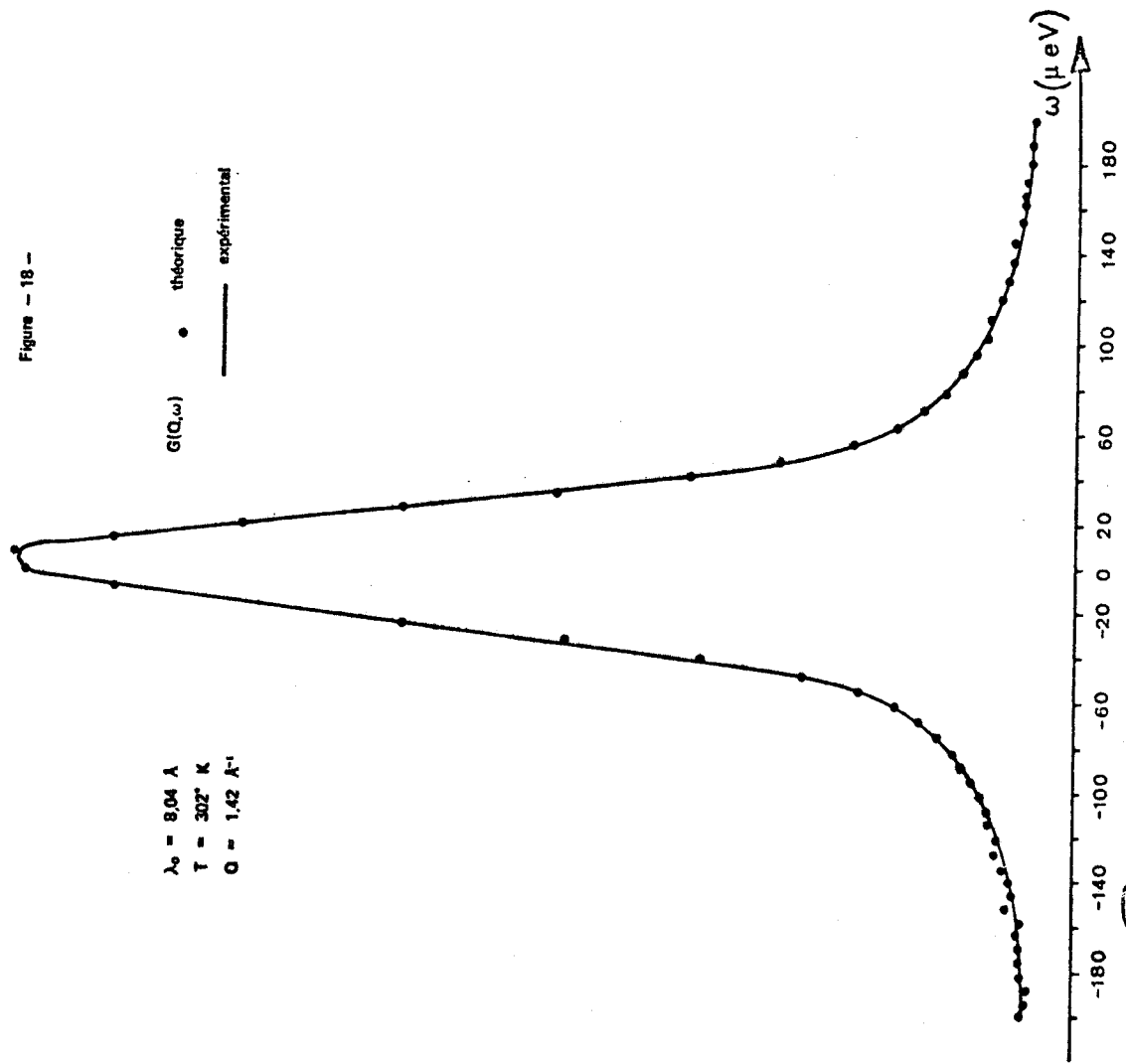


Figure - 18 -

$\lambda_0 = 8.04 \text{ \AA}$   
 $T = 302^\circ \text{ K}$   
 $Q = 1.42 \text{ \AA}^{-1}$

$G(Q, \omega)$  ● théorique  
— expérimental



$G(Q, \omega)$  ● expérimental  
— théorique

$\lambda_0 = 10.395 \text{ \AA}$   
 $T = 312^\circ \text{ K}$   
 $Q = 1.097 \text{ \AA}^{-1}$

figure - 19 -

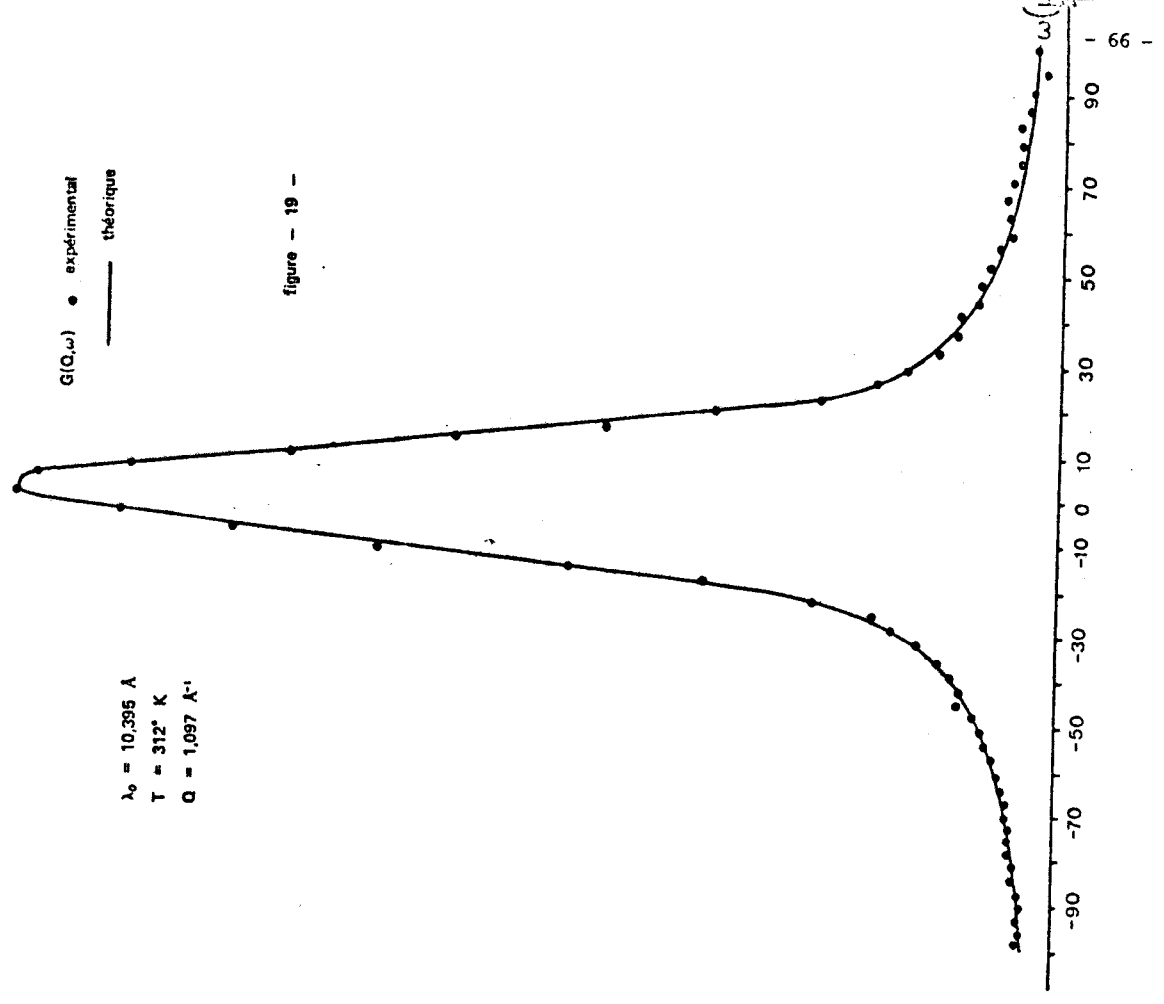


Figure - 20 -

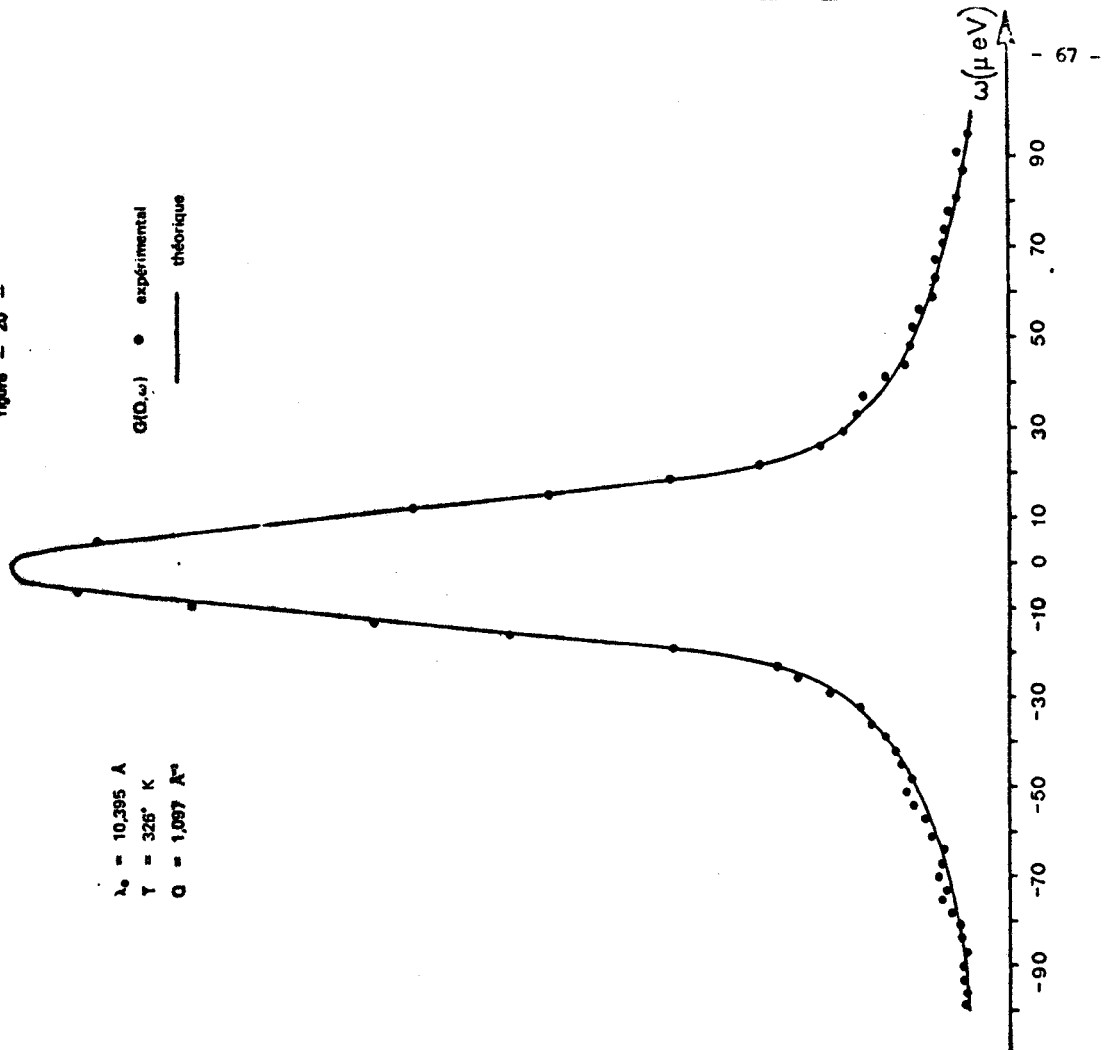
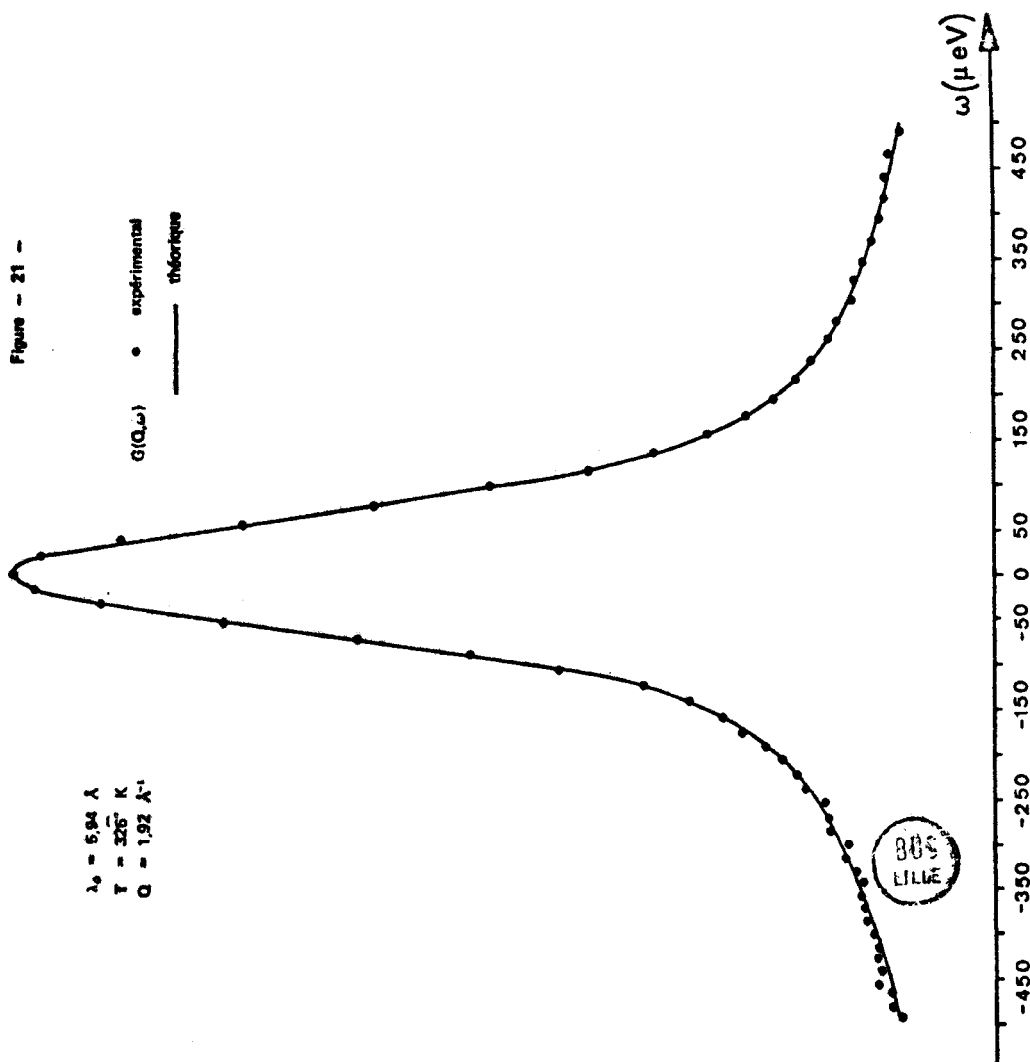


Figure - 21 -



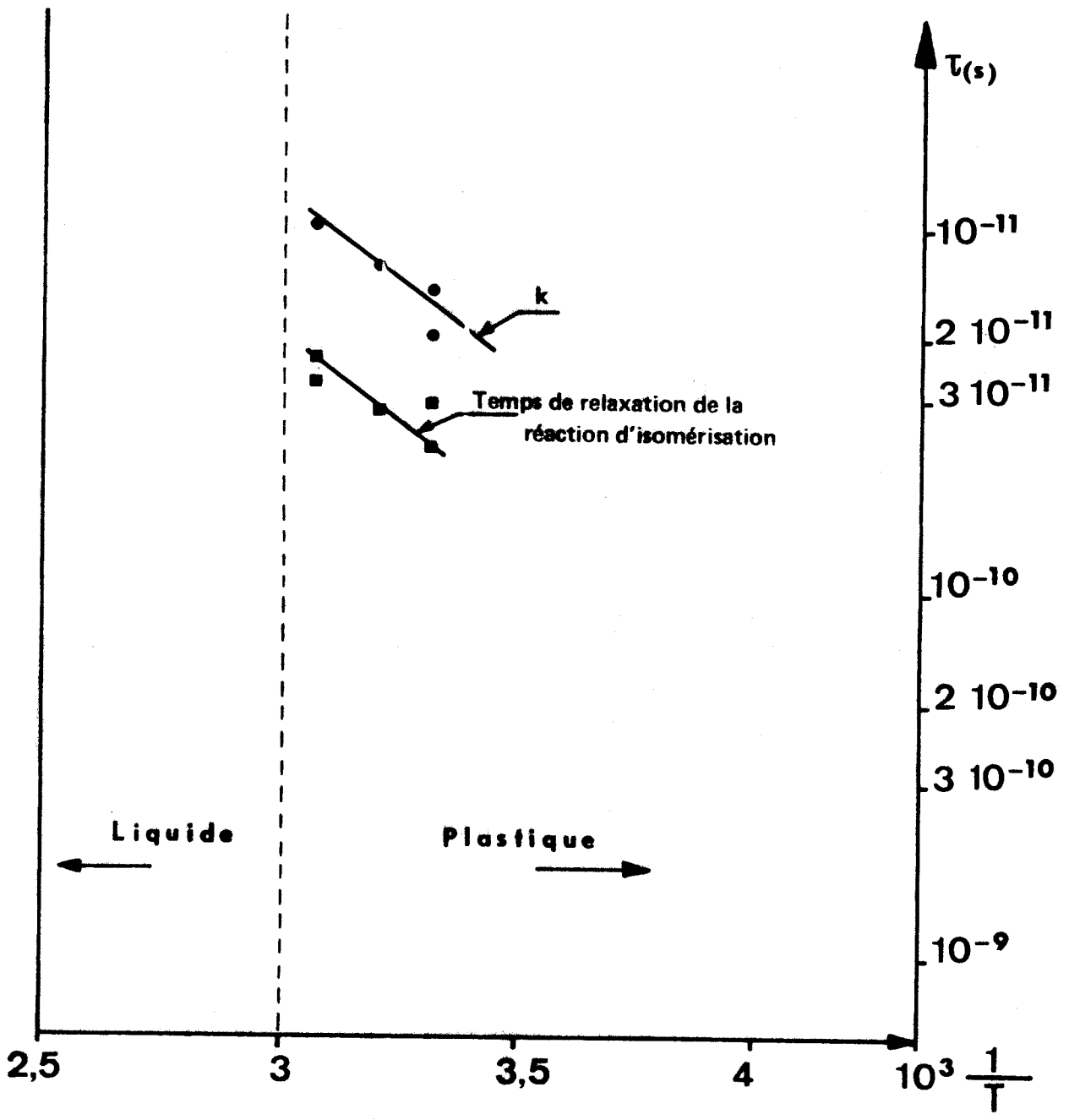


Figure - 22 -



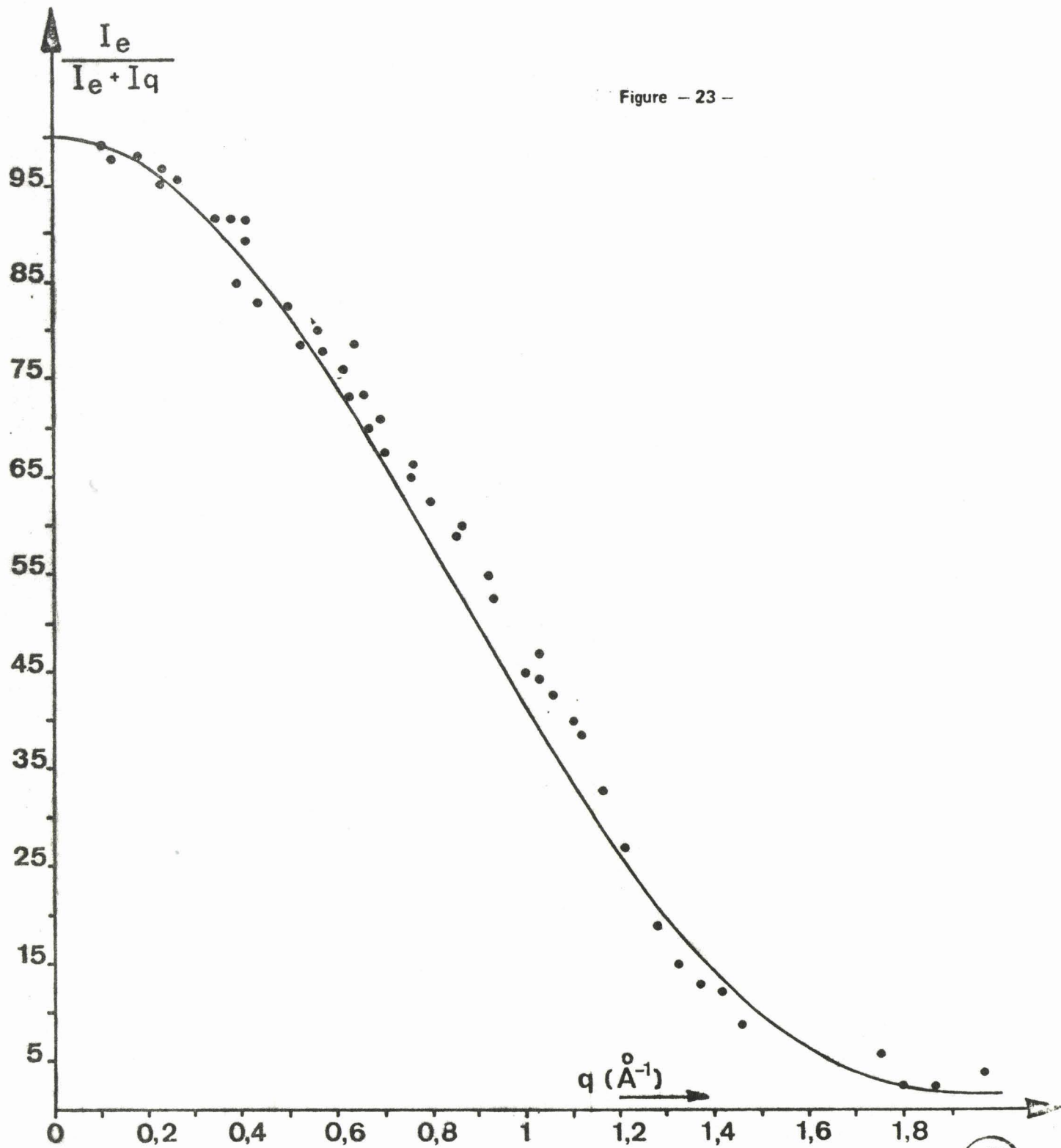


Figure - 23 -

BUS  
LILLE

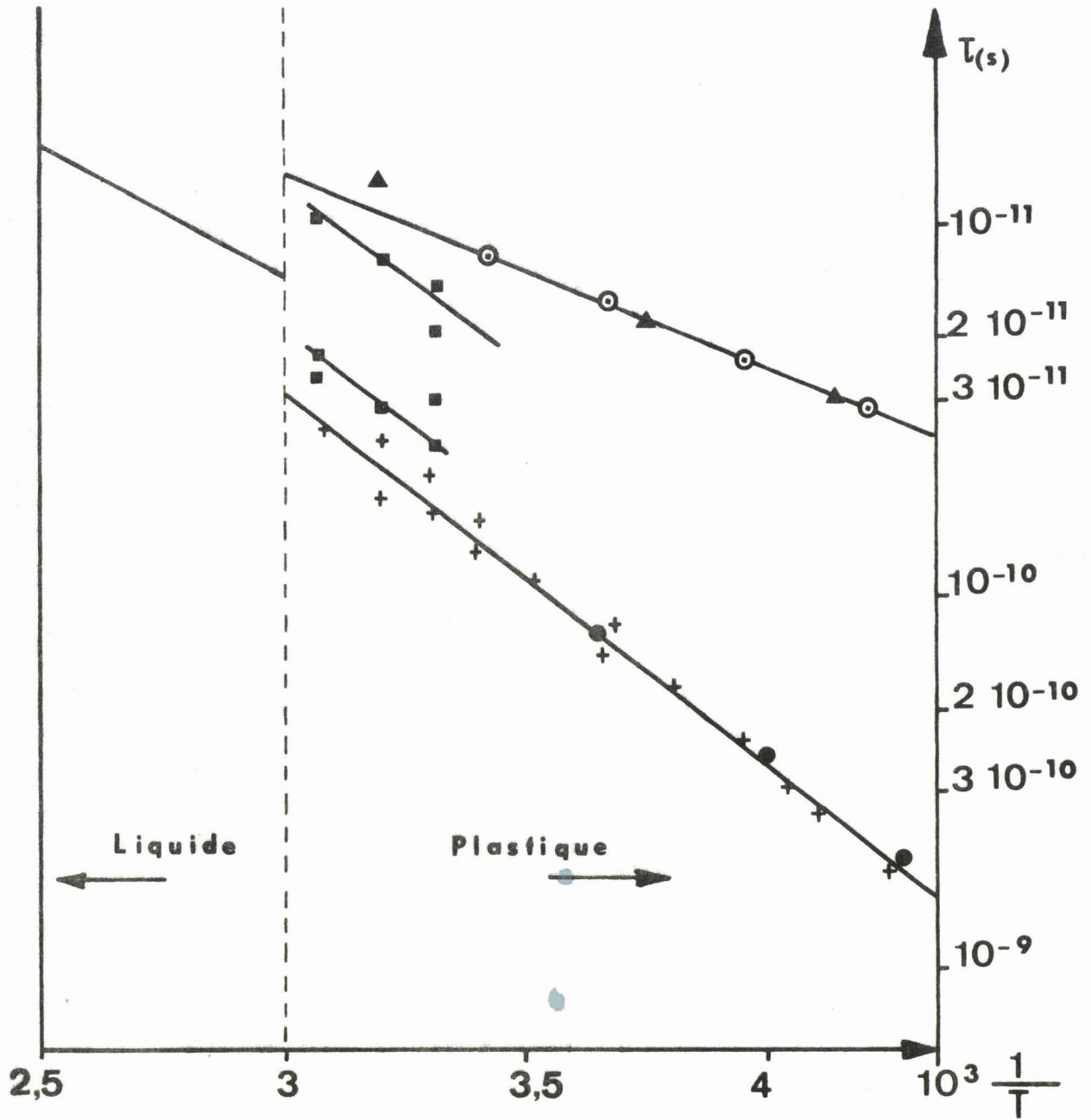


Figure - 24 - Temps de relaxation

- diélectrique
- + Rayleigh
- Brillouin
- ▲ Neutrons (Leadbetter, Turnbull)
- Neutrons : nos mesures





## CONCLUSION

Nous avons mesuré la section efficace incohérente du succinonitrile à trois températures pour lesquelles l'élargissement de la fonction d'appareil est facilement exploitable. Nous avons calculé la fonction de diffusion quasi-élastique incohérente  $S(Q, \omega)$  de ce cristal plastique en tenant compte des divers mouvements de réorientation des molécules gauches et trans.

L'accord entre les facteurs de structure expérimentaux et théoriques confirme les conclusions de Fontaine au sujet des positions d'équilibre des molécules.

Les facteurs de Debye-Waller des hydrogènes sont cohérents et indiquent que les mouvements des molécules sur leurs sites sont de grande amplitude, donc fortement anharmoniques, ce qui était prévisible.

L'examen sur la figure 24 de l'évolution en fonction de la température du temps de relaxation de la réaction d'isomérisation, laisse présumer que son énergie d'activation est identique à celle mesurée par la diffusion Rayleigh et par la relaxation diélectrique.

L'écart entre nos résultats et les précédents peut tenir à trois causes :

- pour un même phénomène physique, les mesures obtenues par diverses méthodes peuvent donner des temps de relaxation globaux différents.

- notre modèle est complexe, parce qu'il fait intervenir un grand nombre de paramètres. Pour le résoudre, nous devons en fixer un certain nombre.

Dans notre cas, nous avons choisi de fixer le rapport expérimental  $k''/k'$ . Au lieu du choix précédent, si on impose en plus à  $k'$  et  $k''$  de donner le même temps de relaxation de la réaction d'isomérisation que celui obtenu à partir de la diffusion Rayleigh, les valeurs de  $k$  déduites à partir de notre modèle sont plus proches de celles obtenues en diffusion Brillouin, mais l'affinement est moins bon.

- l'imprécision des données expérimentales et le faible intervalle de température où nous avons travaillé ne permettent pas de conclure de façon définitive.

Pour parfaire nos résultats, deux possibilités s'offrent à nous :

- . faire des mesures à basse température. Ces mesures risquent d'être délicates, car la diffusion quasi-élastique, donc la précision des résultats, diminue avec la température. Cependant, ceci nous permettrait de confirmer ou non l'identité des énergies d'activation pour la réaction d'isomérisation.

- . faire des mesures sur un monocristal de succinonitrile suivant des directions choisies de façon à favoriser telle ou telle lorentzienne de  $S(\vec{Q}, \omega)$ , ce qui permettrait d'obtenir des conditions expérimentales intéressantes : résolution et facteur de structure faible.



## BIBLIOGRAPHIE

- =====
- (1) FRENKEL J.  
Acta Physico-Chemica U.S.S.R. 1935 3 - 23
- (2) FONTAINE H.  
Thèse Université de LILLE 1973
- (3) LONGUEVILLE W.  
Thèse 3<sup>e</sup> cycle Université de LILLE 1970
- (4) DESCAMPS M.  
Thèse 3<sup>e</sup> cycle Université de LILLE 1973
- (5) FONTAINE H., LONGUEVILLE W., WALLART F.  
J. de chim. Phys. 1971 68, n°11-12 1593
- (6) FONTAINE H., MORIAMEZ C.  
J. de chim. Phys. 1968 65, n°5 969
- (7) FONTAINE H., FOURET R.  
Adv. Mol. Relax. Proc. 1973 n°5 391
- (8) FONTAINE H., BEE M.  
Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 1972 95 - 441
- (9) LONGUEVILLE W., FONTAINE H., CHAPOTON A.  
J. de chim. Phys. 1968 68, n°3 436
- (10) FONTAINE H., FOURET R., BOYER L., VACHER R.  
J. de Phys. 1972 33, n°11-12 1115
- (11) ADAM M., BOYER L., VACHER R., BERGER P., CECCHI L.  
J. de Phys. Colloque C 5 a 1971 32 - 233
- (12) BOYER L., VACHER R., ADAM M., CECCHI L.  
Proceedings of the second international  
conference on light scattering in solids  
Ed. FLAMMARION - PARIS 1971 498
- (13) TURNBULL A.  
Thèse Université of BRISTOL 1974
- (14) LEADBETTER A.J., TURNBULL A.  
3<sup>e</sup> int. symp. chem. of Organ. Solid. State 1972 58
- (15) DIANOUX, GOSH, HERVET, LECHNER  
Internal technical report Institut Laue Langevin 1975
- (16) DESCAMPS M.  
Chemical Physics 1975 10 - 199

