

DOYENS HONORAIRES De L'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARRÉAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU; J.LOMBARD

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURÉ Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie



030 026576 8

M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPRez Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. HOUDART René	Physique
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MALAUSSENA DE PERSO Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSENBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée

M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
Mme ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

N° d'ordre 428

50376
1978
207

50376
1978
207

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc DESCAMPS

*

CORRELATIONS SPATIALES DANS LES CRISTAUX A DESORDRE ORIENTATIONNEL



Soutenue le 10 juillet 1978 devant la Commission d'examen

MEMBRES DU JURY :

M. CONSTANT, Professeur à l'Université de Lille I	<i>Président</i>
M. FOURET, Professeur à l'Université de Lille I	<i>Rapporteur</i>
M. PICK, Professeur à l'Université de Paris VI	<i>Rapporteur</i>
M. MEINNEL, Professeur à l'Université de Rennes	<i>Rapporteur</i>
M. NAGLE, Professeur à l'Université de Pittsburg (U.S.A.)	<i>Rapporteur</i>
M. DES CLOIZEAUX, Commissariat à l'Energie Atomique	<i>Examineur</i>
M. VERTOGEN, Professeur à l'Université de Nimègue (Pays Bas)	<i>Examineur</i>

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

Monsieur le Professeur R. FOURET m'a accueilli dans son laboratoire. Je le remercie vivement de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et tout particulièrement de m'avoir, dès le début, suggéré l'emploi de développements en graphes pour étudier les effets stériques.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur E. CONSTANT de me faire l'honneur de présider le jury.

Messieurs les Professeurs J. MEINNEL et R. PICK ont bien voulu être rapporteurs de cette thèse. Je suis très sensible à cette marque d'intérêt et de confiance et leur exprime toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur J. DES CLOIZEAUX et Monsieur le Professeur G. VERTOGEN d'être venus juger ce travail.

Par ses publications, Monsieur le Professeur J.F. NAGLE a inspiré l'essentiel des développements que je présente ici. Les encouragements et conseils qu'il m'a donnés me sont très précieux. Je tiens à le remercier chaleureusement d'avoir accepté d'être rapporteur de mon travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur H. FONTAINE de m'avoir fourni des échantillons de succinonitrile et des clichés de diffusion X.

Je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai établi des contacts et qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Ces remerciements s'adressent également à ceux qui se sont chargés de la réalisation pratique de ce mémoire avec soin et bonne humeur. A Mademoiselle C. CHOMBART pour la frappe, à Monsieur M. RAFFAUD pour la réalisation des dessins et à Messieurs R. VILAIN ET R. CAREY pour le tirage.

Næ iste magno conatu magnas
nugas dixerit..

Térence (Heautontimoroumenos III,V,8)

Chapitre I

INTRODUCTION

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux phases cristallines où les molécules, bien que situées aux noeuds d'un réseau cristallin, présentent un certain désordre d'orientation. Cette classe de cristaux désordonnés est composée pour l'essentiel des *cristaux plastiques*.

Ce sont souvent des cristaux moléculaires dans lesquels le désordre orientationnel apparaît lors d'une transition de phase généralement du premier ordre, caractérisée par un accroissement d'entropie important. Ces cristaux ont en commun la propriété d'avoir dans cette phase des constantes élastiques très faibles et de présenter une grande plasticité.

La chaleur spécifique, la constante diélectrique et les coefficients de dilatation ont des valeurs proches de celles des liquides. Cependant, les diagrammes de rayons X présentent des taches de diffraction fines, peu nombreuses mais qui permettent d'affirmer que les centres de gravité des molécules suivent la triple périodicité d'un réseau cristallin. Ce réseau est toujours de symétrie élevée : parfois hexagonale mais généralement cubique. Ceci justifie la qualification de cristal donnée à cet état de la matière condensée situé à mi-chemin du solide et du liquide ; qualification justifiée d'autre part par le fait que certains de ces cristaux peuvent être obtenus avec un faciès propre (bipyramide régulière de l'adamantane par exemple).

La fusion du cristal se produit à une température en général plus élevée que celle des autres composés moléculaires avec une variation d'entropie faible. Comme dans le cas des cristaux liquides, on a pu parler de fusion en deux temps pour décrire le comportement de ces cristaux en fonction de la température. Pour les cristaux liquides, cependant, le désordre d'orientation intervient à une température plus élevée que celle qui correspond à la rupture de l'ordre de position des centres de gravité.

D'autres substances peuvent être le siège de désordre d'orientation bien qu'on ne leur attribue pas la dénomination de plastique.

C'est le cas de la glace hexagonale par exemple. Même si le désordre est essentiellement lié à la position désordonnée des protons sur les liaisons hydrogènes réunissant les atomes d'oxygène, les corrélations existant entre les positions des divers protons font que, en un site, une molécule d'eau garde son identité et peut prendre plusieurs états orientationnels.

Dans tous les cas le désordre de ces molécules est *dynamique*, c'est ce que montrent les expériences de résonance magnétique nucléaire ou de diffusion incohérente des neutrons. Mais nous nous sommes intéressés surtout aux grandeurs physiques dont les moyennes ne dépendent que de la *configuration d'orientation* des molécules ; c'est-à-dire, de façon générale des moyennes qui se calculent à l'aide de la *densité de probabilité* d'orientation des N molécules du cristal : $P(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N)$ où Ω_i représente l'état d'orientation de la molécule i (c'est-à-dire l'ensemble des trois angles d'Euler qui la caractérise).

Le calcul des moyennes des principales grandeurs physiques intéressantes ne nécessite pas la connaissance complète de cette fonction de N variables. Elles peuvent s'exprimer à l'aide des grandeurs réduites :

densité simple

$$P_1(\Omega_1) = \int_{\Omega_2} \dots \int_{\Omega_N} P(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) d\Omega_2 \dots d\Omega_N \quad (1)$$

densité double

$$P_{12}(\Omega_1, \Omega_2) = \int_{\Omega_3} \dots \int_{\Omega_N} P(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) d\Omega_3 \dots d\Omega_N \quad (2)$$

etc...

Si les molécules sont d'une seule espèce et situées en des sites séparés par des translations du réseau de Bravais, toutes les densités simples d'orientation sont identiques et caractérisées par une seule fonction $P(\Omega)$.

Cette quantité donne l'ordre d'orientation à longue portée des molécules ; elle est déterminée lors de l'étude de la structure du cristal désordonné par diffraction des rayons X ou des neutrons.

Selon l'état de désordre des molécules (qui dépend de la nature des forces intermoléculaires, de la taille des molécules, de leur symétrie...) différentes méthodes d'affinement des structures sont appliquées. A la différence des affinements de structures ordonnées, où l'entité de base est l'atome, toutes ces méthodes partent du fait que la molécule est un groupe d'atomes indéformable.

Quand la molécule a des orientations d'équilibre nettement marquées (ce qui correspond au *modèle dit de Frenkel* [1]), c'est-à-dire que la fonction $P(\Omega)$ a des maximums très prononcés sur les valeurs angulaires correspondantes, on fait l'hypothèse que la molécule est soumise à l'agitation thermique pour chacune des orientations d'équilibre et se réoriente rapidement entre celles-ci.

Lorsque le désordre est plus important, une méthode récente [2] d'affinement consiste à développer $P(\Omega)$ sur une base d'harmoniques sphériques adaptée à la symétrie. Le développement, dont le premier terme correspond à une rotation libre, est d'autant plus convergent que la fonction $P(\Omega)$ ne présente pas de maximums importants (ce dernier cas se rapproche du *modèle de Pauling - Fowler* [3,4]).

Tous les types de désordre peuvent exister et le choix de l'une ou l'autre des méthodes ne peut être justifié en général qu'une fois le résultat connu. On peut dire cependant que si les cristaux désordonnés à petites molécules (CD_4 , N_2 , KCN) suivent souvent le modèle de Pauling, les cristaux plastiques à grosses molécules, qui sont en phase plastique en général au voisinage de la température ambiante (succinonitrile, cyclohexane, dérivés hexasubstitués du benzène), se rapprochent plutôt du modèle de Frenkel.

La résolution complète de ces structures pose toujours des problèmes fort délicats, surtout pour les "cas intermédiaires", ce qui explique qu'assez peu d'études de ce genre aient été menées jusqu'à leur terme.

Une situation statistique particulièrement simple serait celle où la densité de probabilité de la configuration pourrait s'exprimer comme le produit des densités simples

$$P(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) = P(\Omega_1) \dots P(\Omega_N) \quad (3)$$

Statistiquement ce serait un peu l'analogie de ce qui correspond aux fluides parfaits. Or cette situation de référence n'est jamais réalisée, ne serait ce que parce que les résultats de structure montrent que bien souvent les dimensions de l'enveloppe de Van der Waals des molécules sont plus grandes que les distances entre centres de masse des molécules voisines. *Ces effets stériques doivent induire des incompatibilités complètes entre certaines orientations de molécules*, ce dont la formule (3) ne peut absolument pas rendre compte.

Ces corrélations entre orientations peuvent avoir bien sûr d'autres origines et dépendent du champ de force auxquelles sont soumises ces molécules. La fonction $P(\Omega_1, \dots, \Omega_N)$ est l'expression même de leur influence.

La grandeur physique qui lui est le plus naturellement liée par sa définition statistique est *l'entropie*. La définition de l'entropie partielle relative aux configurations d'orientation des molécules est donnée par la formule suivante :

$$S = -k \int_{\Omega_1} \dots \int_{\Omega_N} P(\Omega_1, \dots, \Omega_N) \text{Log} P(\Omega_1, \dots, \Omega_N) d\Omega_1 \dots d\Omega_N \quad (4)$$

Cette grandeur fournit donc une mesure globale de l'existence ou de l'absence de corrélations. La valeur expérimentale correspondante se déduit en principe de la variation d'entropie thermodynamique lors de la transition de phase qui libère le désordre d'orientation.

En ce qui concerne les grandeurs physiques dont les moyennes se calculent à l'aide des densités doubles, les corrélations interviennent naturellement par le fait que, en général :

$$P_{12}(\Omega_1, \Omega_2) \quad \text{diffère de} \quad P(\Omega_1) P(\Omega_2)$$

C'est le cas de la *diffusion élastique* des neutrons ou des rayons X, en dehors des taches de Bragg. La présence de corrélations structure plus ou moins la répartition de l'intensité dans l'espace réciproque. C'est le cas d'autres grandeurs physiques telles que la constante diélectrique statique où les corrélations interviennent dans les formulations théoriques par le *facteur de corrélation diélectrique de Kirkwood* g . Dans le cas des cristaux plastiques à molécules optiquement anisotropes, un important effet Kerr ainsi que la présence d'une aile à la raie Rayleigh dépolarisée sont observés. Il a été montré récemment que l'on peut, par ces méthodes, mettre en évidence l'existence de corrélations [5,6], mais cela n'a pas encore donné lieu à de nombreuses applications.

Les renseignements que l'on peut tirer directement de l'expérience permettent de voir si il y a ou non des corrélations. En général (constante diélectrique, effet Kerr, etc...) toutes les indications données par l'expérience sont contenues dans la valeur d'un coefficient de corrélation. Tout au plus ce coefficient peut il indiquer si ces corrélations induisent un ordre local parallèle (g diélectrique > 1 par exemple) ou antiparallèle (g diélectrique < 1) des molécules. Les clichés de rayons X peuvent conduire à plus de précision puisqu'ils représentent des sections de l'espace réciproque du cristal à trois dimensions. Ils donnent en principe les directions dans lesquelles se développe l'ordre local et surtout sa portée par l'analyse de la finesse des figures observées [6].

L'interprétation directe de l'expérience peut rarement donner des indications précises sur l'origine de ces corrélations, un calcul **théorique à partir d'un modèle** est souvent nécessaire. Le problème est difficile pour plusieurs raisons :

- la première est liée à la description de la structure dans le cadre de laquelle on développe le calcul ; structure que l'on doit toujours décrire par un modèle plus ou moins schématique,
- la seconde au choix des interactions que l'on prend en compte et à la représentation mathématique du potentiel d'interaction,
- enfin, il faut faire le choix d'une méthode statistique qui permette de traiter au mieux ces corrélations. Pour des structures aussi complexes, les théories très poussées qui ont été appliquées aux cas schématiques du modèle de Ising par exemple sont difficilement applicables ici.

Inévitables même dans les cas des modèles simples, les approximations, que l'on est amené à faire dans ces cas réels, ont toujours

plusieurs origines et sont difficiles à maîtriser. En principe le problème se réduit à la connaissance de densités doubles, en pratique chaque grandeur physique nécessite l'emploi d'une méthode de calcul qui lui soit adaptée.

En dehors : - de quelques calculs théoriques d'effets critiques pour les cas assez peu fréquents de transition continues [7] où les densités doubles sont évaluées en général dans une approximation de champ moyen (R.P.A.) - et de quelques simulations par des méthodes de Monte-Carlo [8], peu d'études théoriques systématiques ont été consacrées aux corrélations orientationnelles dans les cristaux plastiques et à leurs implications sur les grandeurs physiques.

Nous nous sommes attachés, ici, à un aspect du problème : celui des corrélations qu'induisent des interactions *par tout ou rien* et tout particulièrement les *effets stériques*, dont nous avons déjà signalé l'existence et qui sont si fréquents dans les cristaux plastiques. Nous avons cherché à évaluer les effets des corrélations sur des grandeurs physiques connues par ailleurs du point de vue expérimental pour un certain nombre de cristaux où des interactions *par tout ou rien* entre molécules voisines étaient particulièrement suspectées.

Ceci nous a amené à développer des méthodes de calcul adaptées à la fois à ce type de corrélations et aux particularités de chaque grandeur physique envisagée. Nous avons choisi de calculer les grandeurs physiques intéressantes en les présentant sous forme de développement en série.

Les méthodes qui permettent d'écrire des développements en série dans le cas de systèmes continus sont bien connues. Elles ont été formulées en particulier par J.F. Mayer et M.G. Mayer [9] pour les gaz réels.

Dans le cas des cristaux désordonnés, ces méthodes peuvent être également appliquées et les propriétés inhérentes au réseau introduisent souvent des simplifications :

- Pour des modèles schématiques tels que ceux de Ising, les séries ont été calculées jusqu'à des ordres très élevés et ont permis en particulier d'étudier théoriquement le voisinage des transitions de phase avec précision [10].

• Pour des problèmes réels, les plus difficiles, les premiers termes des développements en séries exacts peuvent quand même être toujours obtenus [11].

Nous avons cherché à utiliser ce type de méthode, car récemment un nouveau développement en série connu sous le nom de *développement en série de graphes faibles* et qui est dû à Nagle [12], a permis de calculer avec une très grande précision la fonction de partition de la glace et de certains problèmes voisins tels que ceux des dimères. Or ce sont des problèmes *d'interaction par tout ou rien* qui ne sont pas sans rapport avec les effets stériques auxquels nous nous intéressons particulièrement.

Dans le chapitre II nous présentons quelques cas typiques d'effets stériques dans les cristaux plastiques ; c'est ainsi que nous redonnons une brève description de la structure du cyclohexane, des dérivés hexa-substitués du benzène et tout particulièrement du succinonitrile. Nous nous attardons plus longuement sur ce dernier cas, pour lequel nous rappelons également quelques une des propriétés physiques et les résultats de diffusion des rayons X expérimentaux.

Au chapitre III nous montrons comment l'on peut adapter la méthode de développement en graphes faibles fermés au calcul de la fonction de partition, donc de l'entropie, d'un cristal plastique quand il existe d'importantes incompatibilités stériques entre certaines orientations de molécules voisines. Cette méthode permet d'éliminer un grand nombre de graphes et d'obtenir assez aisément une série très convergente dont le premier terme recouvre l'approximation de Bethe.

Au chapitre IV nous évaluons l'influence des effets stériques sur la constante diélectrique par le calcul du facteur de corrélation g . Nous rappelons dans un premier temps comment, au lieu de calculer les densités doubles individuelles, l'on peut déduire g de l'expression de la fonction de partition du cristal en présence d'un champ électrique. Dans un deuxième temps nous montrons comment l'on peut développer celle-ci en graphes faibles fermés et obtenir une valeur très précise de g . Ceci nous amène à présenter une nouvelle renormalisation de la série applicable à tous les problèmes de ce type.

Ces deux chapitres sont illustrés par l'application au cas particulier du succinonitrile, dont la structure, qui a été établie récemment, montre qu'il doit y avoir des effets stériques importants entre molécules deuxièmes voisines. Cet effet est d'autant plus fort que la molécule n'est pas très symétrique et s'éloigne de la sphéricité.

Dans le chapitre V nous développons une nouvelle méthode de calcul de la diffusion élastique cohérente des neutrons ou des rayons X. Ceci permet, en chaque point du réseau réciproque, d'exprimer l'intensité diffusée elle-même sous forme d'un développement en série. Nous avons choisi d'exposer cette méthode sur le cas de la glace qui a servi de modèle à Nagle pour les développements en graphes faibles fermés de la fonction de partition. C'est un cas qui se prête bien à une schématisation et pour lequel des expériences de diffusion élastique cohérente neutronique ont été effectuées récemment.

Le chapitre VI est l'application de ce calcul au succinonitrile. Des expériences de diffusion neutronique n'ont pas été effectuées jusqu'à maintenant et nous n'avons comme élément de comparaison avec l'expérience que nos propres mesures de la diffusion des rayons X.

Dans le chapitre VII nous illustrons les différentes méthodes exposées précédemment en les appliquant à quelques cas particuliers où les effets stériques présentent des aspects différents : c'est ainsi que nous calculons l'entropie du cyclohexane, la diffusion des rayons X dans le cyanure de sodium (NaCN) où les réorientations sont couplées à des déplacements du centre de masse et le facteur de corrélation diélectrique de Kirkwood g des dérivés du benzène.

Pour terminer, nous montrons dans la conclusion comment l'on pourrait traiter les cas où les effets stériques sont moins stricts, par la méthode des développements en graphes faibles fermés.

Chapitre II

QUELQUES EXEMPLES D'EFFETS STERIQUES DANS DES CRISTAUX A DESORDRE ORIENTATIONNEL

Dans ce chapitre nous présentons les structures connues de quelques cristaux plastiques. Ces structures ont été déterminées récemment et présentent toutes des effets stériques importants. Elles nous serviront à un titre où à un autre d'illustration aux calculs que nous présentons dans la suite. Nous détaillons en particulier ce qui concerne le succinonitrile, cristal qui a été étudié en détail au laboratoire. Nous terminons par les mesures de diffusion des rayons X que nous avons effectuées sur ce cristal et dont l'interprétation fait l'objet du chapitre VI.

1) LE CYCLOHEXANE (C_6H_{12})

Le cyclohexane présente une phase plastique (I) entre 186.1K et 279.8K. La variation expérimentale d'entropie à la transition est de 8.655 cal/deg.mole alors que l'entropie de fusion est de 2.286 cal/deg.mole [1]. Les structures de la phase plastique (I) et de la phase ordonnée (II) ont été étudiées par R. Kahn et al. [2,3]. La phase ordonnée (II) est monoclinique, alors que la phase plastique est cubique à faces centrées ($a = 8.61 \text{ \AA}$), de groupe d'espace $F_{m\bar{3}m}$, avec quatre molécules par maille.

Pour affiner cette structure les auteurs ont examiné deux modèles de désordre :

- l'un correspondant à un mouvement rotationnel isotrope des molécules
- l'autre correspondant à un modèle de Frenkel à orientations discrètes.

C'est ce dernier qui a donné le meilleur accord avec les mesures expérimentales de diffraction des rayons X. Il est fondé sur l'hypothèse de molécules *rigides* de symétrie D_{3d} (fig. 1)

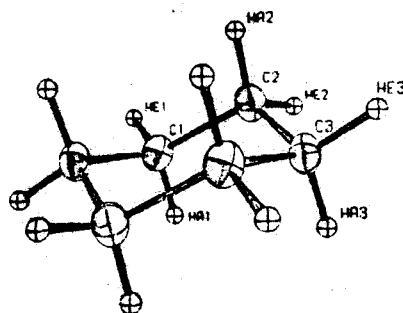


Figure II-1

CYCLOHEXANE

Ils ont supposé a priori que la molécule était en position générale du groupe d'espace F_{m3m} (24 orientations possibles), compte-tenu du fait que $nk \log 24 = 6.315$ cal/deg.mole était déjà très inférieur à l'entropie de transition mesurée.

La meilleure solution obtenue lors de l'affinement conduit aux coordonnées atomiques reportées sur le tableau I (pour une molécule centrée à l'origine).

	x/a	y/a	z/a
C(1)	0.085 (32)	0.074 (20)	- 0.128 (9)
C(2)	- 0.083 (24)	0.024 (12)	- 0.147 (12)
C(3)	- 0.169 (2)	0.025 (32)	0.008 (23)
H(a1)	0.088 (47)	0.185 (18)	- 0.094 (9)
H(e1)	0.140 (45)	0.064 (34)	0.230 (16)
H(a2)	0.086 (12)	- 0.083 (11)	- 0.191 (10)
H(e2)	- 0.136 (46)	0.097 (21)	- 0.220 (22)
H(a3)	- 0.175 (16)	0.134 (36)	0.047 (28)
H(e3)	- 0.276 (53)	- 0.018 (51)	- 0.008 (36)

Tableau I

Les auteurs ont montré d'autre part que la taille de l'enveloppe de Van der Waals de la molécule, comparée à la distance des centres de molécules premières voisines, entraîne que des recouvrements stériques se produisent pour certaines orientations de ces molécules (fig. 2). Ces effets stériques proviennent de contacts entre les atomes d'hydrogène de types H(e1) et H(e2), contacts qui se produisent au voisinage des axes d'ordre 2.

Pour chacune des 24 orientations, une molécule amène les deux atomes d'hydrogène de type H(e1) au voisinage d'un axe d'ordre 2 et les deux atomes d'hydrogène de type H(e2) au voisinage de l'axe d'ordre 2 perpendiculaire au précédent. La figure 2 indique schématiquement la position relative des atomes et des axes.

Les auteurs en ont donc conclu :

"qu'il y a nécessairement un certain degré de corrélation entre l'orientation instantanée d'une molécule et celle de ses plus proches voisines".

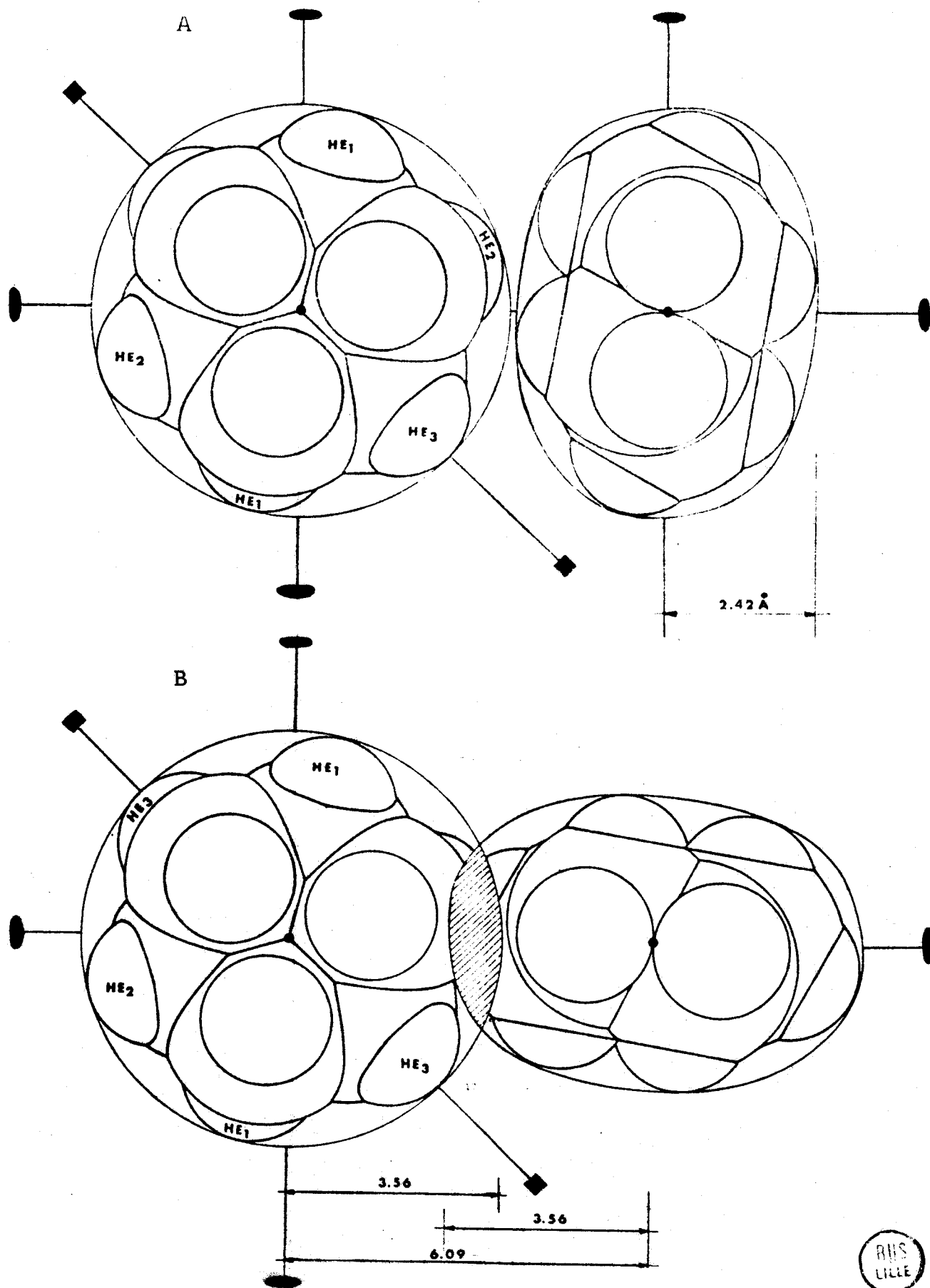


Figure II-2 : Orientations relatives des molécules voisines de cyclohexane en phase plastique (d'après les résultats de Kahn [2]), en configuration B il y a recouvrement des enveloppes de Van der Waals des deux molécules.

2) LE 1 - 2 - 3 TRICHLORO 4 - 5 - 6 TRIMETHYLBENZENE (TCTMB)

Certains dérivés polaires hexasubstitués du benzène présentent une phase à désordre orientationnel. Ce désordre survient le plus souvent sans transition brutale. Il correspond à une désorientation axiale des molécules. Le TCTMB est désordonné à la température ambiante ; sa structure a été établie par R. Fourme [4]. Il cristallise dans le système monoclinique $P2_1/c$ avec deux molécules par maille de paramètres :

$$a = 8.22 \text{ \AA} \quad b = 3.88 \text{ \AA} \quad c = 17.16 \text{ \AA} \quad \beta = 119^\circ 20'$$

La molécule peut prendre six orientations bien localisées, équiprobables, (cf. fig. 3), se déduisant l'une de l'autre par rotation autour d'un axe parallèle à \vec{b} (ou approximativement).

Citons les conclusions de R. Fourme :

"La caractéristique essentielle de la structure cristalline est la disposition des molécules en piles infinies parallèles à l'axe \vec{b} . L'examen des distances intermoléculaires montre que les contacts entre piles sont peu nombreux. Par contre, dans chaque pile, les molécules réalisent un véritable *stacking* moléculaire.

Si l'existence de réorientations moléculaires est la seule manière d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux, la nature des contacts stériques rend peu vraisemblable l'indépendance complète des molécules appartenant à une même pile : en d'autres termes, il y aurait corrélation des mouvements selon l'axe \vec{b} ."

Il faut signaler que des dérivés non polaires du benzène donnent également des phases à désordre orientationnel où les molécules s'arrangent en piles : c'est, par exemple, le cas du dichlorodurène étudié par Messenger et al. [17].

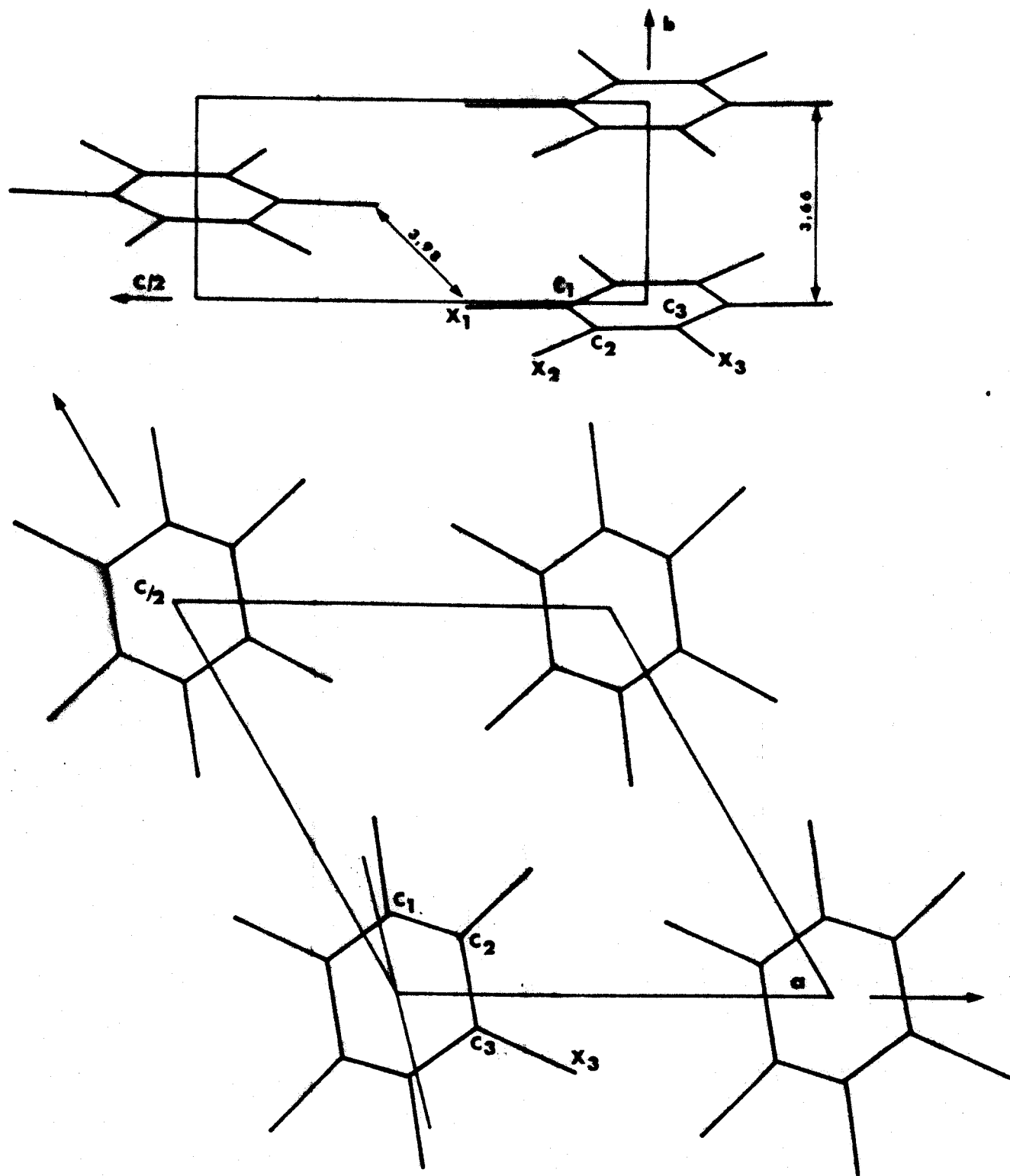


Figure II-3 : Projections de la structure du 1-2-3 TCTMB sur les plans (100) et (010) (d'après R. Fourme [4]).



3) LE SUCCINONITRILE

3-a Quelques propriétés caractéristiques de la phase plastique

Les premières études *crystallographiques* du succinonitrile ($N \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$) dues à Finback [5] ont montré qu'à la température ambiante le cristal est cubique centré ($a = 6.37 \text{ \AA}$) avec deux molécules par maille. La décroissance rapide de l'intensité des réflexions avec l'angle de Bragg et l'existence d'un flux diffusé important ne permettent d'observer qu'un nombre très restreint de raies de diffraction X.

L'étude des propriétés *thermodynamiques* par C.A. Wulf et E.F. Westrum Jr [6] a révélé par la suite que le succinonitrile subit une transition de phase à $T_t = 233.3 \text{ K}$. Cette transition est du premier ordre avec une variation d'entropie $\Delta s_t = 6.35 \text{ cal/deg. mole}$. La fusion se produit à $T_f = 331.3 \text{ K}$ avec une variation d'entropie faible $\Delta s_f = 2.68 \text{ cal/deg. mole}$. La courbe représentant l'évolution de la chaleur spécifique C_p est donnée sur la figure 5.

Des expériences de relaxation diélectrique [7], de résonance magnétique nucléaire [8], de diffusion neutronique incohérente [9,10] et de diffusion rayleigh [11] ont précisé, par la suite, la nature du désordre à température ambiante en mettant en évidence la réorientation des molécules entre plusieurs positions d'équilibre.

Le succinonitrile a donc été classé dans la catégorie des cristaux moléculaires présentant une phase plastique. Cette phase a cependant un caractère très spécifique ; ceci est dû au fait que la molécule n'est pas globulaire, contrairement à celles de la plupart des cristaux plastiques et qu'elle peut avoir plusieurs conformations.

L'étude de certaines raies infrarouges [12,13] et de l'évolution des raies Raman [14] a permis de montrer, en effet, qu'il existe en phase plastique et liquide un équilibre thermodynamique entre les trois configurations moléculaires suivantes :

- *isomères trans* de symétrie C_{2h} (les deux groupements $C \equiv N$ sont dans le plan de symétrie), la proportion est environ de 20 % en phase plastique (fig. 4-a),

- isomères gauches G_1 et G_2 de symétrie C_1 (G_1 et G_2 se déduisent de l'isomère trans par rotation de $\pm \frac{2\pi}{3}$ de l'un des groupements $C \equiv N$ par rapport à l'autre autour de la liaison centrale $C-C$), dans la proportion de 40 % chacun (figures 4-b et 4-c). Le passage de la phase ordonnée à la phase plastique est marquée par l'apparition des configurations trans.

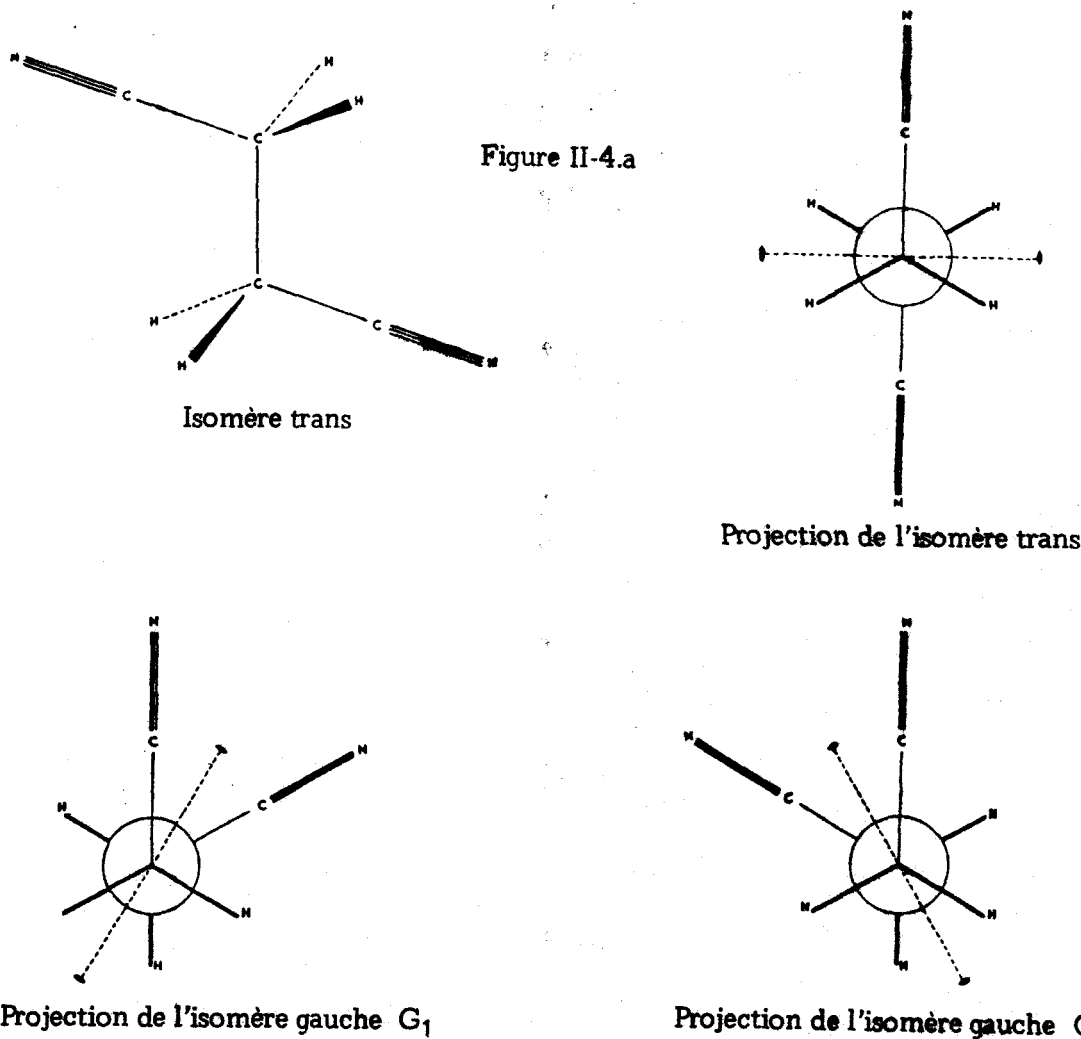


Figure II-4.b

Figure II-4.c

Les configurations gauches du succinonitrile sont fortement polaires et la *constante diélectrique statique* augmente considérablement à la transition ($\epsilon > 60$). Les mesures les plus récentes dans la phase plastique ont été effectuées sur monocristaux par W. Longueville et al. [7]. La courbe représentative de la variation de ϵ en fonction de la température est donnée sur

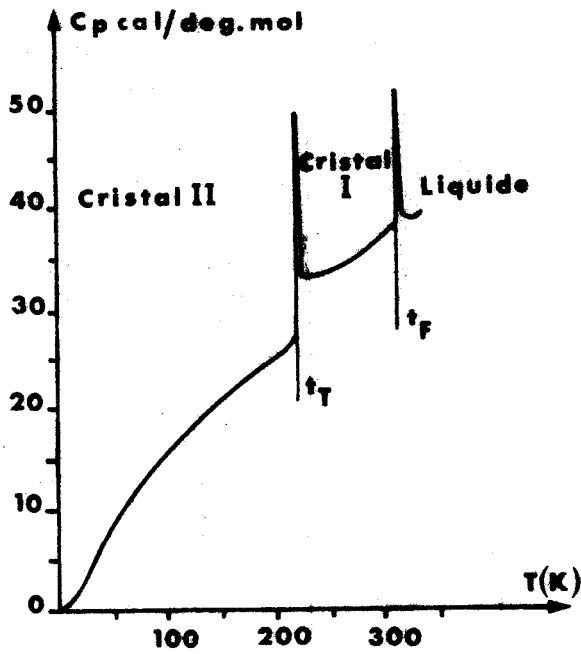


Figure II-5 : Evolution de la chaleur spécifique du succinonitrile (d'après C.A. Wulf et E.F. Westrum Jr [6]).

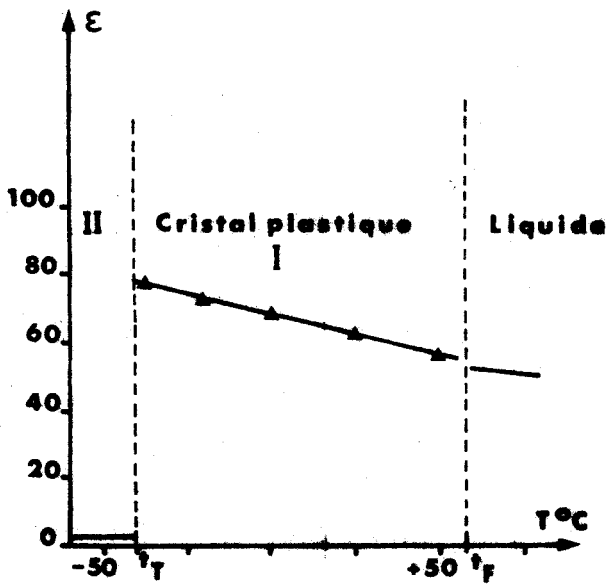


Figure II-6 : Constante diélectrique statique du succinonitrile (d'après W. Longueville et al. [7]).

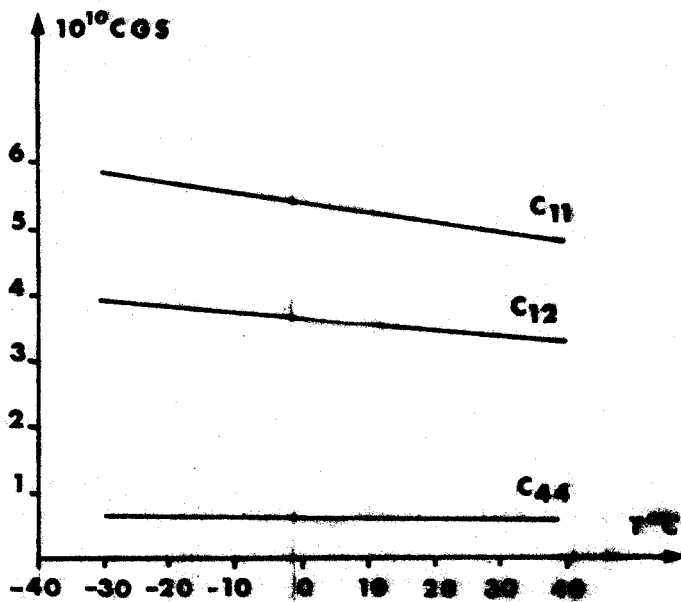


Figure II-7 : Constantes élastiques du succinonitrile en phase plastique (d'après H. Fontaine [15]).

BUS
LILLE

la figure 6. On remarque que la valeur de ϵ n'est pratiquement pas modifiée au passage en phase liquide.

3-b Structure du succinonitrile

La structure de la phase ordonnée n'est pas connue ; seul, le groupe d'espace a été déterminé : $P2_1/a$ [6].

La structure de la phase plastique a été déterminée par H. Fontaine par diffraction des rayons X [15,16] et précisée par l'analyse de la polarisation des raies Raman de vibration interne [14].

Le résultat le plus cohérent correspond à un modèle de Frenkel pour lequel les positions d'équilibre de la molécule sur son site sont caractérisées de la façon suivante (fig. 8) :

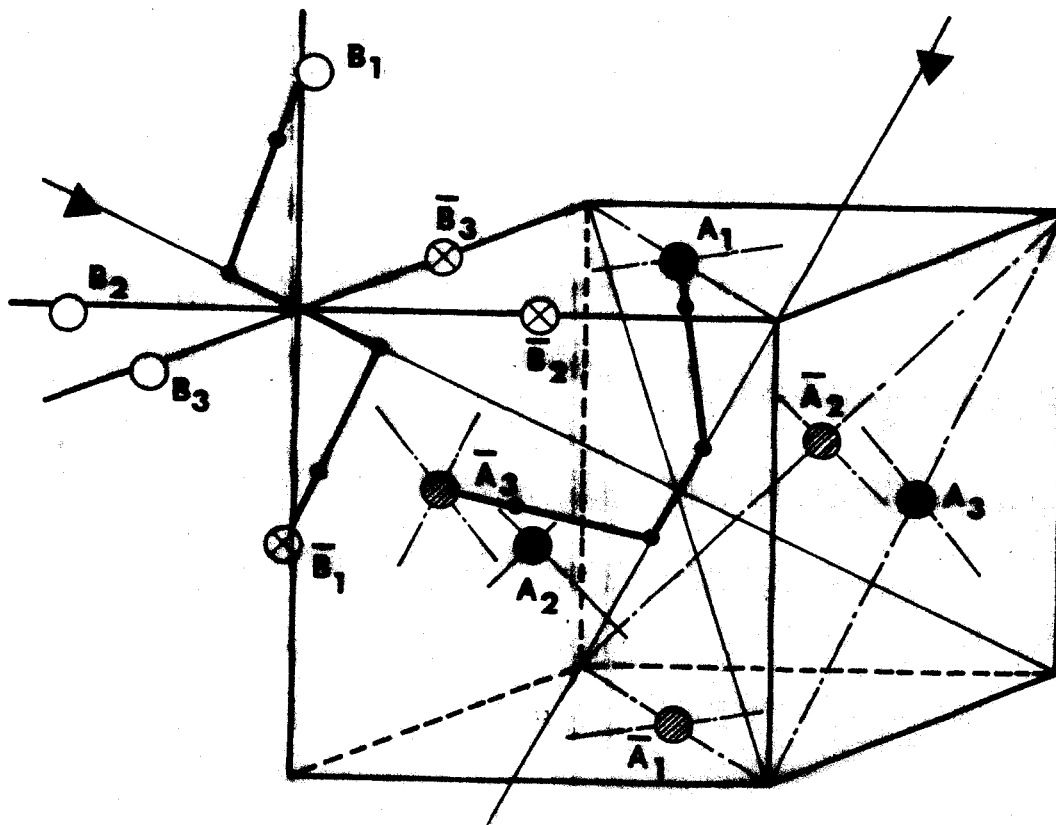


Figure II-8 : Configurations possibles de deux molécules premières voisines du succinonitrile ; sur la figure :

A est une molécule *gauche* B est une molécule *trans*

Pour une direction donnée de la liaison C - C centrale, suivant un des axes d'ordre 3, les configurations possibles d'une molécule s'obtiennent en plaçant l'un des atomes d'azote sur une position A (ou B) et l'autre sur une position \bar{A} (ou \bar{B}). Ces atomes d'azote sont situés très près du milieu de l'arête.

- la molécule peut orienter sa liaison centrale C - C suivant les quatre axes d'ordre 3 de la maille,
- chaque isomère peut occuper, autour de l'axe d'ordre 3, qui coïncide avec la liaison centrale, trois positions d'équilibre se déduisant l'une de l'autre par rotation de $\frac{2\pi}{3}$. L'affinement de la structure a été mené en introduisant un coefficient de Debye-Waller isotrope lié au mouvement de translation du centre de gravité, et un coefficient de Debye-Waller anisotrope θ correspondant à la libration autour des axes d'ordre 3 des groupements $\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$. L'affinement a conduit aux valeurs suivantes :

$$(\overline{u^2})^{1/2} = 0.29 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad (\overline{\theta^2})^{1/2} \# 35^\circ$$

Les mouvements de réorientation de la molécule s'effectuent

- soit par rotation des groupements $\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ autour d'un axe d'ordre 3
- soit par rotation autour d'un axe d'ordre 4, la molécule étant alors sous forme trans et alignée suivant cet axe.

Sur son site, chaque isomère peut donc s'orienter suivant douze positions d'équilibre qui définissent une configuration moléculaire moyenne, compatible avec la symétrie du cristal. Etant donné la présence possible des différents isomères, le nombre total de configurations que peut prendre une molécule sur son site est 36.

En analysant la structure on voit que, quelle que soit la position d'équilibre de la molécule sur son site, les atomes d'azote occupent le milieu de l'un des côtés de la maille cubique issue du centre de la liaison C - C. On peut remarquer qu'il y a deux configurations gauches d'une même molécule qui peuvent amener leurs atomes d'azote au milieu des mêmes arêtes ; et qu'il y a quatre configurations trans différentes qui amènent leurs azotes sur les mêmes axes (cf. tableau II).

Du point de vue stérique, les implications de cette structure sont les suivantes :

- il n'y pas de contacts stériques entre molécules premières voisines (fig. 9)
- il y a recouvrement stérique complet de molécules secondes voisines, quand elles sont dans des configurations qui amènent toutes les deux un atome d'azote au milieu du côté qui les joint (fig. 9).

Tableau II

DIFFERENTES POSITIONS D'EQUILIBRE DES ATOMES DE LA
MOLECULE DE SUCCINONITRILE ($N \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$)

(1) Carbones de la liaison centrale C - C

xxx	xx̄x	x̄x̄x	xx̄x̄
x̄x̄x̄	xx̄x̄	x̄x̄x̄	x̄x̄x̄

taux d'occupation 1/4

coordonnées $x = x_1 = 0.445 \text{ \AA}$

(2) Autres atomes

(1) xxxz	(5) zx̄x̄	(9) xz̄x̄
(2) xx̄z̄	(6) z̄x̄x̄	(10) xz̄x̄
(3) x̄xz̄	(7) z̄x̄x̄	(11) x̄z̄x̄
(4) x̄x̄z	(8) z̄x̄x̄	(12) x̄z̄x̄
(1̄) x̄x̄z̄	(5̄) z̄x̄x̄	(9̄) x̄z̄x̄
(2̄) x̄xz̄	(6̄) z̄x̄x̄	(10̄) x̄z̄x̄
(3̄) xxxz̄	(7̄) zx̄x̄	(11̄) xz̄x̄
(4̄) xxxz̄	(8̄) zx̄x̄	(12̄) xz̄x̄

hydrogènes : taux d'occupation 1/6

coordonnées $x_2 = 0.23 \text{ \AA}$ $z_2 = 1.52 \text{ \AA}$

carbones : taux d'occupation 1/12

coordonnées $x_3 = 0.17 \text{ \AA}$ $z_3 = 1.83 \text{ \AA}$

azotes : taux d'occupation 1/12

coordonnées $x_4 = 0.055 \text{ \AA}$ $z_4 = 2.945 \text{ \AA}$

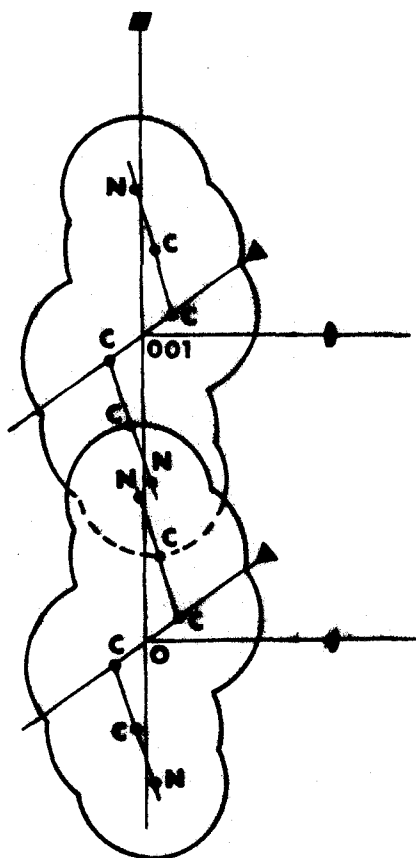
Une configuration moléculaire s'obtient en associant un nombre de la partie supérieure avec un nombre de la même ligne de la partie inférieure.

Si les deux nombres sont dans la même colonne, la molécule correspondante est en configuration trans, sinon elle est gauche

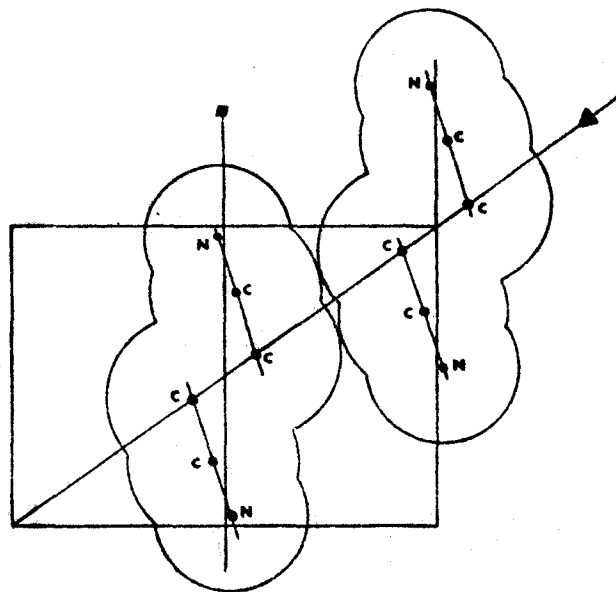
(1, 5̄) représente une molécule gauche

(5, 5̄) représente une molécule trans





Deux molécules trans secondes voisines en position de recouvrement.



Deux molécules trans premières voisines : il n'y a pas de recouvrement stérique possible.

Figure II-9

3-c Diffusion des rayons X par le succinonitrile en phase plastique

Lors de l'étude de la structure par diffraction des rayons X, H. Fontaine a remarqué l'existence d'un flux diffusé extrêmement important. Les clichés de Laüé réalisés à cette occasion sur monocristaux sont reproduits ci-après.

Il apparaît des zones de diffusion intense sous forme d'*anneaux* structurés. En rayonnement ($M_0 K_\alpha$), les anneaux apparaissent pour des angles de Bragg de l'ordre de $2\theta = 12^\circ$; 20° ; 33° . Ces clichés révèlent que les zones de diffusion sont différentes des anneaux que l'on observe dans le cas des liquides et satisfont à la symétrie du groupe de Laüé du cristal ($m\bar{3}m$). Elle sont le plus souvent éloignées des taches de diffraction et ne les joignent pas. Elles ne semblent donc pas être purement d'origine thermique.

Si des corrélations entre certaines configurations moléculaires sont à l'origine de l'aspect assez structuré de ces zones de diffusion, il ne

peut s'agir que de corrélations à courte portée du fait de la relative largeur de ces zones.

Les régions de l'espace réciproque dont l'intersection par la sphère d'Ewald donnent en projection les figures de Laüe, semblent correspondre à des polyèdres concentriques. Elles ne peuvent donc s'analyser directement par l'hypothèse d'un ordre local qui se propage dans un plan ou selon une direction donnée de l'espace.

Avant de tenter d'expliquer théoriquement cette diffusion (chapitre VI), nous avons mesuré par comptage le pouvoir diffusant correspondant. Nous avons utilisé pour cela un spectromètre de type Laval et des lames monocristallines de succinonitrile réalisées par H. Fontaine. Nous donnons sur les figures 10-a,b, 11, 12, 13 le pouvoir diffusant global moyen (P.G.M)* pour différents plans et différentes directions de l'espace réciproque. Les mesures présentées sont corrigées de la diffusion par l'air et de la diffusion Compton.

* P.G.M défini comme le rapport entre l'intensité diffusée par un électron du cristal dans un petit angle solide $d\Omega$ et celle qui serait diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions.

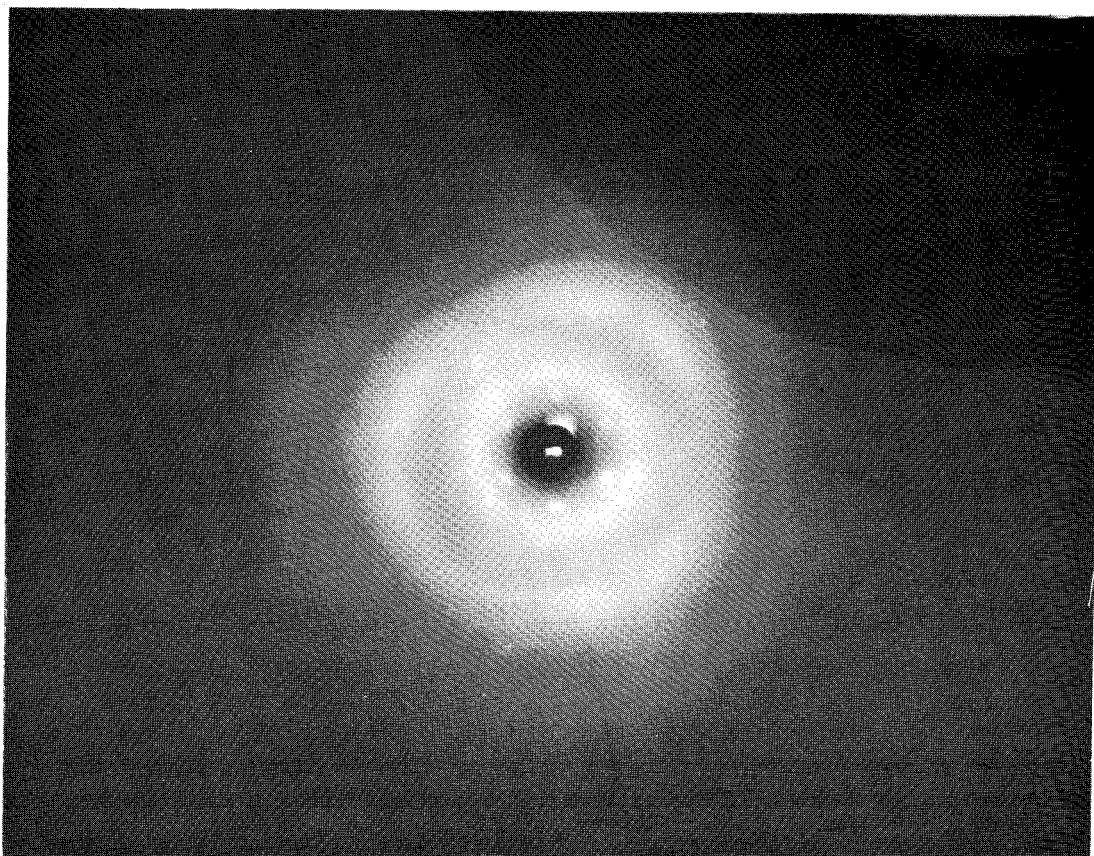


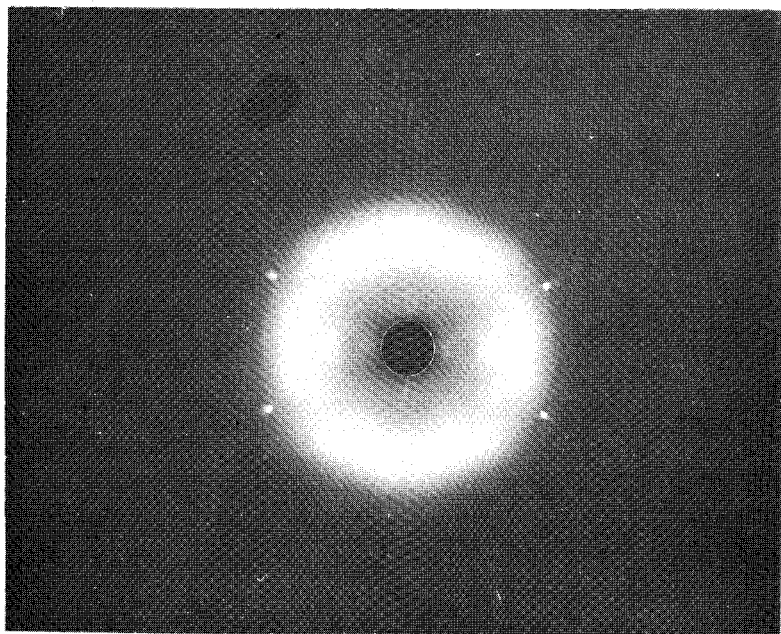
Diagramme de diffusion du succinonitrile

axe d'ordre (3) normal

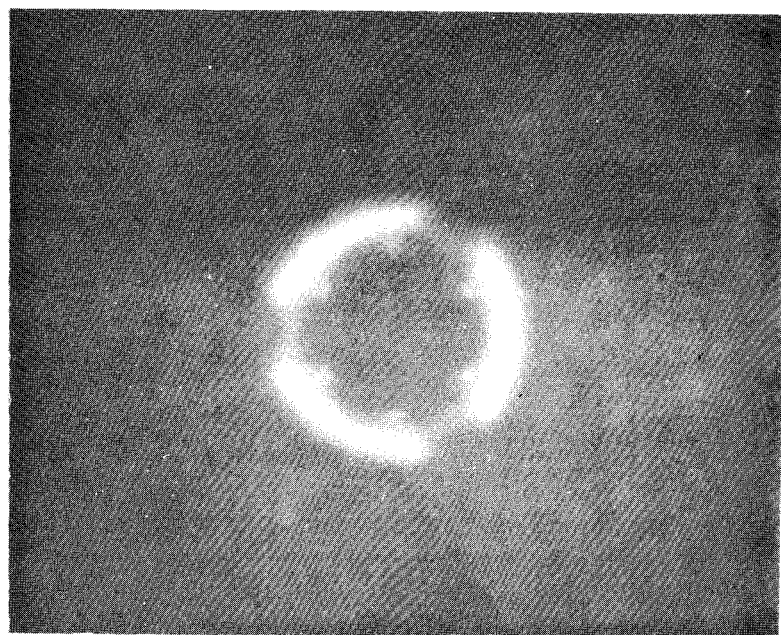
Rayonnement monochromatique ($M_o K_{\alpha}$)

Distance film-échantillon : 5,5 cm

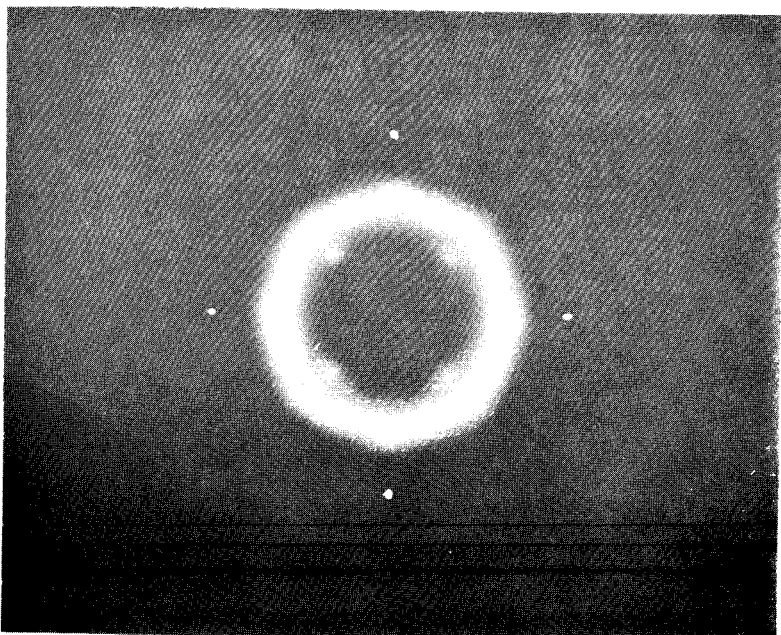




Rayonnement $C_u K_\alpha$
Axe d'ordre (2) normal
Distance film-échantillon
= 3 cm



Rayonnement $C_u K_\alpha$
Axe d'ordre (3) normal
Distance film-échantillon
= 3 cm



Rayonnement $C_u K_\alpha$
Axe d'ordre (4) normal
Distance film-échantillon
= 3 cm



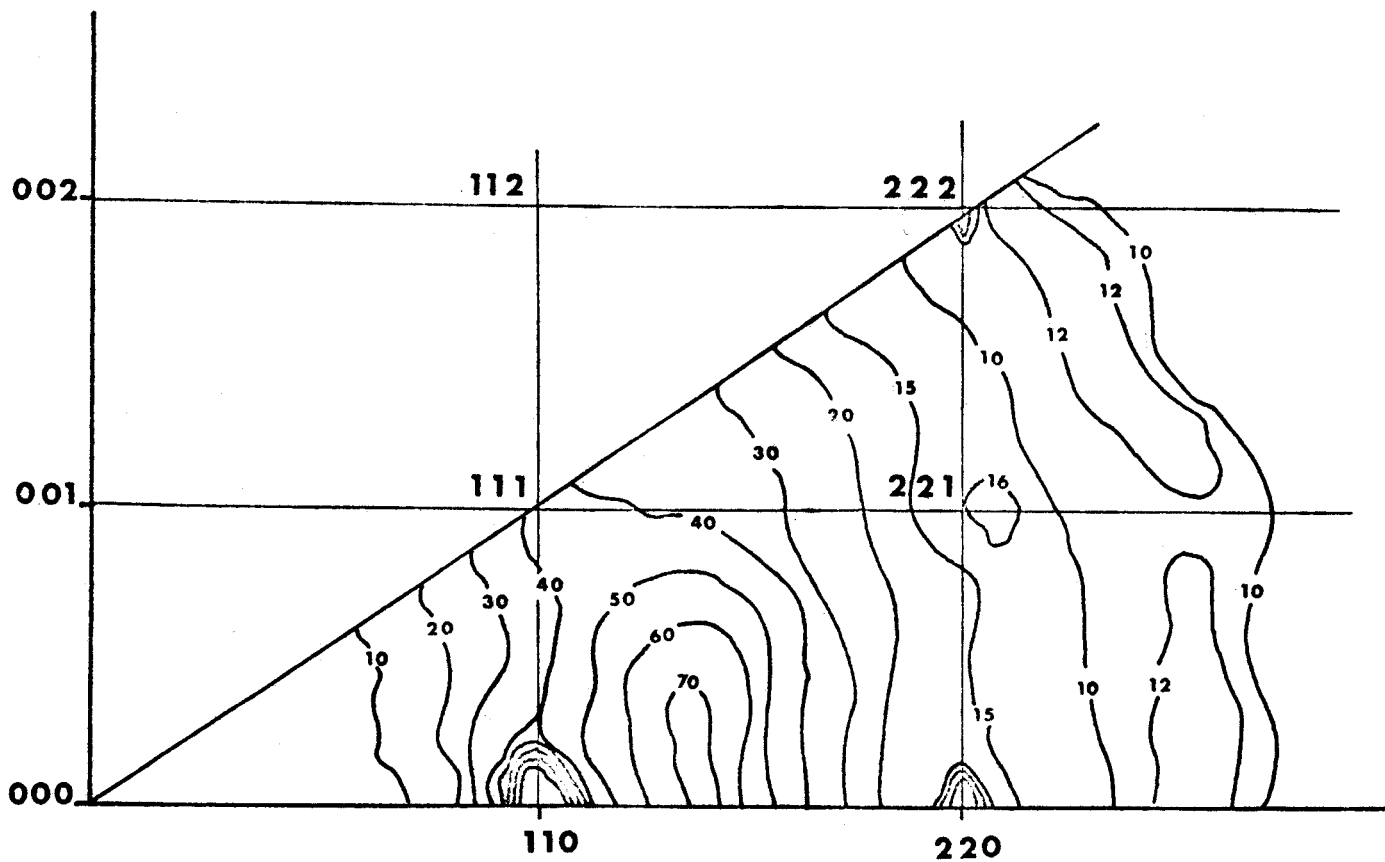


Figure II-10.a : Carte d'isodiffusion ($P_g \times 10$) pour \vec{Q} situé dans le plan (110)*.

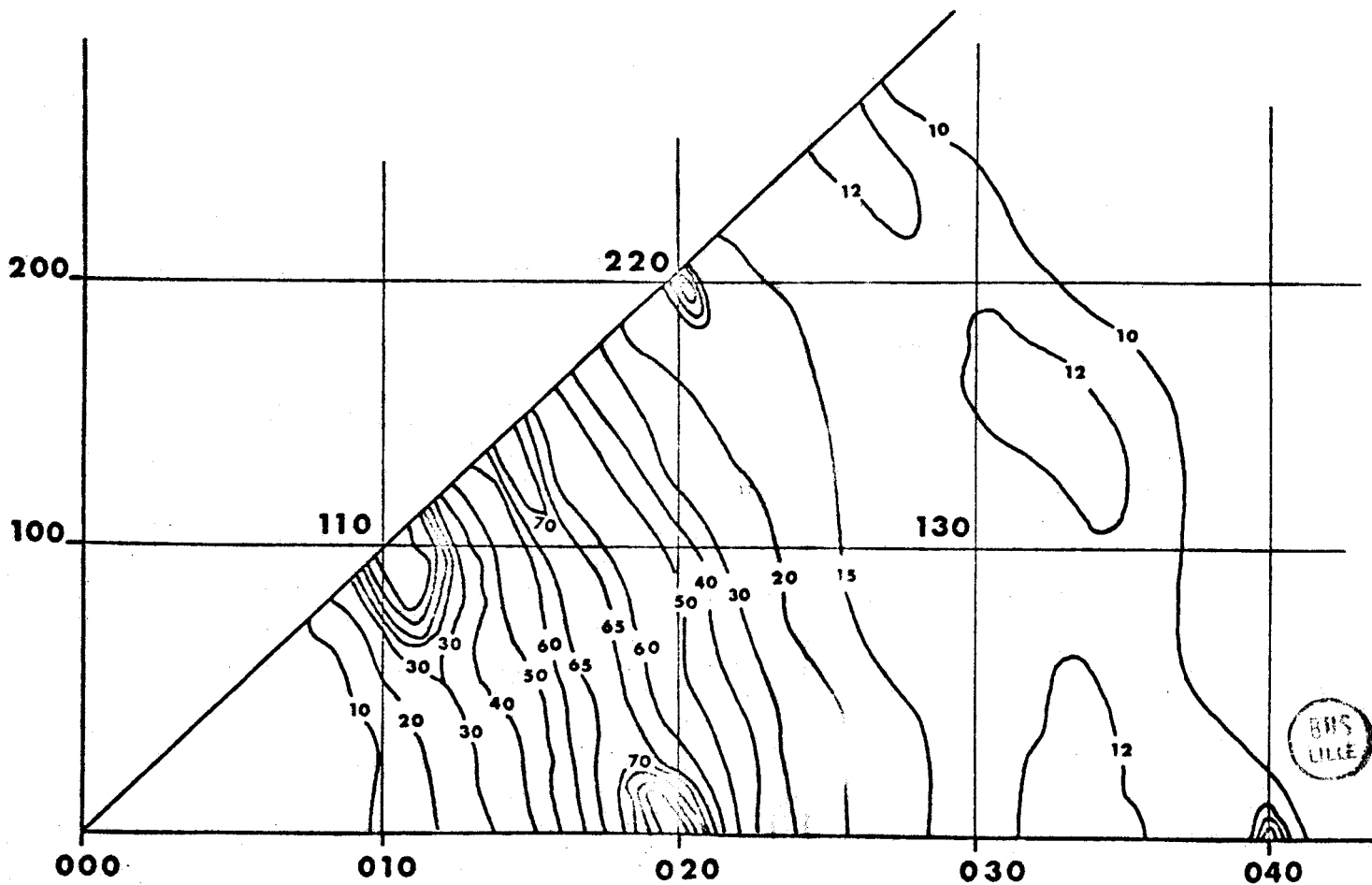


Figure II-10.b : Carte d'isodiffusion ($P_g \times 10$) pour \vec{Q} situé dans le plan (001)*.

Figure II-11

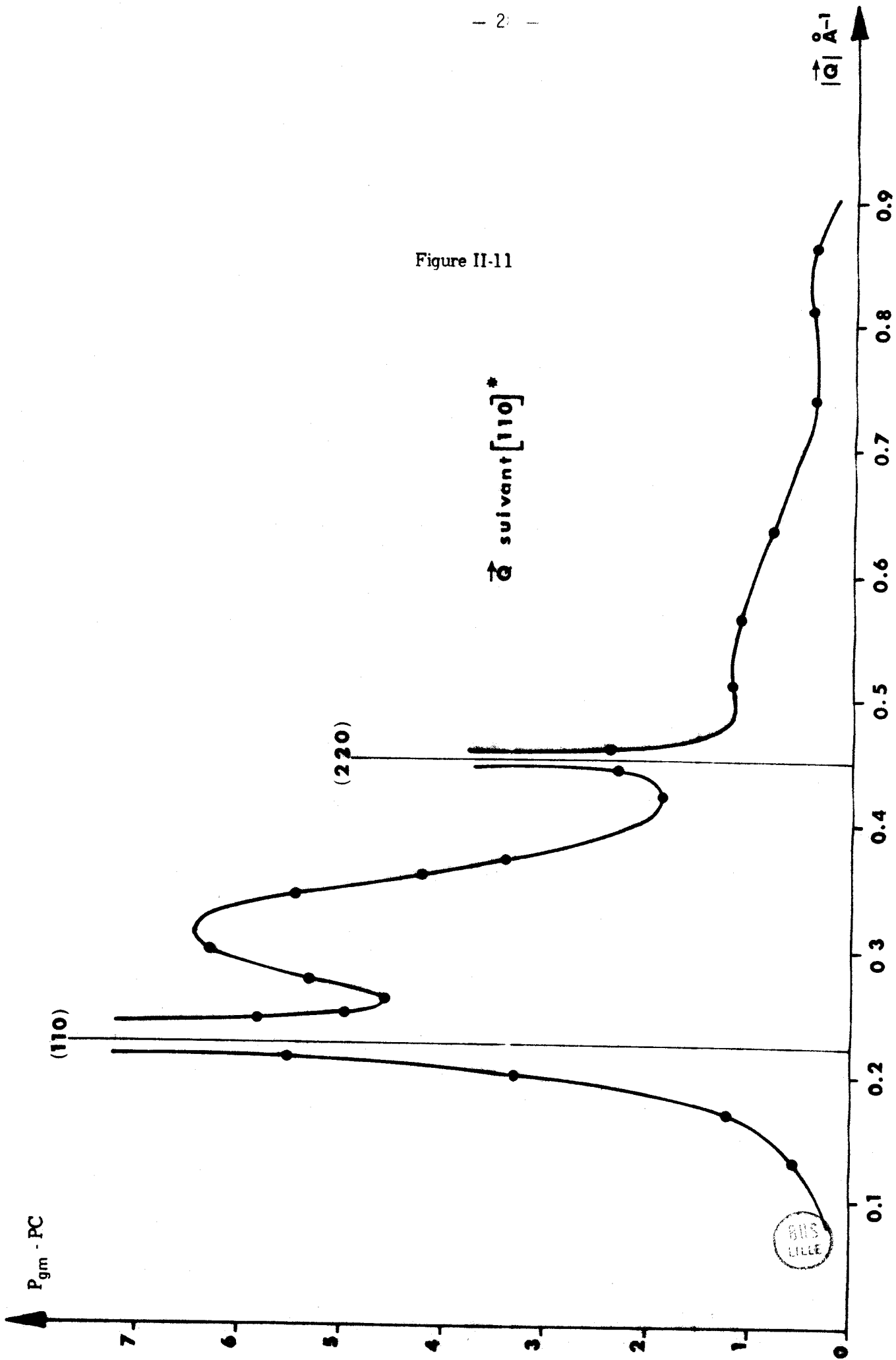


Figure II-12

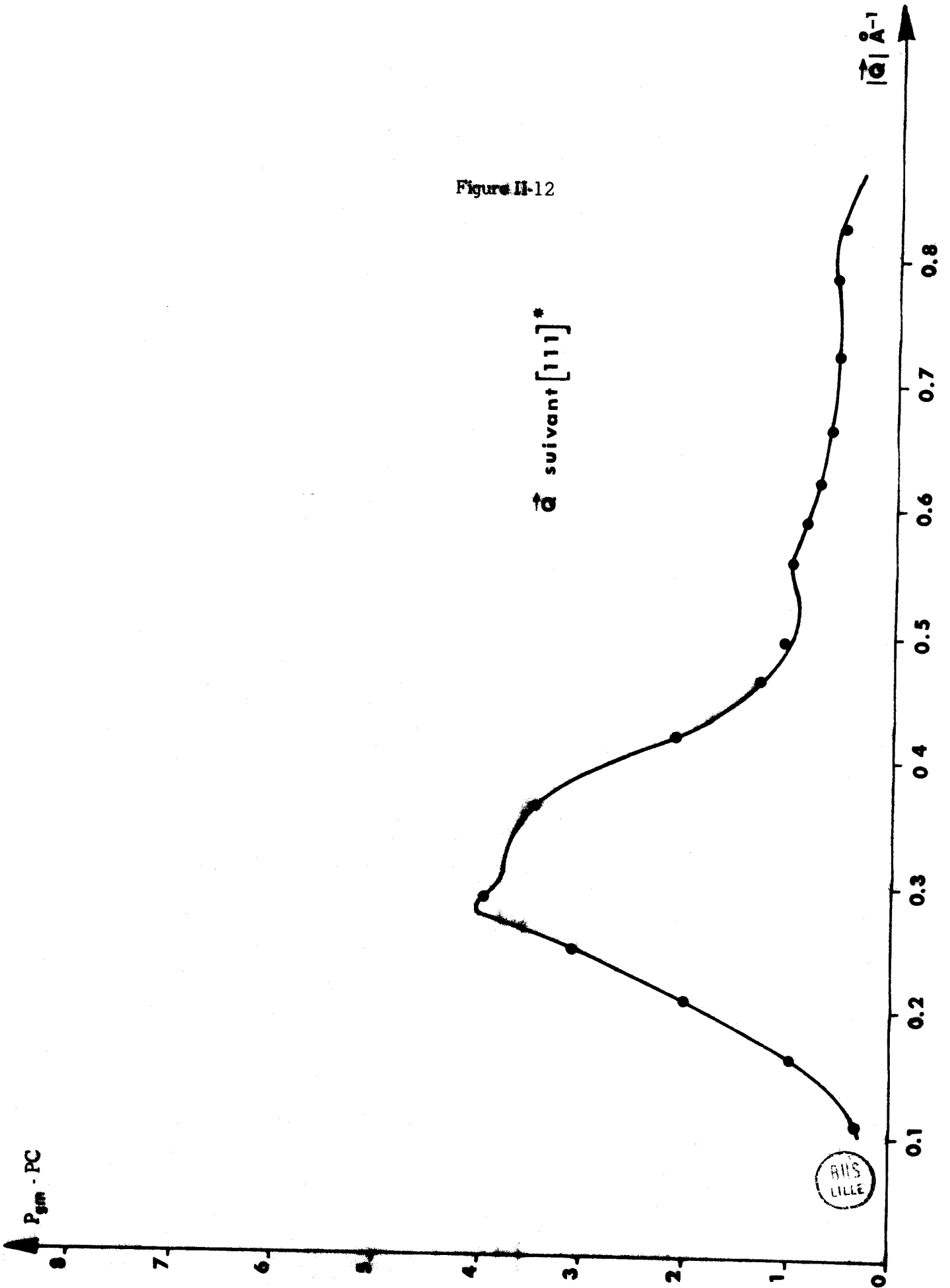
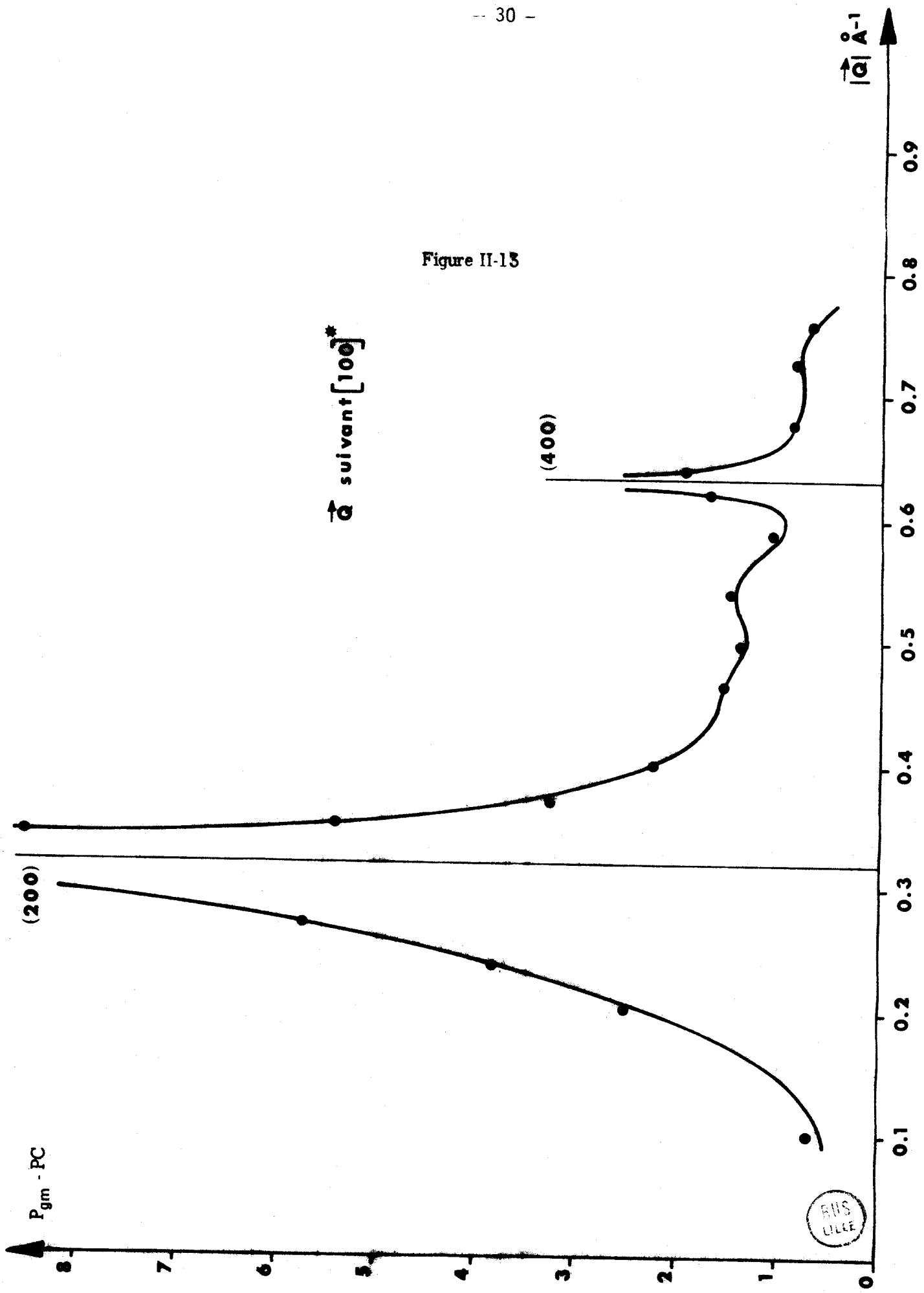


Figure II-13



REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] R.A. RUEHRWEIN, H.M. HUFFMANN J. Amer. Chem. Soc., 65, (1943), 1620.
- [2] R. KAHN Thèse 3e Cycle, Paris, (1972).
- [3] R. KAHN, R. FOURME, D. ANDRE, M. RENAUD Act. Cryst., B29, (1973), 131.
- [4] R. FOURME Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, (1970).
- [5] C. FINBACK Arch. Math. Naturvidenskab, B42-I, (1938), 71.
- [6] C.A. WULF, E.F. WESTRUM Jr J. Phys. Chem., 67, (1963), 2376.
- [7] W. LONGUEVILLE, H. FONTAINE, A. CHAPOTON J. Chim. Phys., 68, (1971), 436.
- [8] J.G. BOWLES, A. BEGUM, M.O. NORRIS Mol. Phys., 17, (1969), 489.
- [9] A.J. LEADBETTER, A. TURNBULL 3ème Int. Symp. Chem. of Organ. Solid State, 58, (1972).
- [10] R.E. LECHNER, J.P. AMOUREUX, M. BEE, R. FOURET Commun. Phys., 2, (1977), 207.
- [11] L. BOYER, R. VACHER, L. CECCHI, M. ADAM, P. BERGE Phys. Rev. Letters, 26, (1971), 1435.
- [12] E. FITZGERALD, G.J. JANZ J. Mol. Spectroscopy, 1, (1957), 49.
- [13] A. GIRARD, G. MARTIN, J. MEINNEL Phys. Lett. A, 45A, (1973), 9.
- [14] H. FONTAINE, W. LONGUEVILLE, F. WALLART J. Chim. Phys., 11, (1971), 1593.
- [15] H. FONTAINE Thèse de Doctorat d'Etat, Lille, (1973).
- [16] H. FONTAINE, M. BEE Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr., 95, (1972), 441.
- [17] J.C. MESSEGER, H. CAILLAU, ~~M.B. YELSON~~ Act. Cryst., A34, (1978), 384.

Chapitre III

CALCUL DE L'ENTROPIE DU SUCCINONITRILE PAR LA METHODE DES GRAPHES FAIBLES FERMES

Lors de la transition non plastique - plastique, l'accroissement d'entropie expérimental déduit de la mesure précise de l'enthalpie est souvent très important et caractéristique d'une transition qui est fortement du premier ordre.

Cet accroissement est lié directement à l'augmentation du désordre quand le cristal devient *plastique*. Mais les interactions entre molécules font que leurs configurations sont plus ou moins corrélées ; en créant un ordre local ces corrélations tendent à limiter l'accroissement d'entropie.

L'évaluation théorique de ce changement d'entropie ne pourrait se faire parfaitement qu'en calculant l'entropie de chaque phase et en tenant compte de la distribution réelle, continue des orientations moléculaires.

Cependant, dans l'hypothèse d'un nombre fini d'orientations en phase plastique (modèle de Frenkel), on peut écrire approximativement l'incrément d'entropie sous la forme suivante :

$$\Delta S_T = \Delta S_{\text{configuration}} + \Delta S_{\text{vibration}}$$

ou $\Delta S_{\text{configuration}}$ est la variation d'entropie correspondant uniquement au désordre *discret* des molécules et $\Delta S_{\text{vibration}}$ est l'augmentation d'entropie due à l'abaissement des fréquences de réseau, fréquences liées aux modes optiques et acoustiques. Cet effet est certainement d'autant plus notable que les structures des deux phases sont différentes avec une augmentation importante de volume à la transition.

Si l'ordre d'orientation était total en phase ordonnée et si les molécules pouvaient prendre au hasard D orientations équiprobables en phase plastique sans qu'il y ait d'interaction entre molécules, on pourrait écrire simplement :

$$\Delta S_{\text{conf}} = nk \text{ Log } D$$

Les *corrélations* entre molécules réduisent cette quantité, de sorte que le nombre effectif d'orientations que peut prendre une molécule sur son site est inférieur à D .

Pour évaluer $\Delta S_{\text{configuration}}$ le plus exactement possible, nous nous sommes attachés en particulier à montrer comment, dans le cas d'effets stériques, l'on peut écrire la fonction de partition de configuration du cristal sous forme d'un développement en série très convergent dont les différents termes sont calculables à l'aide de graphes.

Le calcul a été mené sur le cas particulier du succinonitrile qui, a priori, ne semble pas le plus simple à traiter du fait de la présence de plusieurs isomères dans la phase plastique. Mais il nous donne l'occasion d'exposer la méthode de développement en graphes sous son aspect le plus général.

1) EXPRESSION DE LA FONCTION DE PARTITION DE CONFIGURATION

Bien qu'expérimentalement l'évolution du taux d'isomères en phase plastique soit peu importante, nous allons formuler le problème en introduisant l'activité des différentes composantes. Ceci nous permettra d'obtenir une forme générale de la fonction de partition, d'en déduire une valeur de l'entropie incluant automatiquement le terme de mélange et de calculer la densité d'isomères trans. Cette façon de procéder nécessite l'utilisation de l'ensemble grand canonique.

La fonction de partition grand canonique est définie par :

$$\Xi = \sum_{N_G=0}^{\infty} \sum_{N_T=0}^{\infty} Z(N_G, N_T) \lambda_G^{N_G} \lambda_T^{N_T} \quad (1)$$

$Z(N_G, N_T)$ est la fonction de partition canonique pour la distribution (N_T, N_G) , N_T désigne un nombre de molécules trans, N_G un nombre de molécules gauches, $\lambda = \exp(\mu/kT)$ est l'activité d'une variété de molécule de potentiel chimique μ à la température T .

Elle peut encore s'écrire :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda_G^N \left\{ \sum_{N_T=0}^N W(N, N_T) z^{N_T} \right\} = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda_G^N \Lambda_N(z) \quad (2)$$

où $N = N_G + N_T$

où $\lambda = \lambda \times f$, f étant la fonction de partition individuelle de la molécule envisagée

$z = \frac{\lambda_T}{\lambda_G}$ est l'activité relative des molécules Trans

et $W(N, N_T)$ est le nombre d'états possibles de N molécules dont N_T sont trans compte tenu des orientations possibles des diverses molécules et des interactions entre celles-ci.

La fonction $\Lambda_N(z)$ ainsi définie peut être considérée comme une fonction de grand partition *restreinte* pour laquelle la fonction de partition *ordinaire* est sommée sur les concentrations possibles de molécules trans, alors que le nombre total N de molécules est fixé.

A la limite thermodynamique

$$\Lambda(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\Lambda_N(z) \right]^{1/N} \quad (3)$$

de sorte que :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda_G^N \Lambda^N(z) \quad (4)$$

Les principales fonctions thermodynamiques s'en déduisent de la manière habituelle :

- la densité de molécules Trans

$$\rho_T = \frac{N_T}{N} = z \frac{\partial}{\partial z} \text{Log} \Lambda(z) \quad (5)$$

- l'entropie

$$\frac{S}{Nk} = -\rho_T \text{Log} z + \frac{\partial}{\partial T} \left[T \text{Log} \Lambda(z) \right] \quad (6)$$

Notre problème est d'évaluer

$$\Lambda_N(z) = \sum_{N_T=0}^N W(N, N_T) z^{N_T} \quad (7)$$

compte tenu des effets stériques dans la phase désordonnée.

2) DEVELOPPEMENT EN SERIE DE LA FONCTION DE PARTITION

2-a Fonction de compatibilité

Nous avons vu lors de la description de la structure qu'une molécule de succinonitrile, en un site du réseau, peut prendre $D=36$ configurations dont 24 correspondent à des états gauches et 12 à des états trans. Dans la suite s_i caractérisera l'une des 36 configurations possibles de la molécule située sur le site i .

Compte tenu des effets stériques, il nous faut définir les différents types de compatibilités qui peuvent intervenir entre deux configurations s_i et s_j de molécules i et j voisines :

- Il y a *incompatibilité* si deux molécules voisines amènent simultanément un groupement nitrile sur l'arête qui les joint.
- Il y a deux types de *compatibilités* :
 - une *compatibilité* C_1 si aucune des molécules i et j n'amène de groupement nitrile sur l'arête $\langle ij \rangle$
 - une *compatibilité* C_2 si l'une des deux molécules seulement amène un groupement nitrile sur l'arête $\langle ij \rangle$.

La description, que nous avons donné des effets stériques dans le succinonitrile, montre que l'on peut traiter ce problème indépendamment sur chacun des deux sous-réseaux cubiques simples. De sorte que si $N' = 2N$ est le nombre total de molécules, on peut écrire :

$$\Lambda_{N'} = \Lambda_N \times \Lambda_N$$

Pour pouvoir évaluer le plus correctement possible la fonction de partition $\Lambda_N(z)$ quand les interactions sont d'origine stérique, nous allons transformer l'expression (7) en nous inspirant de la méthode utilisée par Nagle [1,2] lors du calcul de la fonction de partition de la glace.

Définissons pour cela une *fonction de compatibilité* $A(s_i s_j)$ des configurations s_i et s_j sur des sites voisins i et j :

$$A(s_i s_j) = \begin{cases} 1 & \text{si } s_i \text{ et } s_j \text{ sont compatibles (du type } C_1 \text{ ou } C_2) \\ 0 & \text{si } s_i \text{ et } s_j \text{ sont incompatibles.} \end{cases} \quad (8)$$

Nous définissons également une fonction qui étiquette chaque site

$$\begin{aligned} g(s_i) &= 1 && \text{si la molécule } s_i \text{ est gauche} \\ &= z && \text{si elle est trans.} \end{aligned} \quad (9)$$

Une configuration de l'ensemble est caractérisée par un ensemble $\{s_1, s_2, \dots, s_N\} = \{s\}$ où s_i est la configuration particulière de la molécule i dans cet ensemble. Il est clair qu'il y a D^N configurations possibles.

Si l'on ne prend en compte que l'effet stérique de la façon dont il a été défini précédemment sans distinguer en énergie les compatibilités C_1 et C_2 , nous pouvons écrire :

$$\Lambda_N(z) = \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} A(s_i, s_j) \prod_{i=1}^N g(s_i) \quad (10)$$

où la sommation est prise sur les D^N configurations, le premier produit est étendu à toutes les paires de proches voisines et le second à tous les sites du réseau.

L'étape suivante est de transformer l'expression (10) en donnant une autre forme à la fonction de compatibilité :

$$A(s_i s_j) = \frac{\kappa - a(s_i s_j)}{\phi(s_i s_i)} \quad (11)$$

où κ est une constante et $\phi(s_i s_j)$ un facteur de normalisation. Quand on développe le produit portant sur les paires $\langle ij \rangle$ dans l'expression (10), on peut alors écrire la fonction de partition Λ_N sous forme d'un développement sur les puissances successives des fonctions $a(s_i s_j)$; chacune de ces fonctions peut être placée en bijection avec un côté du réseau, de sorte que les puissances successives du développement peuvent être représentées par un *graphe* tracé sur le réseau tel que :

$$a(s_i s_j) a(s_j s_k) a(s_l s_m) \equiv$$

Cette façon de faire, qui a eu pour point de départ les développements de Mayer - Mayer dans le problème des gaz réels, a été employée avec succès dans le cas du modèle de Ising et de nombreux autres modèles tels que ceux, par exemple, qui ont fait l'objet de développements haute température (cf. Domb [3]).

Dans notre cas, il est possible d'écrire :

$$a(s_i, s_j) = C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \quad (12)$$

où $C_{ij}(s_i)$ est une fonction de la configuration s_i relativement à une liaison particulière $\langle ij \rangle$.

Une telle formulation est formellement analogue au produit des spins intervenant dans l'expression du hamiltonien de Ising (Annexe 1). Nous verrons dans la suite l'intérêt de cette transformation.

2-b Développement convergent en série de graphes fermés de la fonction de partition

Nous allons donner aux termes $C_{ij}(s_i)$ une définition suffisamment lâche pour pouvoir leur imposer par la suite des conditions qui permettront d'éliminer un grand nombre de graphes et d'accélérer ainsi la convergence du développement :

$$\begin{aligned} C_{ij}(s_i) &= +x && \text{si } s_i \text{ amène un groupement nitrile} \\ & && \text{sur } \langle ij \rangle \\ &= -y && \text{sinon.} \end{aligned} \quad (13)$$

La condition d'incompatibilité et les définitions précédentes imposent :

$$K = x^2 \quad (14)$$

et fixent les valeurs des facteurs de normalisation $\phi(s_i s_j)$, pour les deux types de compatibilité :

$$\begin{aligned} \phi(C_1) &= x^2 - y^2 \\ \phi(C_2) &= x^2 + xy \end{aligned} \quad (15)$$

Seules sont réalisables les configurations d'ensemble qui font intervenir des compatibilités C_1 et C_2 entre les différentes molécules voisines : on peut donc déterminer a priori le nombre de compatibilités de chaque type et en déduire la puissance avec laquelle apparaîtront les facteurs $\phi(C_1)$ et $\phi(C_2)$ quand le produit sur les paires sera effectué.

Qu'en un site une molécule de succinonitrile soit gauche ou trans, chacun de ses deux groupements nitriles occupe automatiquement un des côtés du réseau adjacent au site envisagé. Pour N sites il y a donc $2N$ liaisons de type C_2 ; le nombre total de côtés étant $3N$, il y a $N = 3N - 2N$ liaisons de type C_1 , on peut donc écrire :

$$\Lambda_N = \frac{\sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} \left[x^2 - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \right] \prod_{i=1}^N g(s_i)}{(x^2 - y^2)^N (x^2 + xy)^{2N}} \quad (16)$$

Le premier terme de la série, correspondant au développement de (16), est celui qui ne comprend aucun facteur $[C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)]$. Nous le noterons Λ_N^0 ; il s'évalue facilement :

$$\Lambda_N^0 = (\Lambda^0)^N = \frac{(x^2)^{3N} (24 + 12z)^N}{(x^2 - y^2)^N (x^2 + xy)^{3N}} \quad (17)$$

Il est intéressant de le mettre en facteur de façon à faire apparaître un développement en série dont le premier terme soit finalement 1. En effet :

$$\Lambda_N = \Lambda_N^0 \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} \left[x^2 - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \right] \prod_{i=1}^N \frac{g(s_i)}{(x^2)^3 (24 + 12z)} \quad (18)$$

ce qui donne en ordonnant suivant un nombre (e) croissant de côtés dans les graphes :

$$\Lambda_N = \Lambda_N^0 \left[1 + \sum_e \sum_{G_e} N_{G_e} W_{G_e} \right] = \Lambda_N^0 \times \Lambda'_N \quad (19)$$

G_e est l'indice qui caractérise la famille des N_{G_e} graphes à e côtés et de même poids W_{G_e} donné par :

$$W_{G_e} = \sum_{\{s\}} \left[(x^2)^{3N - e} / (x^2)^{3N} \right] \prod'_{\substack{\langle ij \rangle \\ \text{dans } G_e}} (-1)^e C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \prod_{i=1}^N \frac{g(s_i)}{(24 + 12z)} \quad (20)$$

En effectuant une somme partielle sur tous les sommets non contenus dans le graphe G_e , on obtient :

$$W_{G_e} = (-x^2)^{-e} \sum_{\substack{\{s\} \\ \text{dans } G_e}} \prod_{\langle ij \rangle} C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \prod_i \frac{g(s_i)}{(24 + 12z)} \quad (21)$$

qui peut être calculé explicitement en effectuant les sommations sur chaque sommet *indépendamment* grâce à l'introduction des coefficients $C_{ij}(s_i)$ en (12). Par suite

$$W_{G_e} = (-x^2)^{-e} \prod_i \sum_{s_i=1}^{\infty} \frac{g(s_i)}{(24 + 12z)} \prod_j C_{ij}(s_i) \quad (22)$$

dans G_e

où j court sur tous les sites proches voisins de i dans le graphe (G_e) envisagé ; si le produit j court sur p termes, le sommet i correspondant est dit de degré p .

L'expression de W_{G_e} montre que si, pour tout sommet de degré p , l'on peut annuler le terme suivant

$$\sum_{s_i} g(s_i) \prod_j^{(p)} C_{ij}(s_i) \quad (22')$$

tout graphe qui contient au moins un sommet de degré p (donc au moins un terme du type (22')) a un poids nul et n'a pas à être pris en compte.

Il est impossible en pratique d'annuler simultanément plusieurs expressions (22') pour des degrés p différents avec une seule définition des coefficients $C_{ij}(s_i)$.

Mais si l'on peut imposer la condition de fermeture suivante, pour tout côté $\langle i-j \rangle$,

$$\sum_{s_i=1}^D C_{ij}(s_i) g(s_i) = 0 \quad (23)$$

tous les graphes comprenant des sommets de degré 1 auront un poids nul et seuls interviendront les graphes "fermés". Comme nous le verrons par la suite, le fait que, seuls les graphes fermés interviennent, accélère considérablement la convergence de la série.

C'est pour pouvoir imposer cette condition que nous avons donné une définition lâche aux coefficients $C_{ij}(s_i)$.

On peut vérifier aisément que dans le cas du succinonitrile, quelque soit la liaison $\langle ij \rangle$ envisagée, la condition (23) impose entre les coefficients la relation suivante :

$$x[4z + 8] - y[8z + 16] = 0 \quad \text{soit :} \quad x = 2y \quad (24)$$

cette relation est indépendante de l'activité z des molécules trans ; ceci est dû au fait que, du point de vue stérique, en un site, l'ensemble des configurations gauches et trans a la même symétrie. Ce ne serait pas forcément le cas dans un problème moins symétrique, ou si l'on envisageait l'effet d'un champ électrique qui romprait l'isotropie du système.

2-c Poids des différents termes du développement

La relation (24) étant imposée, nous pouvons en déduire la valeur de Λ^0 donnée par (17) :

$$\Lambda^0 = \frac{16}{27} (24 + 12z) \quad (25)$$

Il reste à évaluer les poids des premiers graphes fermés intervenant sur le réseau cubique simple.

Pour les carrés qui sont les premières figures que l'on peut fermer sur un réseau cubique simple, tous les sommets sont de degré 2, donc :

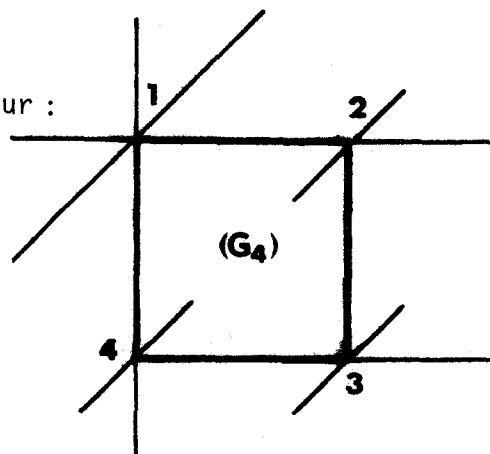
$$W_{G_4} = - (x^2)^{-4} \prod_{i=1}^4 \sum_{s_i=1}^{36} \frac{g(s_i)}{24 + 12z} \left[C_{i,i+1}(s_i) C_{i,i-1}(s_i) \right] \quad (26)$$

où $(i+1)$ et $(i-1)$ caractérisent les sommets de G_4 qui suivent et précèdent le sommet (i) dans le graphe.

Chaque sommet de degré 2 contribue pour :

$$\sum_{s_1=1}^{36} \frac{g(s_i)}{(24 + 12z)} C_{12}(s_i) C_{14}(s_1)$$

$$= \frac{2x^2 + y^2(10 + 4z) - xy(12 + 8z)}{24 + 12z}$$



Puisque douze carrés peuvent être tracés par chaque site du réseau et que chacun des quatre sommets peut être l'origine d'un carré, il y a $3N$ carrés distincts sur le réseau à N sites et la contribution totale des carrés est (en tenant compte de (24)) :

$$\frac{3N}{4^2} \left[-\frac{1 + 2z}{4 + 2z} \right]^4 \quad (27)$$

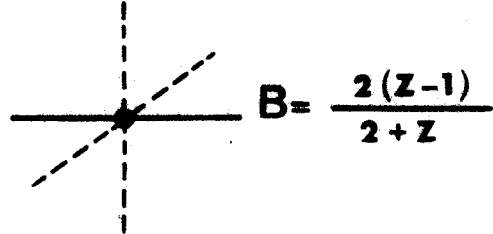
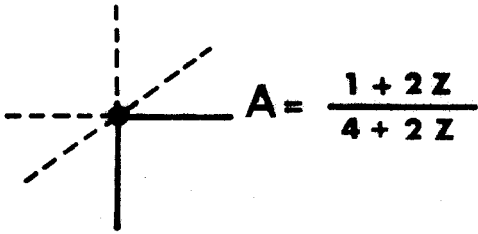
Le décompte des figures fermées de différents types pour les réseaux classiques a été établi jusqu'à un nombre assez important de côtés. Ceci figure dans les publications de Wakefield [4], Domb et Sykes [5]. L'objectif de départ était l'étude du modèle de Ising qui se présente comme un cas particulier de modèle développable en graphes fermés [2].

Nous donnons dans la suite le développement de la fonction de partition du succinonitrile jusqu'à l'ordre 8.

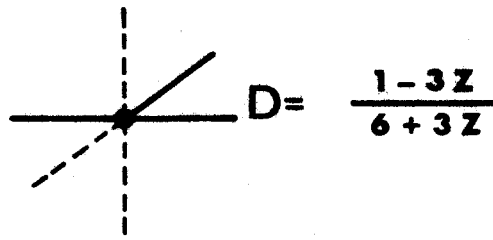
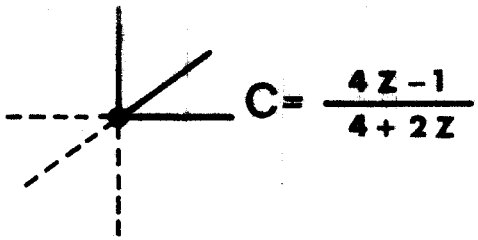
Les poids des sommets des différents degrés et des différents types pouvant intervenir jusqu'à cet ordre sur le réseau cubique simple sont donnés dans le tableau (I). Ces résultats tiennent compte de la condition de fermeture (23) (24).

La contribution totale des différents ordres pour un réseau à N sites est la suivante :

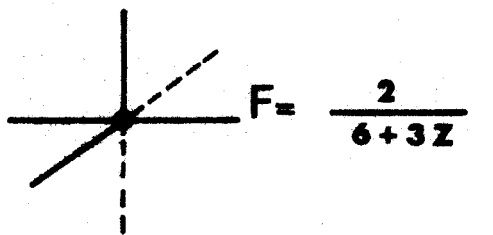
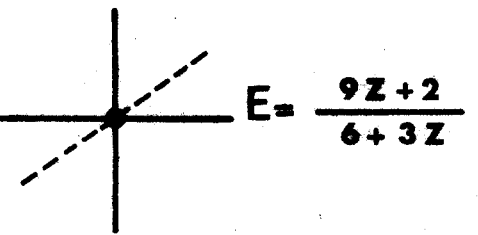
Ordre 5 Il ne peut exister de graphes fermés à 5 côtés sur le réseau cubique simple.



Degré 2



Degré 3

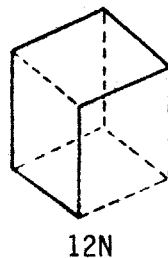
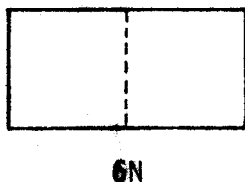
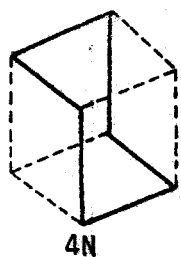


Degré 4



Tableau I

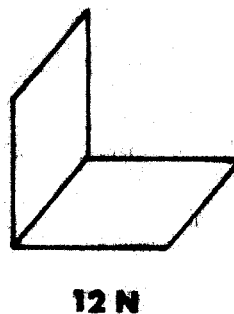
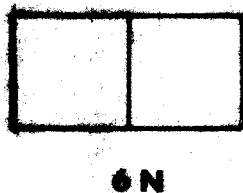
Ordre 6 Les graphes fermés qui interviennent sont au nombre total de $22N$. Selon leur configuration dans l'espace ils peuvent être disposés sur le réseau de trois manières différentes comme indiqué ci-dessous :



La contribution totale de l'ordre 6 est donc

$$\frac{16N}{4^6} \times A^6 + \frac{6N}{4^6} A^4 B^2$$

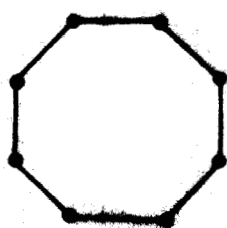
Ordre 7 Les graphes fermés d'ordre 7 sont au nombre de $18N$ qui se répartissent en :



La contribution totale est donc

$$\frac{12N}{4^7} C^2 A^4 + \frac{6N}{4^7} D^2 A^4$$

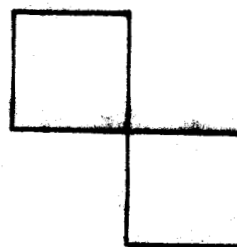
Ordre 8 Il intervient trois figures géométrique possibles symbolisées de la façon suivante :



207 N

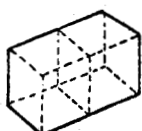


24 N



30 N

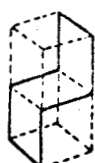
Les 207 octogones étant eux-mêmes répartis en 11 types différents :



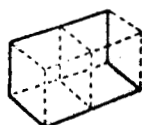
12N



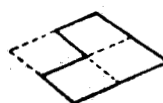
24N



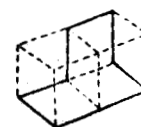
12N



12N



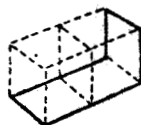
12N



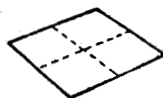
48N



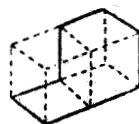
6N



24N



3N



48N



6N

La contribution totale de l'ordre 8 est donc

$$\frac{18N}{4^8} A^8 + \frac{120N}{4^8} A^7 B + \frac{66N}{4^8} A^6 B^6 + \frac{3N}{4^8} A^4 B^4$$

$$+ \frac{24N}{4^8} C^2 A^5 + \frac{6N}{4^8} A^6 E + \frac{24N}{4^8} A^6 F$$

A la limite thermodynamique des grandes valeurs de N , on peut mettre la fonction de grand partition sous la forme suivante

$$\Lambda_N(z) \sim \Lambda^N(z)$$

où

$$\Lambda(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\Lambda_N(z) \right]^{1/N}$$

(28)



Domb [3, p.221] a montré de façon générale, que cette factorisation peut s'obtenir en remplaçant simplement N par 1 dans le développement et en élevant l'ensemble à la puissance N .

Le développement de $\Lambda_N(z)$ peut donc être présenté finalement sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Lambda_N(z) &= [\Lambda^0]^N \left[1 + \frac{3A^4}{4^4} + \frac{A^4}{4^6} [16A^2 + 6B^2] + \frac{A^4}{4^7} [12C^2 + 6D^2] \right. \\ &\quad \left. + \frac{A^4}{4^8} [18A^4 + 120A^3 B + 66A^2 B^2 + 3B^4 + 24A C^2 + 6A^2 E + 24A^2 F] + \dots \right]^N \\ &= [\Lambda^0]^N \times [\Lambda']^N \end{aligned} \quad (29)$$

Le domaine de variation de z étant $[0, +\infty]$ on peut noter que les domaines de variation des différents facteurs donnés dans le tableau I sont les suivants :

$$\begin{aligned} A(z) &\in \left[-\frac{1}{4} + 1\right] & ; & \quad B(z) \in [-1, 2] & ; & \quad C(z) \in \left[-\frac{1}{4}, 2\right] \\ D(z) &\in \left[\frac{1}{6}, -1\right] & ; & \quad E(z) \in \left[\frac{1}{3}, 3\right] & ; & \quad F(z) \in \left[\frac{1}{3}, 0\right] \end{aligned}$$

ce qui montre que, pour toutes les valeurs de z , les termes successifs de la série sont très petits devant 1. On verra par la suite que Λ^0 est le *terme prépondérant* du développement.

2-d Signification de Λ^0

Pour une activité z donnée, la fonction de partition $\Lambda_N^h(z)$ qui correspondrait au mélange au hasard, sans corrélation, des différentes configurations de la molécule de succinonitrile, trans et gauches, est donnée par :

$$\begin{aligned} \Lambda_N^h(z) &= \sum_{N_T=0}^N \frac{N!}{\left[\left(\frac{N_T}{12}\right)!\right]^{12} \left[\left(\frac{N-N_T}{24}\right)!\right]^{24}} z^{N_T} \\ &= [24 + 12z]^N \end{aligned} \quad (30)$$

Dans l'expression de Λ_N^0 , c'est-à-dire dans le premier terme du développement (29), le facteur (30) apparaît multiplié par :

$$x^{6N} / (x^2 - y^2)^N (x^2 + xy)^{2N} = (16/27)^N$$

La condition de fermeture (23) ayant été imposée, le terme d'ordre zéro Λ_N^0 , qui correspond à ne compter aucun graphe, serait la fonction de partition exacte de notre problème si l'on avait affaire à un réseau sur lequel on ne puisse pas tracer de graphes fermés.

Sur un tel réseau, où tous les graphes excepté le graphe d'ordre 0 (sans côté) ont des sommets de degré 1, l'approximation de Bethe est exacte (un tel réseau porte d'ailleurs de nom de "réseau de Bethe"). Λ_N^0 donne donc le même résultat que celui obtenu à l'aide de l'approximation de Bethe.

16/27 apparaît être le facteur qui, dans cette approximation, limite le nombre de configurations accessible à une molécule en raison des effets stériques.

3) TAUX D'ISOMERE TRANS

La variable z en fonction de laquelle est exprimé le développement (29) de la fonction de grand partition n'est pas directement accessible à la mesure expérimentale. Ce qui est mesuré est, par exemple, le taux d'isomère trans $\rho_T = \frac{N_T}{N}$.

La relation (5) montre que ρ_T est une fonction de l'activité z et des interactions intermoléculaires. Il est donc nécessaire d'exprimer ρ_T en fonction de z afin d'obtenir, par la suite, un développement de Λ_N et de l'entropie en fonction de ρ_T . Le taux d'isomères ρ_T s'obtient par dérivation de la fonction $\Lambda(z)$ de la façon suivante :

$$\rho_T(z) = z \frac{\partial}{\partial z} \text{Log } \Lambda(z) = \left(\frac{z}{2+z} \right) \left[1 - \frac{36A^3}{4^4(4+2z)} + \dots \right]$$

Le premier facteur provient du terme prépondérant Λ^0 . Les termes correctifs du développement sont très petits devant 1 et ce, quelle que soit la valeur de z .

On peut remarquer que le taux d'isomères obtenu à partir de l'expression de $\Lambda^h(z)$ pour le mélange au hasard (30) donne :

$$\rho_T^h = \frac{z}{2+z} \quad (32)$$

Les corrélations envisagées n'ont donc pas d'influence sur l'expression de $\rho_T(z)$ au niveau de l'approximation correspondant au terme prépondérant Λ^0 ; et l'on obtient, par inversion de (32) :

$$z = \frac{2\rho_T}{1-\rho_T} \quad (33)$$

Nous nous limiterons, dans la suite, à cette expression pour obtenir les termes prépondérants du développement des grandeurs thermodynamiques en fonction de ρ_T .

4) L'ENTROPIE DE CONFIGURATION DU SUCCINONITRILE

4-a Formule théorique

L'entropie est donnée par la relation (6)

$$\frac{S}{Nk} = -\rho_T \text{Log } z + \frac{\partial [T \text{Log } \Lambda(z)]}{\partial T}$$

- Dans l'approximation de mélange au hasard des isomères, l'expression de l'entropie déduite de la relation (30) en exprimant z en fonction de ρ_T (33) serait la suivante :

$$\frac{S}{Nk} = \left\{ \rho_G \text{Log } 2 - \rho_G \text{Log } \rho_G - \rho_T \text{Log } \rho_T \right\} + \text{Log } 12 \quad (34)$$

où $\rho_G = 1 - \rho_T$ est le taux d'isomères gauche.

• En présence de corrélations, l'entropie s'écrit :

$$\frac{S}{Nk} = -\rho_T \text{Log } z + \text{Log} \left[\frac{16}{27} (24 + 12z) \right] + \text{Log} [\Lambda'(z)] \quad (35)$$

soit

$$\begin{aligned} \frac{S}{Nk} = & \left\{ \rho_G \text{Log } 2 - \rho_G \text{Log } \rho_G - \rho_T \text{Log } \rho_T \right\} \\ & + \text{Log} \left[\frac{16}{27} \times 12 \right] + \text{Log} [\Lambda'(\rho_T)] \end{aligned} \quad (36)$$

L'expression (34) aide à classer les termes intervenant dans (36) : le premier terme de (36) correspond à un terme de mélange des isomères ; l'effet des corrélations, dans l'approximation du terme prépondérant Λ^0 , est exprimé dans le terme suivant. On peut noter, en comparant les expressions (34) et (36), qu'à ce niveau d'approximation les corrélations envisagées n'ont pas d'effet sur le terme de mélange.

Le dernier terme de (36) est une correction apportée aux deux premiers exprimée à l'aide des graphes fermés.

4-b Valeur numérique de l'entropie de configuration du succinonitrile

D'après les mesures Raman [6], le taux d'isomères trans s'annule au passage de la phase plastique à la phase ordonnée. Par contre, en phase plastique, il évolue peu en fonction de la température et aux erreurs expérimentales près on peut considérer qu'il est constant et égal à 20%.

Nous allons donner la Valeur numérique de l'entropie de configuration pour cette valeur de ρ_T . Les valeurs respectives correspondant aux trois termes intervenant dans (36) sont les suivantes :

• le terme de "mélange" :

$$\rho_G \text{Log } 2 - \rho_G \text{Log } \rho_G - \rho_T \text{Log } \rho_T = 1.05492$$

soit $\Delta s_1 = 2.0959 \text{ cal/deg. mole}$ (37)

- $\text{Log } \Lambda^0 = \text{Log} \left[\frac{16}{27} \times 12 \right] = 1.96166$

soit $\Delta S_2 = 3.8937 \text{ cal/deg. mole}$ (38)

- En ce qui concerne le troisième terme, Λ' s'écrit :

$$\Lambda' = 1 + 3 \cdot 10^{-4} + 2.2 \cdot 10^{-5} + 7.8 \cdot 10^{-7} + 2.6 \cdot 10^{-6} + \dots$$
(39)

On constate que les termes successifs, qui représentent respectivement les ordres 4, 6, 7, 8 du développement (29), sont très petits devant 1 ; mais leur comportement est assez désordonné et le nombre de termes calculés est insuffisant pour faire une étude précise de la convergence. Cependant le rapport des termes successifs d'ordre pair est de l'ordre de 0.1, ceci laisse présumer que la série converge et que l'on peut se limiter aux huit premiers ordres. On obtient alors :

$$\Delta S_3 = nk \text{ Log } \Lambda' = nk \text{ Log} (1.00032) \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ cal/deg. mole}$$
(40)

Ce terme est négligeable devant les deux premiers et on peut considérer que l'effet stérique se manifeste essentiellement dans la valeur de Λ^0 .

On trouve donc une entropie de configuration totale calculée de :

$$\Delta S_{\text{configuration}} = 5.987 \text{ cal/deg. mole}$$
(41)

La confrontation de (34) et de (36) montre que les corrélations introduites par les effets stériques ont réduit l'entropie de configuration de :

$$\Delta S_{\text{corrélation}} = nk \text{ Log} \frac{27}{16} \approx 1.042 \text{ cal/deg. mole}$$
(42)

Si on compare l'entropie de configuration calculée, $\Delta S_{\text{corrélation}}$, et la valeur expérimentale de l'entropie de transition mesurée par Wulf et Westrum [7] :

$$\Delta S_T = 6.35 \text{ cal/deg. mole}$$

on peut constater que l'effet des corrélations est loin d'être négligeable.

La différence entre ΔS_t et $\Delta S_{\text{configuration}}$ est relativement peu importante (0.36 cal/deg.mole), ce qui semble indiquer que $\Delta S_{\text{vibration}}$ a une valeur assez faible. En fait, ceci est dû en partie à notre façon de calculer qui inclut automatiquement une partie de $\Delta S_{\text{vibration}}$ dans le terme de corrélation. En effet, le passage de la phase ordonnée à la phase plastique est marquée par l'apparition des molécules trans. Les fréquences de torsion des isomères trans et gauches sont différentes et ceci contribue à la variation d'entropie de vibration à la transition. Mais le rapport des fonctions de partition des deux isomères : $\frac{f_T}{f_G}$, qui prend en compte la différence des fréquences de torsion, intervient dans l'activité relative z des molécules trans. Nous avons donc inclus implicitement cet effet dans le terme de mélange et non dans $\Delta S_{\text{vibration}}$.

En conclusion, nous avons montré que la méthode de développement en graphes faibles fermés permet de calculer l'entropie de configuration avec une grande précision, mais, bien sûr, dans le cadre d'un modèle d'orientations discrètes et d'incompatibilité stérique stricte entre certaines de ces orientations.

En général l'analyse des structures des cristaux plastiques révèle la présence d'incompatibilités stériques strictes entre molécules. Mais, dans la réalité, ces incompatibilités sont certainement relâchées du fait de la largeur des puits de potentiel de translation et de vibration. Ces mouvements importants peuvent laisser présumer que la probabilité de trouver simultanément des molécules voisines en position "interdite" n'est pas totalement nulle, bien que ces configurations correspondent à une énergie d'interaction extrêmement élevée.

Ce relâchement de l'empêchement stérique, a pour effet d'augmenter le nombre de configurations possibles et par conséquent diminue $\Delta S_{\text{corrélation}}$. Nous reviendrons sur le problème posé par le relâchement dans la conclusion générale.

Dans le cas du succinonitrile, l'agitation thermique est effectivement très importante [6] et le facteur de Debye - Waller de translation a une amplitude inhabituelle, même pour un cristal plastique ($\sqrt{u^2} = 0.29 \text{ \AA}$). Ceci peut d'ailleurs s'expliquer, peut être, par une interaction importante des mouvements de réorientation et des mouvements de translation par l'intermédiaire des répulsions stériques. Cependant, même si l'on envisage des

oscillations de la molécule de grande amplitude autour d'une des positions d'équilibre donnée par la structure, les recouvrements stériques entre atomes d'azote restent aussi stricts que ceux décrits précédemment. La valeur de l'entropie de corrélation donnée par (42) peut donc être considérée comme très proche de la réalité.

On voit sur ce cas particulier que les corrélations peuvent réduire l'entropie de transition d'un cristal plastique de plus d'une unité.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] J.F. NAGLE J. Math. Phys., 7, (1966), 1484.
- [2] J.F. NAGLE J. Math. Phys., 9, (1968), 1007.
- [3] C. DOMB Advan. Phys., 9, (1960), 149.
- [4] A.J. WAKEFIELD Proc. Camb. Phil. Soc., 47, (1951), 419.
- [5] C. DOMB and M.F. SYKES Phil. Mag., 2, (1957), 733.
- [6] H. FONTAINE Thèse Doctorat d'Etat, Lille, (1973).
- [7] C.A. WULF and E.F. WESTRUM Jr J. Phys. Chem., 67, (1963), 2376.

Chapitre IV

CALCUL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DU SUCCINONITRILE PAR LA METHODE DES GRAPHER FAIBLES FERMES

1) FORMULATION DES EQUATIONS DE BASE POUR LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

La théorie de Kirkwood - Fröhlich [1] des liquides diélectriques polaires est souvent utilisée pour relier les paramètres électrostatiques des molécules aux évaluations expérimentales de la constante diélectrique statique. On utilise alors la formule suivante :

$$\epsilon - \epsilon_{\infty} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_{\infty}} \times \frac{4\pi N}{v} \frac{g \langle \mu^2 \rangle}{3kT} \quad (1)$$

où le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule engagée dans le liquide est relié à sa valeur en phase gazeuse $\vec{\mu}_v$ et à la constante diélectrique à fréquence infinie ϵ_{∞} par la relation :

$$\vec{\mu} = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \vec{\mu}_v \quad (2)$$

Le facteur de corrélation diélectrique de Kirkwood g , tient compte des corrélations de paires entre les dipôles permanents des molécules dues aux interactions à courte portée. Pour les systèmes isotropes, le facteur de corrélation diélectrique est défini de la façon suivante :

$$g = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \left\{ \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{\langle \sum_j \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_j \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \right\}_{\text{dans } \omega} \quad (3)$$

où ω désigne une sphère macroscopique au centre de laquelle se situe le dipôle $\vec{\mu}_1$, mais dont les dimensions sont toujours beaucoup plus petites que celles v de l'échantillon tout entier et telles que $v/\omega \rightarrow \infty$.

Si les molécules corrélées ont tendance à orienter leurs moments dipolaires *parallèlement* entre eux, alors $g > 1$; si l'ordre local est *anti-parallèle* $g < 1$; si il n'y a pas de corrélations, ou bien des corrélations qui tendent à arranger les dipôles perpendiculairement entre eux alors $g = 1$.

La formule (1) est une extension de la formule d'Onsager pour les liquides diélectriques. Cette dernière ne tient pas compte des interactions à courte portée entre molécules et par conséquent ne contient pas de facteur g .

L'évaluation théorique de g se fait par une moyenne statistique sur les différentes configurations moléculaires, en utilisant des modèles d'interactions. La formule (3) montre qu'une manière de procéder est alors de calculer le plus correctement possible, compte tenu de ce modèle, les fonctions de corrélations individuelles $\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_j \rangle$ pas à pas, puis de les sommer. Chacune des deux étapes de ce calcul introduit des approximations que l'on peut difficilement maîtriser et ce d'autant plus que les interactions sont à longue portée :

- il y a l'approximation sur chaque $\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_j \rangle$
- le nombre de fonctions de corrélations intervenant dans la somme doit être délibérément limité. Ce regroupement final conjugue les approximations sans que l'on puisse estimer leur importance relative.

Notre but étant d'étudier les effets stériques, nous allons montrer ici comment l'on peut, par une méthode de développement en graphes, déterminer exactement le facteur de corrélation diélectrique sans calculer explicitement les fonctions de corrélation individuelles. Ceci nous impose de revenir, tout d'abord, sur la démonstration des formules (1) et (3) pour préciser leur origine et leur signification ; nous devons le faire dans le cas d'un réseau cristallin.

Dans le §-1a, nous revoyons l'établissement des formules qui permettent d'évaluer la constante diélectrique macroscopique en fonction des paramètres microscopiques. Ceci est fait dans le cas d'un échantillon diélectrique plongé dans le vide où existait préalablement un champ électrique uniforme. On peut alors définir un facteur de corrélation diélectrique g , mais l'interprétation des phénomènes de corrélation est compliqué par le fait que les relations obtenues dépendent de la forme de l'échantillon.

Aussi dans le §-1b, nous revenons sur la formulation de Kirkwood-Frölich, qui permet, par une méthode utilisant la théorie macroscopique continue des diélectriques, de s'affranchir de la forme de l'échantillon. Les corrélations locales interviennent alors par l'intermédiaire d'un facteur g a priori différent de G .

1-a Le facteur de corrélation g

Considérons un échantillon de diélectrique ; toutes les théories statistiques de la constante diélectrique [2] partent du fait que la polarisation \vec{P} , donnée par :

$$4\pi\vec{P} = \vec{D} - \vec{E} \quad (4)$$

est égale à la densité de moment dipolaire. Par définition, pour un échantillon homogène, on écrit :

$$\vec{P} = \frac{\langle \vec{M} \rangle}{v} \quad (5)$$

où v est le volume du diélectrique considéré et $\langle \vec{M} \rangle$ est son moment dipolaire total moyen. Si l'on suppose que le système est isotrope, $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ et :

$$(\epsilon - 1)\vec{E} = \frac{4\pi}{v} \langle \vec{M} \rangle \quad (6)$$

Si le diélectrique est isotrope, $\langle \vec{M} \rangle$ a la même direction que \vec{E} et il suffit de calculer la composante moyenne dans la direction du champ \vec{E} . Si l'on désigne par \vec{e} le vecteur unitaire dans la direction de \vec{E} alors $\vec{E} = E \cdot \vec{e}$ et par conséquent :

$$(\epsilon - 1)E = \frac{4\pi}{v} \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle = \frac{4\pi}{v} \langle \vec{M} \rangle \cdot \vec{e} \quad (7)$$

Pour un champ faible, on limite l'expression du terme de droite dans (7) au terme d'ordre 1 de son développement en série de Taylor suivant les puissances du champ donc :

$$(\epsilon - 1) = \frac{4\pi}{v} \left(\frac{\partial}{\partial E} \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle \right)_{E=0} \quad (8)$$

\vec{E} est le champ de Maxwell dans le diélectrique tel qu'il est donné par les équations macroscopiques ; soit \vec{E}_0 , le champ uniforme créé par des charges extérieures à l'échantillon avant son introduction dans le condensateur ; si l'on prend ce champ comme nouvelle variable indépendante, on a :

$$(\epsilon - 1) = \frac{4\pi}{v} \left(\frac{\partial E_0}{\partial E} \right)_{E=0} \left(\frac{\partial}{\partial E_0} \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle \right)_{E_0=0} \quad (9)$$

Cette formule permet donc de calculer la constante diélectrique macroscopique ϵ en fonction des paramètres microscopiques ; pour être utilisable il faut que le champ \vec{E} soit uniforme ce qui peut être réalisé en prenant un échantillon ellipsoïdal. On peut alors exprimer E en fonction de E_0 :

- pour une sphère, par exemple, $E_0 = \frac{\epsilon + 2}{3} E$ (10)

- pour un condensateur plan $E_0 = \epsilon E$ (10')

■ *Expression du moment dipolaire*

Pour un champ \vec{E}_0 donné, $\langle \vec{M} \rangle$ est la moyenne sur toutes les configurations possibles de l'échantillon de la somme des moments dipolaires instantanés \vec{m}_i :

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{m}_i$$

Si l'on suppose que les N dipôles de l'échantillon considéré sont identiques et caractérisés par un moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$ et une polarisabilité scalaire α ; le $i^{\text{ème}}$ dipôle situé à l'extrémité du vecteur \vec{r}_i a pour une configuration d'ensemble donnée, un moment dipolaire instantané :

$$\vec{m}_i = \vec{\mu}_i + \alpha (\vec{E}_e)_i = \vec{\mu}_i + \vec{P}_i \quad (11)$$

\vec{P}_i représente la part induite, $(\vec{E}_e)_i$ est le champ local en \vec{r}_i pour la configuration d'ensemble envisagée, il est donné par :

$$(\vec{E}_e)_i = \vec{E}_0 - \sum_{j \neq i}^N T_{ij} \vec{m}_j \quad (12)$$

où les T_{ij} sont les éléments du tenseur d'interaction dipôle - dipôle.

Les expressions des moments dipolaires peuvent être obtenues en résolvant le système constitué par les équations (11) et (12).

■ *Calcul des moyennes statistiques*

$\vec{M} \cdot \vec{e}$ est fonction de l'orientation et de la position instantanée de toutes les molécules. Sa moyenne, qui apparaît dans l'équation de base (9), peut être calculée sur un ensemble canonique pour le cristal en présence d'un champ électrique :

$$\langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle = [z(E_0)]^{-1} \int \dots \int \vec{M} \cdot \vec{e} e^{-\beta U} dx^N \quad (13)$$

L'intégration est effectuée sur tous les paramètres d'orientation et de position des molécules. U est l'énergie potentielle totale du diélectrique, c'est la somme de l'énergie d'origine électrostatique et de l'énergie potentielle des forces intermoléculaires V_0 telles que les forces de Van der Waals :

$$U = V_{el} + V_0 \quad (14)$$

La fonction de partition s'écrit :

$$z(E_0) = \int \dots \int e^{-\beta U} dx^N \quad (15)$$

Pour exposer simplement la manière de définir le facteur de corrélation diélectrique, nous prendrons le cas de molécules *non polarisables*. Ceci ne restreint en rien les définitions des facteurs de corrélations.

Dans le cas de molécules non polarisables, on a :

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (16)$$

et l'énergie électrostatique se compose de deux parties :

- l'énergie potentielle des dipôles dans le champ externe \vec{E}_0 :

$$-\vec{E}_0 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i \quad (17)$$

- l'énergie des dipôles dans le champ des autres dipôles :

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{\mu}_i \cdot T_{ij} \cdot \vec{\mu}_j \quad (18)$$

On peut donc écrire l'énergie potentielle totale du diélectrique en présence d'un champ \vec{E}_0 extérieur :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \vec{\mu}_i \cdot T_{ij} \cdot \vec{\mu}_j + V_0 - \vec{E}_0 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i \quad (19)$$

Les deux premiers termes expriment purement une énergie configurationnelle, nous écrirons donc :

$$U = U^c - \vec{E}_0 \cdot \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (20)$$

donc
$$\langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle = z_N^{-1} \int_{\{N\}} \left[\sum_i (\vec{\mu}_i \cdot \vec{e}) e^{\beta \vec{E}_0 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i} e^{-\beta U^c} \right] dx^N \quad (21)$$

et en dérivant par rapport à \vec{E}_0 :

$$\frac{\partial \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle}{\partial E_0} = \beta \left[\langle (\vec{M} \cdot \vec{e})^2 \rangle - (\langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle)^2 \right] \quad (22)$$

Dans la relation (9) intervient la limite de cette expression quand $\vec{E}_0 \rightarrow 0$; le moment moyen étant nul en l'absence de champ appliqué, on a donc :

$$\left(\frac{\partial \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} = \beta \langle (\vec{M} \cdot \vec{e})^2 \rangle_{E_0=0} \quad (23)$$

Dans le cas d'un cristal cubique, comme le succinonitrile, on a évidemment :

$$\left(\frac{\partial \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} = \beta \langle M^2 \rangle_{E_0=0} = \frac{\beta}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle_{E_0=0} \quad (24)$$

Dans cette expression, la moyenne peut s'effectuer en deux temps, d'abord sur tout l'échantillon pour une orientation fixée de la molécule i , puis sur toutes les orientations de la molécule i . Pour N très grand, on peut admettre que le résultat de ce calcul est le même quelle que soit la molécule i et écrire :

$$\langle M^2 \rangle_{E_0=0} = \sum_{i=1}^N \langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{M} \rangle_{E_0=0} = N \sum_{j=1}^N \langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_j \rangle_{E_0=0} \quad (25)$$

On peut alors introduire un *facteur de corrélation* G défini par :

$$G = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{j=1}^N \langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_j \rangle}{\sum_{j=1}^N \langle \mu^2 \rangle} \quad (26)$$

il est tel que :

$$\langle M^2 \rangle_{E_0=0} = NG \langle \mu^2 \rangle \quad (27)$$

Si, quelle que soit sa configuration en un site, une molécule a un moment dipolaire de même module μ et si les molécules sont identiques, alors bien sûr $\langle \mu^2 \rangle = \mu^2$. Si, par contre, une molécule peut avoir en un site plusieurs configurations et si certaines d'entre elles, par le fait de rotations intramoléculaires par exemple, ont des moments dipolaires de module différent, c'est la définition générale (26) qui convient. La normalisation introduite en (26) est telle que G soit égal à 1 en l'absence de corrélations entre dipôles.

La formule (9) prend donc la forme suivante :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{V} \left(\frac{\partial E_0}{\partial E} \right)_{E=0} \frac{NG \langle \mu^2 \rangle}{3kT} \quad (28)$$

Cette relation relie le paramètre macroscopique ϵ au facteur de corrélation microscopique G .

■ *Expression du facteur G comme dérivée de la fonction de partition*

Avant de faire quelques remarques au sujet de l'utilisation de cette formule, nous allons noter que l'expression (21) peut prendre la forme suivante :

$$\langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_0} \text{Log } z_N(E_0) \quad (29)$$

et par conséquent
$$\frac{\partial \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle}{\partial E_0} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial E_0^2} \text{Log } z_N(E_0) \quad (30)$$

D'après les équations (24), (26), (27) et (30), on a donc :

$$G = \lim_{E_0 \rightarrow 0} \frac{3}{\beta^2 \langle \mu^2 \rangle} \frac{\partial^2}{\partial E_0^2} (\text{Log } z(E_0)) \quad (31)$$

où
$$z = \lim_{N \rightarrow \infty} (z_N)^{1/N}$$

On peut remarquer que la formule (28) conduit à un résultat qui dépend de la forme de l'échantillon. Pour un échantillon sphérique par exemple :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{v} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right) \frac{NG \langle \mu^2 \rangle}{3kT} \quad (32)$$

Ceci traduit le fait que ϵ tient compte des effets de surface dus à des interactions à longue portée qui ont été attribuées aux forces dipolaires [1].

C'est Kirkwood, le premier, qui a développé une méthode approchée qui permet de séparer ce qui dépend de la forme, donc ce qui dépend des interactions électrostatiques à très longue portée, de ce qui est lié à la structure locale microscopique.

1-b Formule de Kirkwood - Fröhlich

Pour distinguer les contributions de l'ordre local, des effets macroscopiques, Kirkwood [1] puis Fröhlich [3] ont utilisé le procédé suivant : au lieu de calculer $\langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle_{E=0}^0$ (qui apparaît dans l'équation (8)) en prenant la moyenne sur un échantillon (sphérique par exemple) plongé dans le vide (0), ils ont effectué la moyenne $\langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle_{E=0}^{\infty}$ sur une sphère immergée dans un milieu infini de la même matière.

Cette méthode, dont on trouve un exposé détaillé dans Bötcher [3] et dans Bordewijk [4] pour les cristaux cubiques, consiste à prendre en considération une région contenant N molécules qui sont traitées d'un point de vue microscopique. Les $N - N$ molécules restantes, étant considérées comme un continuum, sont traitées par les résultats donnés par la théorie continue des diélectriques.

Considérons donc une sphère de volume ω contenant N molécules, plongée dans son propre milieu de constante diélectrique ϵ . Le champ externe est cette fois-ci le champ de cavité :

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_c = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} \quad (33)$$

La formule (9) s'exprime alors de la façon suivante :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{\omega} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\partial}{\partial E_c} \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle_{E_c=0}^{\infty} \right) \quad (34)$$

où la moyenne est prise sur l'échantillon sphérique.

L'expression de l'énergie, qui permet le calcul de cette moyenne, ne diffère de celle donnée en (19) que par l'addition de l'énergie nécessaire pour amener le système de dipôles dans le champ de réaction de la cavité. Elle est donnée par [4] :

$$V_R = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \vec{\mu}_i F_{ij} \vec{\mu}_j \quad (35)$$

où F_{ij} est le tenseur qui permet d'exprimer le champ de réaction du dipôle $\vec{\mu}_j$ en \vec{r}_i :

$$R(\vec{r}_i) = \sum_j F_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \vec{\mu}_j \quad (36)$$

Les expressions précédentes, qui ont permis de relier la constante diélectrique ϵ à un facteur de corrélation g , sont encore utilisables dans la mesure où :

- \vec{E}_c remplace \vec{E}_0
- $T'_{ij} = T_{ij} - F_{ij}$ remplace T_{ij}

elles conduisent maintenant à la relation suivante :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{\omega} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{1}{3kT} Ng \langle \mu^2 \rangle \quad (37)$$

où le facteur de corrélation g ne vaut maintenant que pour une sphère macroscopique dans un milieu infini, soit :

$$g = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \left\{ \lim_{V \rightarrow \infty} \left\langle \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \right\rangle / \langle \mu^2 \rangle \right\} \quad (38)$$

dans ω

où ω représente la sphère macroscopique plongée dans le volume V de l'ensemble du diélectrique. Kirkwood [1] a montré que ces deux limites sont fondamentales et doivent être telles que $\frac{V}{\omega} \rightarrow \infty$.

La relation (37) relie ϵ et g indépendamment de la forme de l'échantillon utilisé. C'est donc cette relation qu'il faut utiliser pour étudier les corrélations locales. Les effets des corrélations à très longue portée dues aux interactions électrostatiques sont pris en compte automatiquement, par la méthode approximative qui a consisté à utiliser la théorie continue des diélectriques.

En comparant les formules (37) et (32), on peut noter que pour un échantillon sphérique les corrélations à très longue portée imposent entre G et g la relation suivante :

$$G = \frac{9\epsilon}{(\epsilon + 2)(2\epsilon + 1)} g \quad (39)$$

Si l'on désire évaluer les corrélations locales susceptibles d'être créées par un type particulier d'interaction, il faut donc évaluer g en calculant les moyennes $\langle \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_j \rangle$ sur le hamiltonien d'interaction correspondant.

- Dans le cas où ces interactions seraient capables, comme les interactions dipolaires, de créer des corrélations à très longue portée, il est évident que, par leur définition même, les facteurs G et g correspondants pourraient avoir des valeurs différentes.
- Si les corrélations sont seulement locales, les définitions (38) de g et (26) de G sont équivalentes et alors $g = G$ [5]. Dans ce cas, l'on peut donc calculer G même si l'on désire obtenir g pour le comparer à l'expérience à l'aide de la relation (37) (ou (1)).

Du point de vue du calcul théorique de G cette remarque a une conséquence pratique intéressante. Dans tous les cas de corrélations à courte portée on peut calculer G , donc g , par dérivation directe de $z(E)$ (31), au lieu d'avoir à évaluer les fonctions de corrélations individuelles.

■ *Remarques sur le cas des molécules polarisables*

Dans le cas d'un cristal cubique, Bordewijk [4] a montré que la formule de Kirkwood-Fröhlich (1) est exacte dans la mesure où l'on peut considérer que les molécules sont caractérisées par un dipôle permanent $\vec{\mu}$ et une polarisabilité scalaire constante α .

La démonstration originale avait été donnée par Fröhlich [3] en considérant la polarisation induite sur une base macroscopique, dans ce cas on exprime la polarisation d'une sphère de constante diélectrique ϵ_∞ entourée par un diélectrique de constante ϵ ; où ϵ_∞ est la constante diélectrique à une fréquence suffisamment grande pour que les dipôles ne puissent plus suivre la variation du champ mais où la polarisation atomique et

électronique sont encore les mêmes qu'en champ statique. La formule à utiliser est alors la suivante [2] :

$$\epsilon - \epsilon_{\infty} = \frac{4\pi}{\omega} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_{\infty}} \left(\frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \right)^2 \times \frac{N}{3kT} g \langle \mu_V^2 \rangle \quad (40)$$

mais la discussion que nous avons donnée à propos des facteurs de corrélation diélectrique est inchangée par l'introduction de la polarisabilité, en particulier, g est encore défini par la relation (38).

2) INFLUENCE DES EFFETS STERIEQUES SUR LA CONSTANTE DIELECTRIQUE D'UN ENSEMBLE DE DIPOLES DESORDONNES : LE SUCCINONITRILE EN PHASE PLASTIQUE

2-a Description schématique des "configurations stériques" d'une molécule

Comme nous l'avons montré dans le §-3b du chapitre II, d'un point de vue stérique, une configuration moléculaire est uniquement caractérisée par la position relative de ses atomes d'azote. Si bien que l'on peut confondre en une même configuration gauche les deux molécules gauches qui amènent leurs azotes au même endroit et en une même configuration trans les quatre configurations trans qui amènent leurs azotes sur un même axe [100].

Etant donné que les proportions de molécules gauches sont de 40 % pour les molécules G_1 et de 40 % pour les molécules G_2 et que la proportion de molécules trans est 20 %, les configurations "stériques" décrites ont même poids qu'elles soient gauches ou trans (on a en effet l'égalité : $0.4 \times 2 = 0.2 \times 4$).

Sur la figure IV-1 une flèche symbolise un groupement $\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$; d'un point de vue stérique tous les états possibles peuvent être obtenus en associant les flèches deux à deux. Il y a donc quinze états.

Les configurations gauches du succinonitrile ont un dipôle permanent ($\mu_V \# 3.8\text{D}$ en phase diluée) résultant des deux composantes $\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$. En phase plastique, ces dipôles sont dirigés selon les axes d'ordre 2 du cube et sont tels que les deux configurations gauches stériquement équivalentes ont le même dipôle dirigé selon l'axe d'ordre 2 bissecteur des deux flèches correspondantes (fig. IV-1).

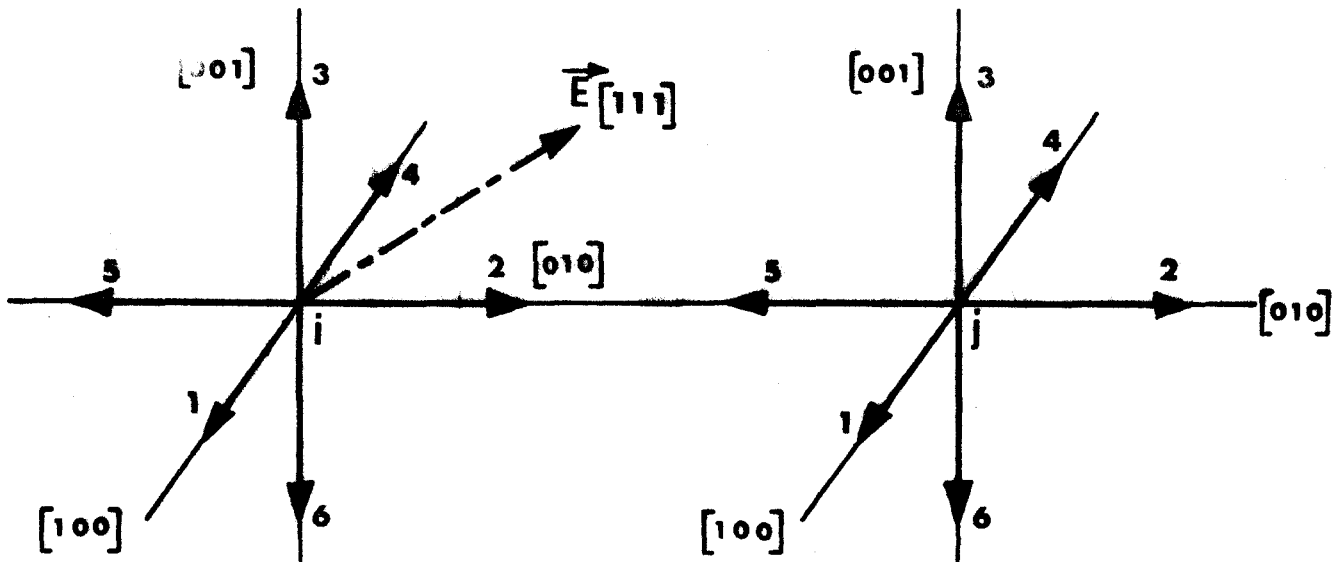


Figure IV-1 : Pour le côté $i-j$ représenté, il y a empêchement stérique entre les états (2.1) (2.3) (2.4) (2.5) (2.6) de la molécule i et les états (5.1) (5.2) (5.3) (5.4) (5.6) de la molécule j .

Les configurations trans n'ont pas de dipôle permanent (deux flèches opposées). On peut donc adopter également la description à 15 états donnée précédemment pour décrire les orientations des dipôles en phase plastique.

Cette description est valable sur la quasi-totalité du domaine de température de la phase plastique puisque les taux d'isomères évoluent peu, on a vu d'autre part au chapitre III que les corrélations invoquées n'ont pas d'influence sur les poids des différents isomères (tout au moins au niveau d'approximation du terme prépondérant de la série : Λ^0).

2-b Développement de G en série de graphes fermés : nécessité d'une renormalisation

Nous présentons ici une renormalisation du développement en série de $z(E)$, donc de G , qui permet d'éliminer tous les graphes ouverts. Le résultat est aussi convergent que celui obtenu pour $\Lambda(E=0)$ au chapitre III et le premier terme est le terme prédominant.

Cette méthode est une généralisation d'un calcul récent de la constante diélectrique de la glace [5] et est applicable dans tous les cas d'effets stériques.

Nous avons précédemment [6] obtenu une estimation de G pour le succinonitrile. En raison de la nature de l'encombrement stérique et de la multiplicité des configurations moléculaires possibles, tout ce que nous avons

pu obtenir était un développement de $z(E)$ sur tous les graphes, y compris les graphes ouverts. En effet, le champ électrique entraîne que chaque configuration n'a plus le même poids. En raison de la "polarisation" introduite il n'est plus possible, a priori, de satisfaire à une relation de fermeture telle que (III-23) qui soit simultanément vérifiée pour tous les côtés d'un graphe.

Bien qu'il ne convergeât pas rapidement, ce développement montrait, quand même, que l'effet stérique, à lui seul, peut créer un ordre local parallèle des dipôles avec $g > 1.3$.

La description des orientations moléculaires donnée figure IV-1 permet d'écrire la fonction de partition du cristal en présence d'un champ électrique sous la forme suivante :

$$z^N(E) = \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} A(s_i s_j) \prod_{i=1}^N g(s_i) \quad (41)$$

s_i est la configuration de la $i^{\text{ème}}$ molécule. La sommation porte sur les 15^N configurations possibles du cristal. Le premier produit est étendu à tous les côtés du réseau cubique simple des secondes voisines ; le deuxième est étendu à tous les sommets de ce réseau.

La fonction de compatibilité est définie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} A(s_i s_j) &= 1 \quad \text{si } s_i \text{ et } s_j \text{ sont stériquement compatibles} \\ &= 0 \quad \text{sinon} \end{aligned} \quad (42)$$

Puisque le tenseur diélectrique $\vec{\epsilon}$ est isotrope, nous prendrons une direction particulière du champ électrique qui simplifie les calculs. Supposons que le champ électrique pointe dans la direction de l'axe ternaire [111] ; il fait un angle $\frac{\pi}{2}$ avec les six dipôles situés dans le plan (111) et un angle $\pm \theta_0$ avec les autres (tel que $\cos \theta_0 = 2/\sqrt{6}$) (fig. IV-1).

La fonction de poids $g(s_i)$ est la suivante :

$$\begin{aligned} g(s_i) &= e^{+L} \quad \text{pour les états (1.2) (1.3) (2.3)} \\ &= e^{-L} \quad \text{pour les états (4.5) (6.5) (6.4)} \\ &= 1 \quad \text{pour les autres (2.4) (2.6) (3.4) (1.5)} \\ &\quad (1.6) (3.5) (1.4) (2.5) (3.6) \end{aligned} \quad (43)$$

où $L = -[\vec{E} \cdot \vec{\mu}/kT]$.

Les trois derniers états correspondent à des configurations trans.

En suivant la formulation du chapitre III, $A(s_i, s_j)$ est écrit comme suit :

$$A(s_i s_j) = \frac{\kappa - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{\phi(s_i s_j)} \quad (44)$$

où $C_{ij}(s_i) = +x$ si s_i amène une flèche sur $\langle ij \rangle$
 $= -y$ sinon

en l'absence de champ électrique, la fonction de partition $z(E=0)$ peut être développée en série de graphes fermés si l'on impose :

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) = 0$$

Dans le cas d'une fonction de poids quelconque $b(s_i)$, nous avons vu que la "condition de fermeture" s'écrit :

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) b(s_i) = 0 \quad (45)$$

Du fait que notre problème est "polarisé" par le champ électrique, désignons par i_E et j_E la composante de la projection du i^e et du j^e site sur la direction du champ électrique.

Si nous appliquons la relation de fermeture (45) pour la fonction de poids de notre problème, donc si nous écrivons $b(s_i) = g(s_i)$, nous obtenons les relations suivantes :

- pour i et j tels que $j_E > i_E$

$$x(2e^L + 3) - y(6 + 3e^{-L} + e^L) = 0 \quad (46)$$

- pour i et j tels que $i_E > j_E$

$$x(2e^{-L} + 3) - y(6 + 3e^L + e^{-L}) = 0 \quad (46')$$

Si l'on prend une seule définition pour x et y , ces deux relations sont incompatibles et l'on ne peut pas réduire le problème à un développement en graphes fermés.

Un moyen d'y parvenir est de définir deux couples de coefficients $\{x,y\}$ indépendants et d'introduire une nouvelle fonction de poids $b(s_i)$ qui prenne trois valeurs $a, b, 1$ arbitraires, correspondant respectivement aux trois types de configurations signalés en (43).

Ces valeurs seront fixées par la suite en utilisant une procédure de calcul analogue à celle employée dans une méthode grand canonique.

Nous imposons pour le moment la condition de fermeture (45) à $b(s_i)$ et aux deux couples $\{x,y\}$ à la fois :

- pour i et j tels que $j_E > i_E$

$$x_S = (6 + 3a + b) , y_S = (2b + 3) \quad (47)$$

- pour i et j tels que $i_E > j_E$

$$x_i = (6 + 3b + a) , y_i = (2a + 3) \quad (47')$$

Bien que les liaisons soient particularisées par l'application d'un champ électrique selon $[111]$, l'incompatibilité implique dans tous les cas :

$$\kappa = x_S x_i$$

Il y a deux types de compatibilités :

compatibilité (C_1) : pas de flèche sur le côté $\langle ij \rangle$.

Quelle que soit l'orientation de $\langle ij \rangle$ par rapport au champ, ceci impose toujours :

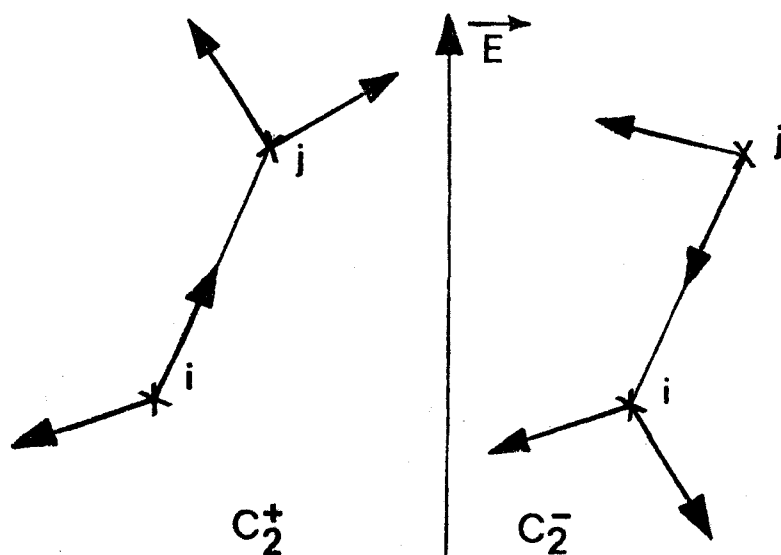
$$C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) = y_S y_i$$

compatibilité (C_2) : une seule flèche sur la liaison $\langle ij \rangle$.

Il y en a deux types possibles selon que cette flèche provienne d'un site situé en amont ou en aval du champ par rapport à l'autre site de la liaison :

$$C_2^+ : \text{ si cette flèche est dans la "direction" du champ} \\ C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) = - x_S y_i$$

$$C_2^- : \text{ si cette flèche est dans la "direction" opposée} \\ C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) = - x_i y_S$$



Les coefficients de normalisation $\phi(s_i s_j)$ ont donc pour valeurs possibles :

$$\begin{aligned}
 \phi(C_1) &= \kappa + (2b+3)(2a+3) \\
 \phi(C_2^+) &= \kappa + (6+3a+b)(2a+3) \\
 \phi(C_2^-) &= \kappa + (6+3b+a)(2b+3) \\
 \phi(\text{inc}) &= 1
 \end{aligned}
 \tag{48}$$

Nous allons maintenant évaluer le nombre de facteurs ϕ de chaque type qui interviennent quand est réalisée une configuration de l'ensemble des N molécules, compatible partout avec les restrictions stériques. Supposons que, pour une configuration possible de l'ensemble, il y ait :

$$\begin{aligned}
 \alpha^+ N &\text{ molécules dans les états (1.2) (1.3) (2.3) (1er type)} \\
 \alpha^- N &\text{ molécules dans les états (4.5) (6.5) (6.4) (2e type)}
 \end{aligned}$$

Il y a donc $(1 - \alpha^- - \alpha^+) N$ molécules qui n'apportent pas de dipôle dans la direction du champ (3e type).

Les molécules du premier type donnent chacune deux liaisons C_2^+ . Les molécules du deuxième type donnent chacune deux liaisons C_2^- . Elles contribuent donc respectivement pour $2\alpha^+ N$ facteurs $\phi(C_2^+)$ et $2\alpha^- N$ facteurs $\phi(C_2^-)$. Les molécules du troisième type donnent lieu à une liaison C_2^+ et une liaison C_2^- . Elles contribuent donc dans l'ensemble à $(1 - \alpha^+ - \alpha^-) N$ facteurs $\phi(C_2^+)$ et $(1 - \alpha^+ - \alpha^-) N$ facteurs $\phi(C_2^-)$.

Au total, il y a donc $N(1+\alpha^+ - \alpha^-)$ facteurs $\phi(C_2^+)$ et $N(1-\alpha^+ + \alpha^-)$ facteurs $\phi(C_2^-)$. On peut vérifier que le nombre total de liaisons du type C_2 est une constante : $2N$.

Il y a donc N liaisons du type C_1 .

On peut alors écrire la fonction de partition sous la forme :

$$z^N(E) = \sum_{\{s\}} \frac{\prod'_{\langle ij \rangle} \left[\kappa - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \right]}{[\phi(C_1)]^N [\phi(C_2^+)]^{N(1+\alpha^+ - \alpha^-)} [\phi(C_2^-)]^{N(1-\alpha^+ + \alpha^-)}} \prod_{i=1}^N g(s_i) \quad (49)$$

où les $g(s_i)$ sont toujours ceux qui ont été définis en (43).

α^+ et α^- varient avec chaque distribution $\{s\}$ et on ne peut factoriser le dénominateur comme on l'a fait dans le chapitre III. Mais, puisque ce sont des fonctions implicites des $g(s_i)$, ils peuvent être éliminés de l'expression de $z(E)$ en les absorbant dans une nouvelle fonction de poids $b(s_i)$ que nous définissons de la façon suivante :

$$b(s_1) = \frac{\phi(C_2^-)}{\phi(C_2^+)} e^L \quad \text{pour les états (1.2) (1.3) (2.3)} \quad (50)$$

$$= \frac{\phi(C_2^+)}{\phi(C_2^-)} e^{-L} \quad \text{pour les états (4.5) (6.5) (6.4)} \quad (50')$$

$$= 1 \quad \text{pour les autres états}$$

De sorte que :

$$z^N(E) = \sum_{\{s\}} \frac{\prod'_{\langle ij \rangle} \left[\kappa - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \right]}{[\phi(C_1) \phi(C_2^+) \phi(C_2^-)]^N} \prod_{i=1}^N b(s_i) \quad (51)$$

Pour satisfaire à la condition de fermeture des graphes (45), il suffit maintenant d'imposer :

$$b = \frac{\phi(C_2^-)}{\phi(C_2^+)} e^{+L} \quad (52)$$

et

$$a = \frac{\phi(C_2^+)}{\phi(C_2^-)} e^{-L} = \frac{1}{b} \quad (52')$$

ainsi a, b, x_s, y_s, x_i, y_i sont *déjinitivement fixés* par les équations (47), (48) et (52).

Après avoir remarqué que $\sum_{S_i} b(S_i) = 3a + 3b + 9$

et après factorisation du premier terme du développement, on peut écrire finalement :

$$z^N(E) = \frac{\kappa^{3N} (3a + 3b + 9)^N}{[\phi(C_1)\phi(C_2^+)\phi(C_2^-)]^N} \sum_{\{S\}} \left\{ \prod'_{\langle ij \rangle} (\kappa - C_{ij} C_{ji}) \prod_{i=1}^N \frac{b(S_i)}{\kappa^3 (3a + 3b + 9)} \right\}$$

$$= z_0^N(E) \left[1 + \sum_e \sum_{G_e} N_{G_e} W_{G_e} \right] \quad (53)$$

où N_{G_e} est le nombre de graphes fermés G_e à e côtés et de même poids W_{G_e} donné par :

$$W_{G_e} = (-\kappa)^{-e} \prod_{\substack{i \\ \text{dans } g}} \sum_{S_i=1}^{15} \frac{b(S_i)}{(3a + 3b + 9)} \prod_j C_{ij}(S_i) \quad (54)$$

où j court sur toutes les proches voisines de i dans le graphe G_e envisagé.

On a donc, une nouvelle fois, réussi, même dans ce cas, à isoler le *terme prédominant* de la série $z_0(E)$. On peut vérifier que, lorsque $\vec{E} \rightarrow 0$, ($a \rightarrow 1, b \rightarrow 1$), $z(E) \rightarrow \frac{16}{27} \times 15$; résultat du chapitre III.

Puisque la relation (45) a été imposée, seuls les *graphes fermés* sont à prendre en compte. Les premiers qui interviennent sur le réseau cubique simple sont des carrés ; étant donné le choix particulier de la direction du champ électrique, tous les carrés ont le même poids :

$$\begin{aligned}
 W_{G4} = & (-\kappa)^{-4} (3a + 3b + 9)^{-4} \left[x_S x_i + y_S y_i (b + a + 4) \right. \\
 & \left. - x_S y_i (2b + 2) - x_i y_S (2a + 2) \right]^2 \left[ax_i^2 + (3b + 3) y_i^2 \right. \\
 & \left. - (6 + 2a) x_i y_i \right] \left[bx_S^2 + (3a + 3) y_S^2 - (6 + 2b) x_S y_S \right] \quad (55)
 \end{aligned}$$

Sur un réseau à N sites leur nombre total est 3N.

D'après la relation (31) :

$$\begin{aligned}
 G &= \lim_{E \rightarrow 0} \frac{3}{\beta^2 \langle \mu^2 \rangle} \frac{\partial^2}{\partial E^2} (\text{Log } z(E)) \\
 &= \lim_{L \rightarrow 0} \frac{3}{\beta^2 \langle \mu^2 \rangle} \times \mu^2 \cos^2 \theta_0 \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial L^2} (\text{Log } z(L)) \\
 &= \lim_{L \rightarrow 0} \frac{2\mu^2}{\langle \mu^2 \rangle} \frac{\partial^2}{\partial L^2} (\text{Log } z(L)) \quad (56)
 \end{aligned}$$

Puisque, sur les 15 états, seules les 12 configurations gauches portent un dipôle :

$$\langle \mu^2 \rangle_{L=0} = \frac{12}{15} \mu^2$$

Et, les premiers termes du développement de G sont obtenus de la manière suivante :

$$\frac{2}{5} G = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} (\text{Log } z_0(L)) + \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} \text{Log}[1 + 3W_4(L)] \quad (57)$$

L'évaluation de G nécessite le calcul des limites en L=0 de b et de ses dérivés successives ; on peut montrer que :

$$\lim_{L \rightarrow 0} b = 1$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} b'_L = \frac{5}{3}$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} b''_L = \frac{25}{9}$$

Par conséquent :

$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} (\text{Log } z_0(L)) = \frac{2}{3}$$

et
$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} \text{Log}[1 + 3W_4(L)] = -0.00065$$

L'expression finale du développement de G en série de graphes jusqu'au quatrième ordre est donc :

$$G = \frac{5}{3} - 0.0016 = 1.6650$$

Il est clair que le terme d'ordre 4 est une correction minime.

Le terme d'ordre 0, $G_0 = \frac{5}{3} = 1.6666$ est le terme *prédominant*.

2-c Valeurs expérimentales du facteur de corrélation diélectrique et comparaison avec le calcul théorique

■ Valeur expérimentale de g

Les mesures expérimentales de la constante diélectrique statique (ϵ) dans la phase désordonnée peuvent être interprétées en terme de corrélations locales à l'aide de la formule de Kirkwood - Fröhlich (40).

Cette formule nécessite tout d'abord la connaissance de la constante diélectrique ϵ_∞ à "fréquence infinie", c'est-à-dire pour des fréquences telles que seules interviennent encore les polarisations électronique et atomique. Il est toujours très délicat d'adopter une valeur de ϵ_∞ . Si on néglige la polarisation atomique qui est faible devant la polarisation électronique, on a $\epsilon_\infty \approx n^2$, où n est l'indice de réfraction. Pour tenir compte de la polarisation atomique, une correction arbitraire est introduite habituellement [2] : $\epsilon_\infty \approx 1.05 n^2$.

Pour le succinonitrile en phase plastique, l'indice n_D pour la raie D du sodium a été mesuré [7] en différentes températures de la phase plastique :

à 20°C $n_D = 1.444$

à 58°C $n_D = 1.437$ (juste avant la fusion)

On peut en déduire la valeur approximative suivante pour ϵ_{∞} en phase plastique :

$$\epsilon_{\infty} \approx 1.05 n_D^2 \approx 2.22$$

Cette valeur pourrait être confrontée aux valeurs connues de la constante diélectrique en phase ordonnée (B.T), car dans cette phase les mouvements des dipôles sont certainement presque totalement bloqués et la polarisation électronique et atomique est prédominante.

Deux résultats obtenus à partir de mesures sur des poudres sont connus :

ceux de H. White et S.O. Morgan [8]

T°C	-40.7	-76.8	-190
ϵ	4.41	4.24	3.90

et ceux de L. Rolazza - Sohet [9]

T°C	-38	-74.5	-151
ϵ	3.01	2.87	2.76

Ces résultats diffèrent trop pour que l'on puisse espérer en tirer un renseignement.

D'autre part, il est difficile d'établir une comparaison avec les résultats de relaxation diélectrique. Un domaine de relaxation a été très clairement mis en évidence par Longueville et Fontaine [10]. Pour ce domaine, la constante diélectrique ϵ' varie entre 75 et 7. La valeur la plus basse $\epsilon' = 7$ étant atteinte pour une fréquence approximativement égale à 30 GHz, il doit exister d'autres domaines de relaxation à plus haute fréquence. Fontaine [11] a d'ailleurs montré l'existence d'un domaine supplémentaire en étudiant l'absorption infrarouge aux alentours de 100 cm^{-1} .

Pour utiliser la formule de Kirkwood - Fröhlich, il faut connaître le moment dipolaire de la molécule en phase vapeur ou très diluée. Selon le solvant, les valeurs expérimentales du moment dipolaire communiquées [12] donnent une valeur moyenne : $\mu \approx 3.80 \text{ D}$.

La densité mesurée [7] est :

$$d \approx 1.044 \text{ en phase plastique.}$$

En ce qui concerne les mesures de constantes diélectriques statiques en phase plastique, on trouve dans la littérature les mesures de White et Morgan [8] effectuées sur une poudre ; selon ces auteurs, elle varie linéairement de

$\epsilon \# 90$ à 235κ (transition)
à $\epsilon \# 60$ à 320κ (fusion).

Des mesures récentes et plus précises ont été effectuées par Longueville [7] sur des monocristaux dont la cristallisation a eu lieu dans la cellule de mesure. Nous donnons ci-dessous les valeurs de la constante diélectrique et les valeurs expérimentales du facteur de corrélation diélectrique g (compte tenu de ϵ_{∞} , μ et d donnés précédemment) :

$T(\kappa)$	235.5	273	323
ϵ	78.4	68.6	56.4
g	1.89	1.87	1.83

La valeur de g dépend fortement des valeurs prises pour μ et ϵ_{∞} . Cependant, dans le succinonitrile, pour tous coefficients μ et ϵ_{∞} vraisemblables, g est supérieur à 1.

On peut constater, de plus, que la valeur de g est quasiment constante sur tout le domaine de température de la phase plastique (fig. VI-2). La légère augmentation quand la température diminue, va dans le sens de la légère augmentation du taux d'isomères gauches, seuls porteurs de dipôles. Ce comportement suggère naturellement que les corrélations sont liées à des phénomènes indépendants de la température.

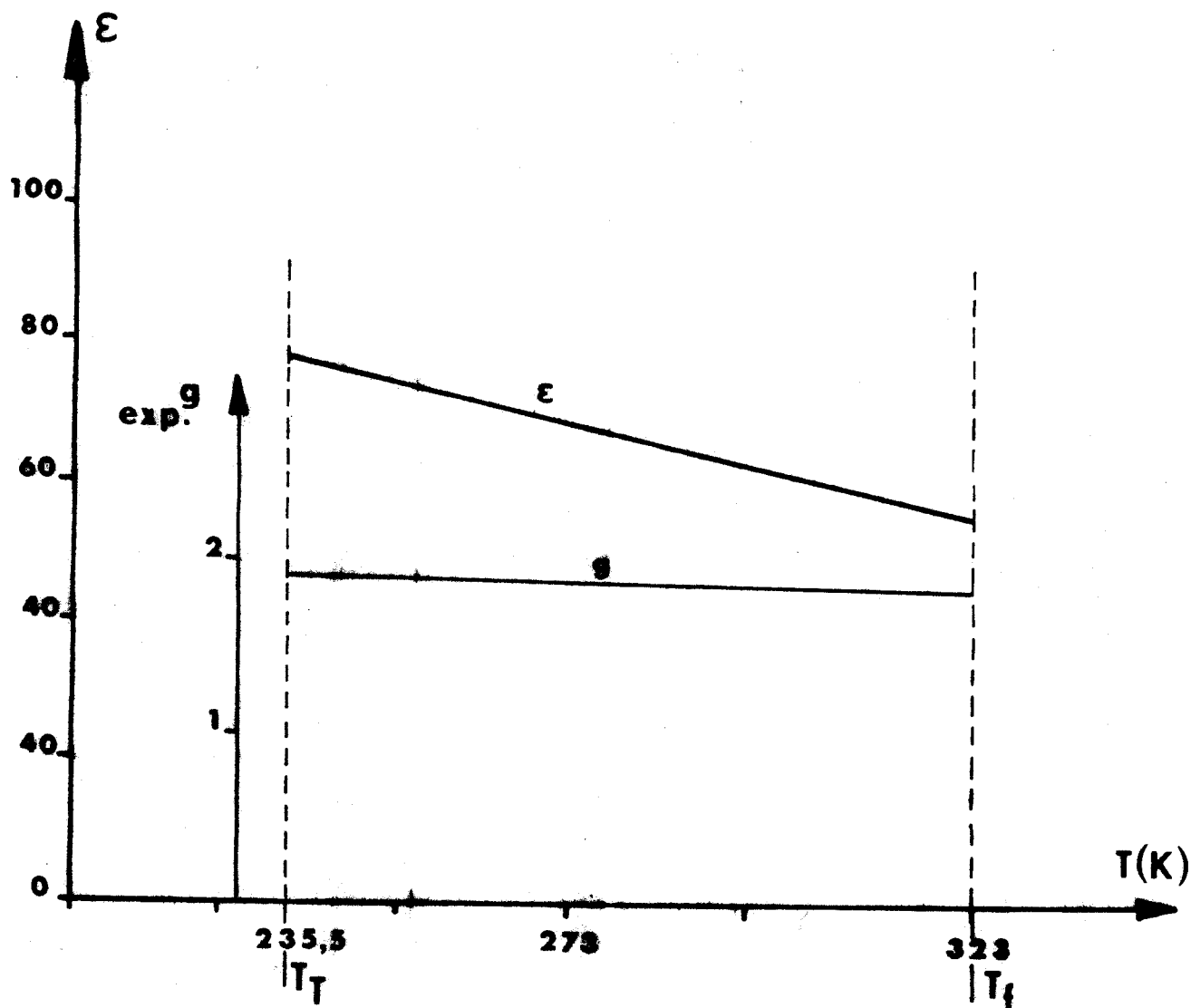


Figure IV-2 : Evolution de la constante diélectrique statique ϵ du succinonitrile en phase plastique (d'après les mesures de Longueville [7]) et évolution correspondante du facteur de corrélation diélectrique de Kirkwood g .



■ *Discussion*

Pour établir une comparaison entre le facteur de corrélation calculé G et le coefficient g expérimental, il convient de justifier brièvement leur équivalence dans le cas des effets stériques du succinonitrile.

Nous avons montré que, sur le réseau cubique de N molécules, le nombre total de liaisons sur lesquelles il n'y a pas du tout d'atomes d'azote (liaisons C_1) est égal à N . Ceci prouve que, même si l'effet stérique est strict (alors qu'il est un peu relaxé dans la réalité), les configurations moléculaires, dont les dipôles peuvent fluctuer relativement indépendamment de leurs voisins.

Les effets stériques dans le succinonitrile imposent donc certainement une décroissance rapide des fonctions de corrélation ; ceci assure l'identité entre G et g (du point de vue stérique). Une justification supplémentaire provient de la comparaison avec le cas de la glace au sujet duquel une discussion détaillée du rapport entre G et g a été menée [5,13]. Dans ce cas, les règles de Pauling induisent des corrélations à longue portée par le fait que les molécules d'eau ne peuvent pas fluctuer indépendamment de leurs voisins. Or, il a été montré [5] que l'existence de défauts de Bjerrum, même en nombre minime, suffit, par le relâchement qu'ils entraînent, à assurer l'égalité entre G et g .

Le calcul, que nous avons développé, permet donc de connaître l'effet exact des interactions stériques dans le cadre du modèle à 15 orientations utilisé pour décrire le succinonitrile. Si l'on compare la valeur obtenue à celle précédemment calculée à l'aide d'un développement moins convergent en graphes ouverts [6] : $G = 1 + 0.265 + 0.042 = 1.308$; il est clair que la renormalisation de la série de $z(E)$ apporte une notable amélioration.

Ces calculs montrent que les corrélations spatiales imposées par les effets stériques donnent lieu localement à un arrangement parallèle des dipôles électriques ($G > 1$) et ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

S'il est difficile, en pratique, d'extraire une valeur très sûre de g à partir des mesures expérimentales de la constante diélectrique statique, cependant son évolution avec la température peut être connue avec beaucoup plus de précision. Or, dans le succinonitrile, le fait, qu'expérimentalement g soit quasi-constant sur tout le domaine de la phase plastique,

montre que les corrélations dans cette phase sont indépendantes de la température comme le sont celles induites par l'encombrement stérique.

La renormalisation de la fonction de partition, que nous avons présentée à l'occasion du calcul de G dans le succinonitrile, étend le champ d'application de la méthode des graphes faibles fermés à tous les problèmes d'effets stériques pour lesquels les différentes configurations n'ont pas la même activité.

Nous avons vu comment les corrélations spatiales, et particulièrement celles dues aux effets stériques, peuvent influencer l'entropie et la constante diélectrique statique d'un cristal désordonné. Pour une température donnée, on a dans chacun de ces deux cas la mesure des corrélations par une seule valeur numérique.

Les renseignements les plus complets sur l'ordre local sont donnés par la diffusion cohérente élastique des neutrons en dehors des taches de Bragg. Si l'interprétation complète des figures de diffusion expérimentales nécessite un calcul théorique séparé fondé sur un modèle d'interaction ; théorie et expérience peuvent alors être confrontées de manière très pertinente puisqu'elles peuvent l'être en tous les points de l'espace réciproque du cristal à trois dimensions.

Une confrontation analogue peut être faite à l'aide des figures de diffusion de rayons X. Dans ce cas cependant, les figures expérimentales sont le résultat de la superposition de la diffusion élastique et de la diffusion inélastique par les modes de vibration.

Nous reviendrons sur le cas de la diffusion des rayons X par la suite (chapitre VI), pour traiter des corrélations dues à des phénomènes de tout ou rien dans des cristaux plastiques pour lesquels sont uniquement connus des résultats expérimentaux sur échantillons non deutériés.

1) FORMULATION DE LA DIFFUSION ELASTIQUE

La section de diffusion élastique cohérente des neutrons pour une configuration du cristal est donnée par [10] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_k \sum_\ell b_k b_\ell \exp(-i\vec{Q} \cdot [\vec{p}_k - \vec{p}_\ell]) \quad (1)$$

où \vec{p}_k repère la position du $k^{\text{ième}}$ atome du cristal par rapport à l'origine

b_k est sa longueur de diffusion cohérente affectée par le facteur de Debye-Waller

$\vec{Q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0)$ est le vecteur de diffusion, où \vec{k} et \vec{k}_0 sont les vecteurs unitaires dans les directions incidentes et diffusées.

Les sommations portent chacune sur tous les atomes du cristal.

La section de diffusion observée est la moyenne de l'expression précédente prise sur toutes les configurations possibles du cristal, donc sur toutes les orientations des molécules.

Pour caractériser l'état d'orientation s_i de la molécule i , on introduit un facteur de structure moléculaire défini par :

$$F(s_i) = \sum_k b_k \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ik}(s_i)) \quad (2)$$

où la sommation porte sur tous les atomes de la molécule dans l'orientation s_i considérée. Chacun d'eux est repéré par le vecteur \vec{r}_{ik} à partir d'une origine de la maille ne dépendant pas de la configuration (s_i) (ce peut être le centre de masse si la position de celui-ci ne dépend pas de l'état d'orientation de la molécule).

La section de diffusion élastique dans le cas général où il y a plusieurs molécules par maille primitive (molécules ne pouvant se déduire par des translations du réseau de Bravais) est donc :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left[\sum_{m=1}^N \sum_{i=1}^v F(s_i^m) \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m + \vec{x}_i^m)) \right]^2 \right\rangle \quad (3)$$

La moyenne est prise sur toutes les configurations du cristal. La molécule i de la maille m dans l'état s_i^m a un facteur de structure $F(s_i^m)$. La maille m est repérée par \vec{R}_m ; la molécule i dans cette maille par \vec{x}_i^m . Les sommations portent respectivement sur les N mailles et les v molécules d'une maille.

Pour N très grand, on peut admettre que le résultat est indépendant de la maille prise pour origine et écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \sum_{n=1}^v \left[\sum_{i=1}^v F(s_i^1) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{x}_i^1) \right] \left[\sum_{j=1}^v F^*(s_j^n) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{x}_j^n) \right] \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n) \quad (4)$$

Les moyennes se calculent à l'aide des probabilités doubles $P(s_i^1, s_j^n)$.

Si l'on définit les fonctions de corrélation $C(s_i^1, s_j^n)$ à l'aide des probabilités simples et doubles :

$$C(s_i^1, s_j^n) = P(s_i^1) P(s_j^n) - P(s_i^1, s_j^n) \quad (5)$$

ce qui, pour la même molécule donne :

$$C(s_i, s_i) = P(s_i) [P(s_i) - 1]$$

On peut écrire l'identité (4) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & N \sum_{n=1}^N \left| \sum_{i=1}^v \langle F_i \rangle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{x}_i) \right|^2 \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n) \\ & - N \sum_{n=1}^N \sum_{s_i^1} \sum_{s_j^n} \left| \sum_{i=1}^v F(s_i^1) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{x}_i^1) \right| \left| \sum_{j=1}^v F^*(s_j^n) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{x}_j^n) \right| C(s_i^1, s_j^n) \times \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (6)$$

On peut remarquer que le deuxième terme ne fait intervenir que le vecteur $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$ joignant une des molécules de la maille prise pour origine à une quelconque des molécules du cristal :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & N^2 \left| \sum_{i=1}^v \langle F_i \rangle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{x}_i) \right|^2 \Delta(\vec{Q}) \\ & - N \sum_{i=1}^v \sum_{\vec{R}_{ij}=0}^{(vN)} \sum_{s_i} \sum_{s_j} F(s_i) F^*(s_j) C(s_i, s_j) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij}) \end{aligned} \quad (7)$$

- le premier terme est la *diffraction* par le cristal désordonné, concentrée sur les taches de Bragg.
- le deuxième exprime la *diffusion élastique diffuse* due au désordre et modulée par les corrélations spatiales. On peut vérifier aisément qu'il est réel.

Le terme de diffusion diffuse peut s'écrire sous une autre forme pour faire apparaître ce que serait la diffusion en dehors des taches de Bragg s'il n'y avait pas de corrélations entre molécules. On l'obtient en

séparant la contribution du terme correspondant à $\vec{R}_{ik} = 0$ et l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{diffus}} &= N \sum_{i=1}^V \left(\langle |F_i|^2 \rangle - |\langle F_i \rangle|^2 \right) \\ &- N \sum_{i=1}^V \sum_{\vec{R}_{ik} \neq 0} \sum_{S_i} \sum_{S_k} F(S_i) F^*(S_k) C(S_i, S_k) \times \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ik}) \end{aligned} \quad (8)$$

Il faut noter que si le dernier terme de (8) peut être négatif, le premier est toujours positif et exprime la diffusion qui correspondrait à un désordre des molécules sans aucune corrélation entre elles.

On peut remarquer qu'en $\vec{Q} = 0$:

- le premier terme de (8) est nul puisque $F(S_i) = \sum_k b_k$ quel que soit l'état S_i de la molécule (désordre de déplacement et non de substitution) ;

- le terme de corrélation de (8) est nul également puisque :

$$\sum_{S_i} \sum_{S_k} C(S_i, S_k) = \sum_{S_i} \sum_{S_k} P(S_i) P(S_k) - P(S_i, S_k) = 0$$

Dans la suite nous écrivons :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{diffus}} = N \sum_{i=1}^V \left(\langle |F_i|^2 \rangle - |\langle F_i \rangle|^2 \right) + N \sum_{i=1}^V \chi_i(\vec{Q}) \quad (8')$$

2) DEVELOPPEMENT EN SERIES DE LA DIFFUSION ELASTIQUE COHERENTE : EXEMPLE DE LA GLACE HEXAGONALE

Comme dans le cas du calcul du facteur de corrélation diélectrique g , le calcul de la diffusion élastique pourrait être mené en évaluant les fonctions de corrélations $C(S_i, S_k)$ pas à pas. Dans le cas d'interactions par tout ou rien, pour lesquelles un développement en série de graphes

fermés peut être utilisé lors du calcul de z , chaque fonction de corrélation pourrait être, elle-même développée, en série de graphes [1].

Nous avons déjà signalé les inconvénients de ce procédé :

- les développements des $C(s_i, s_k)$ devraient être tronqués,
- le nombre de termes qui interviennent est forcément limité.

Une façon d'effectuer une somme infinie est d'évaluer les transformées de Fourier des fonctions de corrélation $C(s_i, s_k)$ et de calculer la diffusion, dans une approximation de phase aléatoire (R.P.A.) par exemple [2]. Quand on utilise une telle méthode, des hypothèses plus ou moins restrictives doivent être faites concernant la propagation de l'ordre. Utilisée couramment pour étudier la localisation des points critiques, dans le cas de modèles dérivant de celui de Ising [3], cette méthode est moins commode dans le cas d'orientations multiples et quand les énergies d'interaction entre molécules peuvent devenir infinies.

Pour la glace qui est un cas d'interactions par tout ou rien pour lequel les configurations, sur une liaison, se réduisent à deux états, Villain et Schneider [4] ont pu utiliser une approximation meilleure que celle de la R.P.A. : la R.W.A. ("random walk approximation") fondée sur une hypothèse de marche au hasard sur le réseau. Ceci leur a permis d'effectuer la somme infinie et d'analyser l'effet éventuel des corrélations à très longue portée dans le cadre de cette approximation. Il faut signaler également la méthode d'Elliot Marshall [5] dont l'ordre d'approximation est celui de Bethe et mais qui n'est utilisable en pratique que pour des composés ferromagnétiques de spin ≤ 1 .

Nous allons présenter ici un calcul direct de la diffusion qui permet de ne pas calculer les fonctions de corrélation individuelles $C(s_i, s_k)$. Nous montrerons comment l'on peut, en chaque point \vec{Q} , obtenir l'expression de l'intensité diffusée sous forme d'un développement en série calculable à l'aide de graphes.

Nous développons la méthode de calcul sur le cas de la glace hexagonale (I_h). Bien qu'un calcul de la diffusion élastique de la glace ait déjà été entrepris (dans le cadre de la R.W.A. [4]), nous avons choisi de traiter ce cas parce que la méthode de développement en graphes fermés a été utilisée la première fois par Nagle pour calculer l'entropie [6,7] et la

constante diélectrique de la glace. Les hypothèses de Pauling qui déterminent les corrélations dans la glace expriment un phénomène de tout ou rien ; dans le langage des cristaux plastiques on a là un modèle de Frenkel parfait.

D'autre part, des expériences de diffusion élastique des neutrons ont été effectuées récemment par Schneider [8] dans un plan (HOL)* et par J. Axe [9] dans un plan (HKO)*. De sorte que les calculs peuvent être confrontés aisément à l'expérience.

2-a Règles de la glace et formulation de Nagle pour la fonction de partition (Résumé)

Les études cristallographiques [11] attribuent à la glace ordinaire le groupe d'espace hexagonal $P\frac{6_3}{m}mc (D_{6h}^4)$. Il y a quatre atomes d'oxygène dans une maille élémentaire (situés aux sites 1, 2, 1*, 2* sur la figure 1). Chaque oxygène est relié à ses quatre oxygènes voisins par des liaisons hydrogènes. Sur chaque liaison O-O, un proton peut prendre deux positions, équivalentes, symétriques par rapport au centre de la liaison. Mais selon les règles de la glace formulées par Pauling, il est admis habituellement qu'il y a toujours deux protons près de chaque oxygène, et seulement deux. Une molécule d'eau ne peut donc prendre, sur chaque site que six configurations, d'égale énergie. Ces six configurations sont représentées symboliquement sur la figure 2 en associant les flèches deux à deux.

Z_N , le nombre total de configurations possibles de N molécules d'eau du cristal compte tenu des hypothèses de Pauling, s'écrit selon la formulation de Nagle [7] :

$$Z_N = \sum_{S_1} \sum_{S_N} \prod_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2} \left[1 - C_{ij}(S_i) C_{ji}(S_j) \right] \quad (9)$$

Les sommations portent sur les six états possibles de la molécule d'eau en un site, le produit est limité au $2N$ paires $\langle ij \rangle$ de sites proches voisins, et :

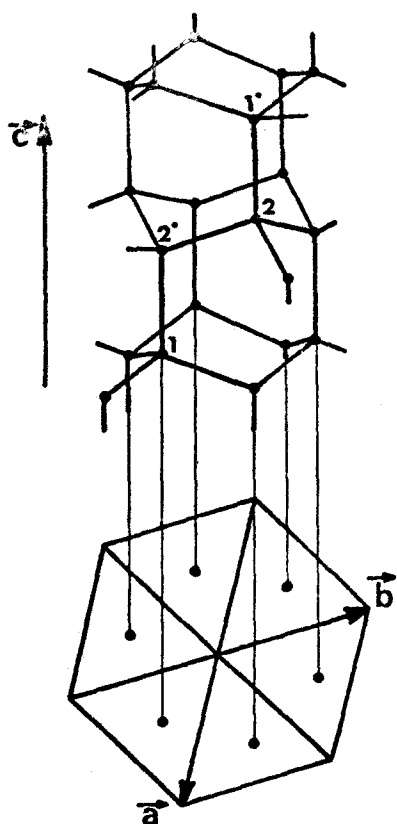


Figure V-1 : Structure de la glace hexagonale (I_h). Les quatre types de sites où sont situés les atomes d'oxygène.

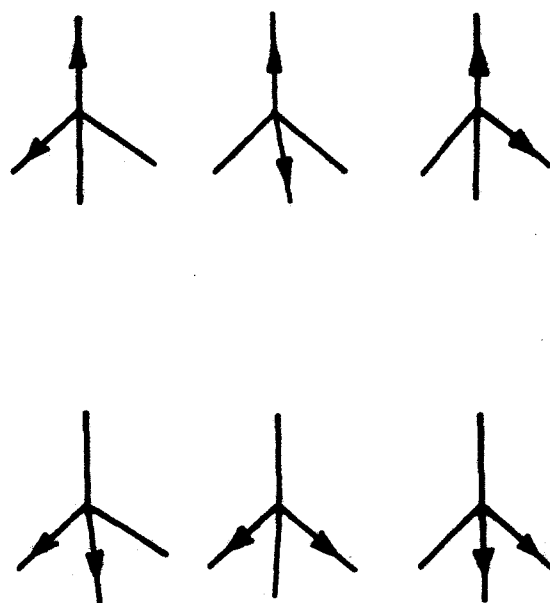


Figure V-2 : Les six configurations moléculaires possibles en un site, selon les règles de Pauling. La présence d'une flèche sur un côté issu du site indique la présence d'un atome d'hydrogène près de ce site.

$$\begin{aligned}
 C_{ij}(s_i) &= +1 && \text{si } s_i \text{ est l'un des trois états qui amène} \\
 & && \text{le proton de } \langle ij \rangle, \text{ près de l'oxygène } i \\
 &= -1 && \text{si } s_i \text{ est l'un des trois autres états}
 \end{aligned}$$

(10)

Toutes les configurations qui amèneraient deux protons ou aucun proton sur la liaison $\langle ij \rangle$ sont donc automatiquement éliminées par cette façon d'écrire z_N . En développant le produit sur $\langle ij \rangle$, on a :

$$z_N = \left(\frac{3}{2} \right)^N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \left(\frac{1}{6} \right)^N \left[1 - \sum_{\text{côtés}} C_{ij} C_{ji} + \sum \sum C_{ij} C_{ji} C_{kl} C_{lk} + \dots \right]$$

(11)

chaque terme peut être associé à un graphe tracé sur le réseau.

Les sommations de (11) peuvent être effectuées sur chaque sommet indépendamment et la définition (10) des coefficients $C_{ij}(s_i)$ montre que la relation :

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) = 0 \quad (12)$$

est toujours satisfaisante quelle que soit $\langle ij \rangle$; de sorte que seuls les graphes fermés que l'on peut tracer sur le réseau interviennent dans (11); les autres ont un poids nul.

Les identités suivantes :

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) C_{i\ell}(s_i) = -2$$

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) C_{im}(s_i) C_{i\ell}(s_i) = 0 \quad (13)$$

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) C_{im}(s_i) C_{i\ell}(s_i) C_{im}(s_i) = 6$$

montrent que tous les sommets qui ont un ou trois côtés adjacents ne contribuent pas à z_N et impliquent que seuls les graphes fermés ayant un nombre pair de côtés adjacents à chaque sommet doivent être calculés.

On peut donc réécrire (11) :

$$z_N = \left(\frac{3}{2}\right)^N \left[1 + \sum_e \sum_{G_e} N_{G_e} W_{G_e}\right] \quad (14)$$

où N_{G_e} est le nombre de graphes *fermés* ayant e côtés de même poids W_{G_e}

$$W_{G_e} = \left(-\frac{1}{6}\right)^e \prod_{\substack{i \\ \text{dans } G}} \sum_{S_i=1}^6 \prod_j C_{ij}(s_i) \quad (15)$$

où j porte sur tous les proches voisins de (i) dans le graphe. Nagle a montré, que dans tous les cas, W_{G_e} est indépendant du nombre P_4 de sommets ayant 4 sommets adjacents dans le graphe G_e .

$W_{G_e} = \left(\frac{1}{3}\right)^{P_2}$ où P_2 est le nombre de sommets de G_e ayant deux côtés adjacents.

Les premiers graphes fermés qui peuvent intervenir sont les "hexagones" au nombre de 2^N . Si on limite le développement en séries à ce terme, la valeur obtenue pour l'entropie résiduelle de la glace est :

$$S = k \text{Log } z_N = nk \text{Log} \left[\frac{3}{2} \left(1 + \frac{2}{36} \right) \right] = 0.8145 \text{ cal/deg. mole} \quad (16)$$

l'estimation de Pauling était $S = nk \text{Log} \frac{3}{2} = 0.805 \text{ cal/deg. mole}$. L'expression (16) montre que par la méthode utilisée on obtient immédiatement le terme prédominant correspondant à l'approximation de Pauling. Nagle a étendu la série jusqu'à $P_2 = 14$.

2-b Développement en séries directes de la diffusion élastique

α) Expression générale de $\chi_1(\vec{Q})$

Le terme de corrélation de la formule (8) montre que, pour un cristal ayant plusieurs molécules par maille, la sommation sur tout le cristal doit être effectuée à partir de chacune des molécules d'une maille origine.

Dans le cas particulier de la glace hexagonale (I_h), il y a quatre molécules par maille. On peut remarquer que les configurations en chacun des quatre sites (1, 1*, 2, 2* fig. 1) ne peuvent être déduites l'une de l'autre par de simples translations du réseau de Bravais :

- les six configurations moléculaires de type 1 peuvent se déduire deux à deux des six configurations de type 1* par inversion et il en est de même des configurations 2 et 2*.
- Les configurations molécules de type (1) et (2) peuvent être déduites l'une de l'autre par une rotation de Π autour d'une direction parallèle à l'axe \vec{C} (fig. 1).

Puisque les atomes d'oxygène ne sont pas touchés par le désordre protonique, ils n'interviennent ni dans le terme d'écart quadratique, ni dans le terme de corrélation.

Donc, pour une configuration moléculaire déterminée s_i , le facteur de structure moléculaire $F(s_i)$ est exprimé uniquement comme une somme sur les deux protons correspondants. Soit \vec{r}_{ij} le vecteur joignant l'oxygène (i) au proton proche de (i) situé sur $\langle ij \rangle$. Définissons f_{ij} comme étant le facteur de structure moléculaire relatif à ce proton :

$$f_{ij} = b_D \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij})$$

Pour une configuration moléculaire donnée s_i , $F(s_i)$ est la somme de deux de ces facteurs.

Par souci de clarté nous allons développer le calcul du *terme de corrélation* $\chi_1(\vec{Q})$ à partir d'une des quatre molécules : (1) située sur le site n°1. Nous montrerons sur le calcul de ce terme comment l'on peut écrire l'intensité diffusée sous forme d'un *développement en série*.

En prenant en compte la définition de la fonction de corrélation $C(s_i, s_k)$ (5), on peut écrire :

$$\chi_1(\vec{Q}) = -\langle F_1 \rangle \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N \langle F_k^* \rangle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) + \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N \sum_{s_1} \sum_{s_k} F(s_1) F^*(s_k) P(s_1, s_k) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \quad (17)$$

ou encore :

$$\chi_1(\vec{Q}) = -\langle F_1 \rangle \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N \langle F_k^* \rangle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) + \sum_{s_1} \sum_{s_N} P(s_1 \dots s_N) \left[\sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N F(s_1) F^*(s_k) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \right] \quad (18)$$

où $P(s_1 \dots s_N)$ est la probabilité normalisée de la réalisation d'une configuration de l'ensemble du cristal :

$$P(s_1, \dots, s_N) = \frac{(3/2)^N}{Z_N} \prod_{\langle ij \rangle}^{2N} \left(\frac{1}{6} \right)^{1/2} \left[1 - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \right] \quad (19)$$

de sorte que $\chi_1(\vec{Q})$ peut être développé en série de graphes, comme l'est la fonction de partition :

$$\begin{aligned} \chi_1(\vec{Q}) = & -\langle F_1 \rangle \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N \langle F_k^* \rangle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \\ & + \frac{(3/2)^N}{Z_N} \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \left(\frac{1}{6} \right)^N \left\{ \left[\sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N F(s_1) F^*(s_k) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \right] \right. \\ & - \sum_{\langle ij \rangle}^{2N} C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \left[\sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N F(s_1) F^*(s_k) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \right] \quad (20) \\ & + \sum_{\langle ij \rangle}^{2N} \sum_{\langle pm \rangle}^{2N} C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) C_{pm}(s_p) C_{mp}(s_m) \left[\sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N F(s_1) F^*(s_k) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \right] \\ & \left. + \dots \right\} \end{aligned}$$

En plus des identités (12) et (13) les identités suivantes peuvent être facilement établies ; si (j), (l), (m) et (n) sont les quatres sites proches voisins d'un oxygène (i) nous avons :

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) F(s_r) = (4f_{ij} - 2\langle F_i \rangle) \delta_{ir} = A_{ij} \delta_{ir} \quad (21-a)$$

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) C_{il}(s_i) F(s_r) = -2\langle F_i \rangle \delta_{ir} - 2(1 - \delta_{ir})F(s_r) \quad (21-b)$$

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) C_{il}(s_i) C_{im}(s_i) F(s_r) = (4f_{in} - 2\langle F_i \rangle) \delta_{ir} = A_{im} \delta_{ir} \quad (21-c)$$

$$\sum_{S_i} C_{ij}(s_i) C_{il}(s_i) C_{im}(s_i) C_{in}(s_i) F(s_r) = 6\langle F_i \rangle \delta_{ir} + 6(1 - \delta_{ir})F(s_r) \quad (21-d)$$

Les quatre facteurs A_{ij} vérifient l'identité suivante :

$$A_{ij} + A_{il} + A_{im} + A_{in} = 0 \quad (21-e)$$

Il faut remarquer que les quatre facteurs f_{ij} , donc les six facteurs $F(s_i)$ et par conséquent les quatre termes A_{ij} dépendent uniquement du type du site (i) : il y a quatre ensembles de ces termes correspondant aux sites 1, 1*, 2, 2*. Ceux relatifs à 1* et 2* sont respectivement conjugués de ceux relatifs à 1 et 2.

Les identités (21) montrent, qu'en plus des graphes fermés qui contribuent seuls à z_N , deux types de graphes doivent être pris en compte ici. Ce sont - les figures fermées, soit sur le site origine (1), soit sur un site arbitraire (i) : leur poids est différent de celui des graphes fermés intervenant dans le calcul de la fonction de partition en raison des identités (21) applicable au site (1) ou (k) ;

- et les graphes joignant le site (1) au site (k).

La présence du symbole de Kronecker dans les identités (21) exclut tout autre type de graphe. Les sites (1) et (k) seuls peuvent être reliés à un nombre quelconque de sommets (1, 2, 3 ou 4) ; tous les autres sommets dans le graphe ne peuvent être rattachés qu'à un nombre pair de sommets (2 ou 4) comme dans le calcul de z_N (graphes connectés).

Evaluons, par exemple, le poids d'un graphe g_I dans lequel deux sommets (1) et (k) ont un côté incident. Si g_I a P_2 sommets intermédiaires avec deux côtés incidents et P_4 avec quatre côtés incidents, il a $P = 2P_4 + P_2 + 1$ côtés. Si P_0 indique le nombre de sommets du réseau qui n'ont pas de côtés incidents, le nombre total de sites du réseau est $N = P_0 + P_2 + P_4 + 2$.

Le poids $W_p(g_I)$ est obtenu en effectuant les N sommations sur tous les états s_i , en utilisant les identités (12), (13) et (21-a), c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}
 W_p(g_I) &= \sum_{s_1} \dots \sum_{s_i} C_{1j}(s_1) C_{j1}(s_j) C_{j\ell}(s_j) C_{\ell j}(s_\ell) \dots C_{\nu k}(s_\nu) C_{k\nu}(s_k) \\
 &\quad \times \left\{ F(s_1) F^*(s_k) \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_{1k}) \right\} \\
 W_p(g_I) &= \left(\frac{1}{6} \right)^N 6^{P_0} (-1)^{P_2+2P_4+1} (-2)^{P_2} (6)^{P_4} A_{1j} A_{k\nu}^* \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_{1k}) \\
 &= -\frac{1}{6^2} \left(\frac{1}{3} \right)^{P_2} A_{1j} A_{k\nu}^* \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_{1k}) \quad (22)
 \end{aligned}$$

Le poids du graphe dépend donc :

- du nombre (P_2) de sommets intermédiaires à deux côtés,
- de la direction des côtés issus des sites (1) et (k),
- et également du type du site (k).

De la même façon, les poids des graphes g_{II} et g_{III} décrits sur la figure 3 peuvent être calculés en utilisant respectivement les identités (21-c) et (21-b) pour le site (1).

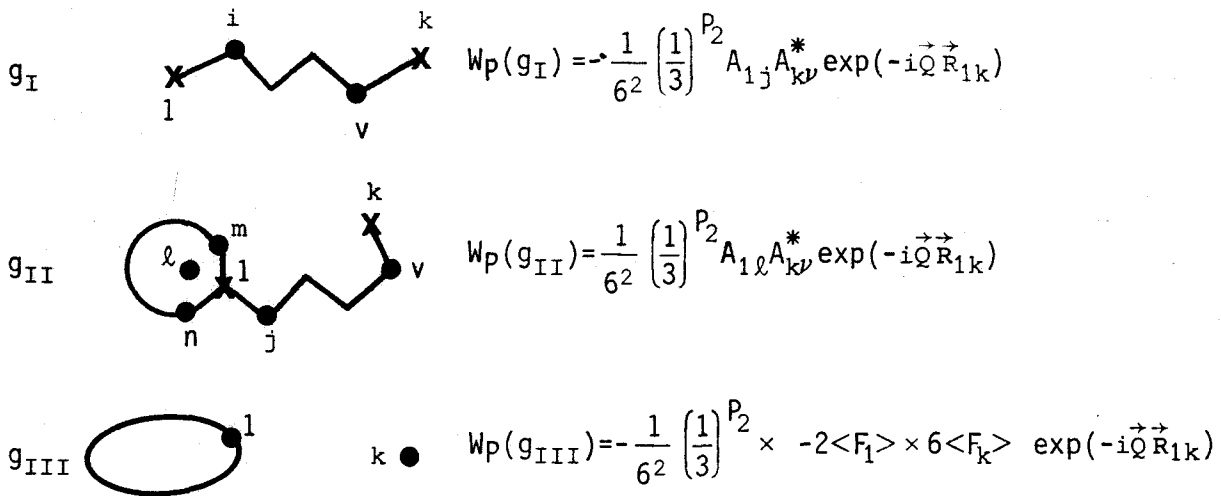


Figure V-3 : Trois types de graphes à P côtés se rattachant à (1) et (k) et les poids correspondants. (j), (l), (m) et (n) sont les 4 premiers voisins du site 1.

β) Evaluation des différents termes du développement en série

L'expression (20) montre que les poids des graphes, tels que ceux donnés sur la figure 3 doivent être multipliés par $(3/2)^N/z_N$. Un des objets de ce paragraphe est de redistribuer certains termes de la série de façon à ce que, au prix de quelques corrections, la contribution de n'importe quel graphe, relié à (1) ou (et) à (k) puisse toujours être mis en facteur de $z_N/(3/2)^N$. Cette redistribution conduit donc à un résultat indépendant de z_N , donc indépendant de tous les graphes fermés qui contribuent au développement de z_N .

Si l'on groupe les termes du développement en série, *selon le nombre de côtés* dans le graphe, considérons les premiers termes qui interviennent de façon à illustrer la méthode utilisée pour calculer le poids des graphes et pour mettre en évidence les redistributions possibles.

Puisque les premières figures fermées pour le réseau de la glace hexagonale sont des "polygones" à six côtés, examinons, tout d'abord, les graphes ayant un nombre de côtés inférieur à six (c'est-à-dire de type g_1).

- Contribution de tous les graphes à zéro côté :

$$\frac{(3/2)^N}{z_N} \langle F_1 \rangle \sum_{R_{1k} \neq 0}^N \langle F_k^* \rangle \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \quad (23)$$

- Contribution des *graphes* à P côtés ($P < 6$)

Les seuls termes qui ne s'annulent pas, sont, à cause de (21-a), (12) et (13) des termes du type g_I . La contribution de l'un d'eux est donc :

$$\frac{(3/2)^N}{z_N} W_P(g_I) \quad (24)$$

- Contribution de tous les *graphes* à six côtés

(a) les *graphes* g_I de contribution : $\frac{(3/2)^N}{z_N} W_6(g_I)$

(b) pour n'importe quel site k il y a :

- les hexagones qui ne passent ni par (1) ni par (k) : leur *poids*

est $\left(\frac{1}{3}\right)^6$, leur *nombre* est le nombre total d'hexagones,

c'est-à-dire $2N$, moins le nombre de ceux qui pourraient passer par (1) ou (et) (k);

- les hexagones qui passent réellement par (1) ou (et) (k) ; l'identité (21-b) montre que leur contribution est égale et opposée à la contribution de ceux exclus précédemment.

Donc, la contribution totale des figures fermées est :

$$\frac{(3/2)^N}{z_N} \frac{2N}{3^6} \langle F_1 \rangle \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N \langle F_k^* \rangle \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_{1k}) \quad (25)$$

Si l'on ajoute cette expression à celle de (23), on peut voir que le début du développement en séries de $z_N = (3/2)^N [1 + \frac{2N}{3^6} + \dots]$ apparaît au numérateur. Les termes suivants du développement de z_N apparaîtront dans les poids des figures fermées des ordres $P=8, 10, 12, 14$ et finalement la somme infinie des termes tels que (25) compense exactement le premier terme de $\chi_1(\vec{Q})$, (équation 20).

Les *graphes* fermés n'interviennent donc pas explicitement.

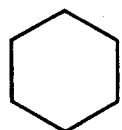
■ Contribution des graphes à sept côtés

Il n'y a pas de figures fermées à sept côtés, les seuls graphes à prendre en compte sont :

(a) les graphes g_I , leur contribution est :

$$\left[\frac{(3/2)^N}{z_N} \right] W_7(g_I) \quad (26)$$

(b) les graphes tels que :



où (1) et (k) sont proches voisins et où l'hexagone ne recouvre pas le côté (1, k) .

Pour un site (k) donné, le poids total peut être écrit comme le produit du poids $W_1(g_I)$ du graphe à un côté et de la somme des poids des cycles à six côtés qui ne recouvrent pas le premier ; leur nombre est $2N$ moins le nombre d'hexagones qui pourraient passer par (1) ou (et) (k) ; la contribution est donc :

$$\frac{(3/2)^N}{z_N} W_1(g_I) \frac{2N}{36} - \frac{(3/2)^N}{z_N} W_1(g_I) \frac{18}{36} \quad (27)$$

(c) les graphes de type g_{II} avec $P=7$ (fig. 3) ; pour un site (k) donné, en utilisant l'identité (21-e), la contribution totale des douze graphes possibles g_{II} peut être écrite en fonction de $W_1(g_I)$:

$$\frac{(3/2)}{z_N} W_1(g_I) \times \frac{12}{36} \quad (28)$$

Si nous groupons le premier terme de (27) avec la contribution du graphe correspondant à un côté (1-k) (équation (24) avec $P=1$) , le début du développement en série de $z_N/(3/2)^N$ intervient une nouvelle fois au numérateur, les termes suivants du développement interviendront pour les autres valeurs de $P (>7)$. Finalement la somme infinie des termes, tels que le premier de (27), est égale à :

$$W_1(g_I) = - \frac{1}{62} A_{1k} A_{k1}^* \exp(-i\vec{Q}\vec{R}_{1k})$$

Cette valeur représente définitivement la contribution du graphe à un côté (1-k) dans le *premier ordre* du développement en séries de l'intensité diffusée.

Il est évident que, par un processus identique au précédent, la contribution d'un graphe à P côtés intervenant dans $\chi_1(\vec{Q})$ peut toujours être écrite indépendamment de $(3/2)^N/z_N$. Ceci implique, chaque fois, une surestimation du nombre de figures fermées intervenant effectivement et, il est nécessaire de déduire toutes celles qui recouvrent le graphe à P côtés. Cette "correction" peut elle-même être rendue indépendante de $(3/2)^N/z_N$ par d'autres "corrections".

Nous donnons maintenant l'expression du *développement en série* de $\chi_1(\vec{Q})$ jusqu'à l'ordre 8.

On peut écrire $\chi_1(\vec{Q})$ sous la forme condensée suivante :

$$\chi_1(\vec{Q}) = - \frac{1}{12} \sum_P \left(\frac{1}{3} \right)^P x_P(\vec{Q}) \quad (29)$$

où pour P = 1 à 6 :

$$x_P(\vec{Q}) = \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^{(P)} A_{1j} A_{k\nu}^* \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \quad (30)$$

pour P = 7

$$x_7(\vec{Q}) = \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^{(7)} A_{1j} A_{k\nu}^* \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) - 6x_1(\vec{Q}) \quad (31)$$

pour P = 8

$$x_8(\vec{Q}) = \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^{(8)} A_{1j} A_{k\nu}^* \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) - 12x_2(\vec{Q}) \quad (32)$$

Pour un ordre (P) donné, la sommation doit être faite sur tous les graphes à P côtés capables de joindre sur le réseau le site (1) à n'importe quel site (k) sans retour du graphe sur lui-même et sans bouclage à l'origine.

Les deux sommets (1) et (k) ont uniquement un côté incident ; par conséquent la sommation est équivalente à compter tous les graphes possibles g_1 issus du site (1).

Puisqu'il est toujours possible de trouver un vecteur $\overrightarrow{R_{1*k}}$ tel que $\overrightarrow{R_{1k}} = -\overrightarrow{R_{1*k}}$ il est évident que :

$$x_{1*}(\vec{Q}) = x_1^*(\vec{Q})$$

De la même façon :

$$x_{2*}(\vec{Q}) = x_2^*(\vec{Q})$$

Le terme de corrélation intervenant dans l'expression de la diffusion est donc :

$$x(\vec{Q}) = 2 \operatorname{Re} \left[x_1(\vec{Q}) + x_2(\vec{Q}) \right] \quad (33)$$

Pour un vecteur \vec{Q} donné, les évaluations de $x_1(\vec{Q})$ et $x_2(\vec{Q})$ sont faites de la même façon à l'aide d'un ordinateur ; la seule différence provient de la nature du site de départ.

Pour un ordre P donné, le programme est écrit de façon à rechercher tous les chemins possibles partant de l'origine, qui ne reviennent pas en arrière et ne bouclent pas à l'origine puis de calculer les poids correspondants, c'est-à-dire les $x_p(\vec{Q})$.

γ) Résultats et discussions

Nous allons comparer nos résultats théoriques aux expériences de J. Schneider [8] et J. Axe [9].

γ-1) Résultats théoriques

Les figures 4-a et 5-a donnent la diffusion diffuse, calculée dans les plans (HOL)* et (HK0)* du réseau réciproque. Lors de l'exploitation numérique, les vibrations thermiques ont été prises en compte en introduisant les facteurs de Debye-Waller dans les facteurs de structure

moléculaire. Les figures qui sont tracées correspondent aux facteurs de Debye-Waller donnés par Peterson et Levy à 123 K [11].

En chaque point \vec{Q} , la diffusion est le résultat de la somme du terme d'écart quadratique qui correspondrait au désordre seul, sans corrélation, des molécules prenant les six configurations permises et du terme de corrélation $\chi(\vec{Q})$.

Les figures 6-a, 7-a et 8-a montrent les huit premiers ordres R_p ($P=1$ à 8) du développement en séries de $\chi(\vec{Q})$ et ceci pour des extrémités de vecteur \vec{Q} parcourant les directions $H-K=1$ et $H-K=0$ du plan $(HK0)^*$ et l'axe $[00L]^*$. On peut constater que, pour la plupart des points \vec{Q} , les séries convergent rapidement, mais que l'évolution des différents ordres n'est pas la même d'un point \vec{Q} à un autre.

Alors que dans le voisinage des noeuds de Bragg correspondant à des taches non-éteintes, particulièrement autour de 110, 220 et 004, les fluctuations des ordres successifs sont importantes, on peut noter que, sur le noeud lui-même, les contributions des termes des séries sont souvent positives et semblent converger, tout au moins jusqu'à l'ordre envisagé.

L'effet respectif des corrélations et du désordre moléculaire pur est montré sur les figures 6-b, 7-b et 8-b ; ceci permet de voir que l'aspect final de la diffusion est le résultat assez complexe de leur compétition :

- Si l'on considère le voisinage de 100, l'absence de diffusion calculée est due à l'annihilation du terme de désordre par le terme de corrélation $\chi(\vec{Q})$.
- Au voisinage de 200, alors que le terme d'écart quadratique couvre largement cette zone d'un plateau de valeurs élevées, le rétrécissement de la zone de maximums qui apparaît sur les figures 4-a et 5-a et l'apparent renforcement sur le point lui-même sont dus à un amas de valeurs négatives contribuant à $\chi(\vec{Q})$ dans le voisinage de 200 et à des valeurs positives sur le noeud. Cet effet de renforcement de l'intensité est caractéristique tout le long de la rangée $[20L]^*$.

γ-2) Comparaison avec l'expérience

Le plan $(HOL)^*$ a été étudié expérimentalement par J. Schneider [8], figure 4-b, jusque $H=3$, $L=5$. Bien que la contamination élastique



des pics de Bragg crée autour de ceux-ci une zone d'incertitude, la carte de diffusion calculée reflète assez bien son aspect général. En particulier Schneider a trouvé une bande de diffusion élevée tout le long de $[20L]^*$, dont la forme ressemble à celle montrée sur la figure 4-a. Il en est de même pour la zone d'intensité importante comprise entre 004 et 104.

Dans le plan $(HK0)^*$, la diffusion élastique a été mesurée par Axe et Hamilton [9], figure 5-b. Les figures expérimentales et théoriques sont très semblables à quelques détails près. Le trait principal est l'existence d'une zone de maximum triangulaire comprise entre les noeuds 200, 110 et 210.

On peut remarquer cependant que le point le plus élevé de ce triangle est expérimentalement plus proche de 110 que celui donné par la théorie. Ceci est peut être dû à l'existence de modes acoustiques de très basses fréquences dans le voisinage de ce noeud [12].

γ -3) Conclusions - Discussion

J. Villain et J. Schneider [4] ont donné les traits caractéristiques de la diffusion due aux règles de Pauling en calculant les fonctions de corrélations correspondantes dans une hypothèse de marche au hasard. Procédant par transformée de Fourier, ils ont pu effectuer une somme infinie et analyser les effets de corrélations à longue portée dans le cadre des approximations de la R.W.A. Ceci conduit à une singularité de la diffusion qui apparaît sous les taches de Bragg ; les lois de conservation impliquant que la diffusion s'annule le long des directions $[H00]^*$, $[OK0]^*$ et $[00L]^*$.

Si l'on raisonne en terme de développement en série, Villain et Schneider prennent en compte tous les termes de la série mais les termes sont erronés à partir de l'ordre 6, c'est-à-dire dès que des graphes peuvent être fermés sur le réseau.

Dans notre calcul les termes d'ordre 7 et 8 sont exacts, les ordres supérieurs ont été négligés mais pourraient être pris en compte sans grand mal.

Aux ordres 7 et 8, les termes $-6x_1(\vec{Q})$ et $-12x_2(\vec{Q})$ apparaissant dans les relations (31) et (32) expriment l'effet des graphes qui peuvent boucler sur le réseau. Leur évaluation permet de connaître la différence entre le

terme exact et celui qui correspondrait à la somme des graphes tracés sur un réseau de Bethe (réseau sans cycle). L'importance de ces termes correctifs dépend fortement de la valeur des premiers ordres du développement et on peut donc constater, par exemple, que sur les noeuds (002) et (004) cette correction est très importante (figures 9,10).

En dehors des taches de Bragg, c'est-à-dire là où une confrontation entre théorie et expérience est possible, nous voyons (figures 6-a, 7-a et 8-a) que le développement est assez convergent pour que l'on puisse se limiter au 8e ordre. Le développement en série jusqu'à cet ordre est suffisant pour fournir la figure de diffusion et il y a bon accord entre l'expérience, les calculs de V-S et les nôtres. La différence avec les résultats de V-S sous les noeuds serait donc due à des termes d'ordre supérieur de la série qui produiraient un comportement non analytique près de $\vec{Q}=0$. Ce problème est lié à l'existence de corrélations à longue portée de décroissance algébrique (r^{-S}).

Nous voyons que même dans ce cas de décroissance lente, la méthode de calcul que nous présentons est efficace pour représenter la diffusion. Elle est d'autre part simple à mettre en oeuvre pour une large variété de problèmes : ceux qui peuvent être traités par des graphes fermés.

Dans son principe, cette méthode est assez semblable au calcul du facteur de corrélation G , dans la mesure où l'on somme automatiquement les séries de toutes les fonctions de corrélations jusqu'à un certain ordre plutôt que de sommer les ordres d'une fonction de corrélation, puis de sommer celles-ci. Cette manière de procéder permet d'introduire des simplifications qui ne pourraient intervenir dans le calcul des fonctions individuelles.

Si la sommation infinie ne peut être approchée en pratique que par un prolongement des séries à l'aide d'approximants de Padé par exemple, cette méthode présente l'avantage de donner une *valeur exacte des ordres calculés*. Elle peut donc servir à tester des méthodes approchées qui introduisent des altérations graphiques dès les premiers ordres. De plus, cette méthode est utilisable, à elle seule, avec profit dans tous les cas de bonne convergence.

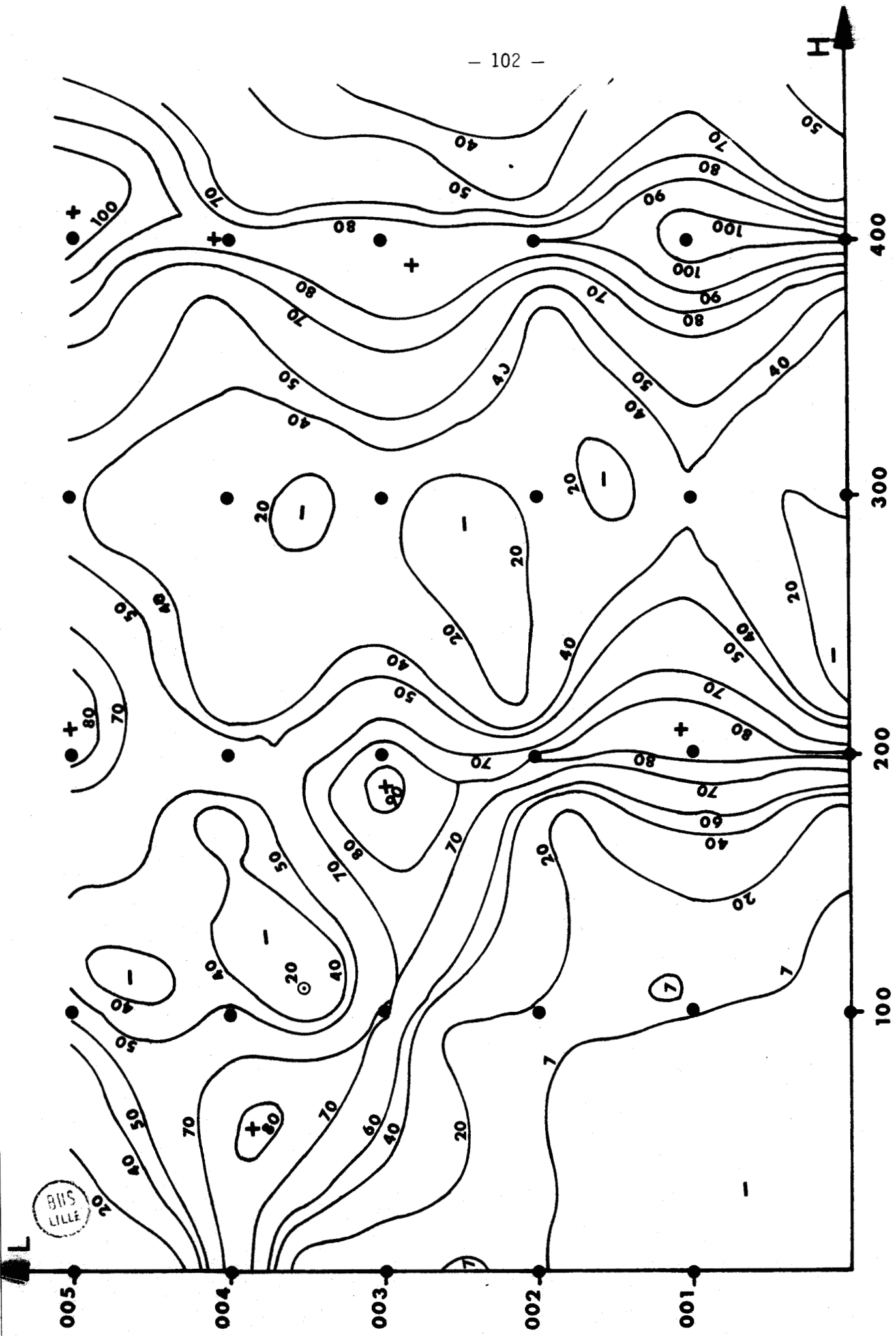


Figure V-4.a

Figure V-4.a : Carte d'isodiffusion de la glace hexagonale calculée (jusqu'au 8e ordre du développement de $\chi(Q)$) dans le plan (HOL)* - unités arbitraires - .

Figure V-4.b : Intensité neutronique élastique mesurée par J. Schneider [8] dans le plan (HOL)* de la glace hexagonale - unités arbitraires - .

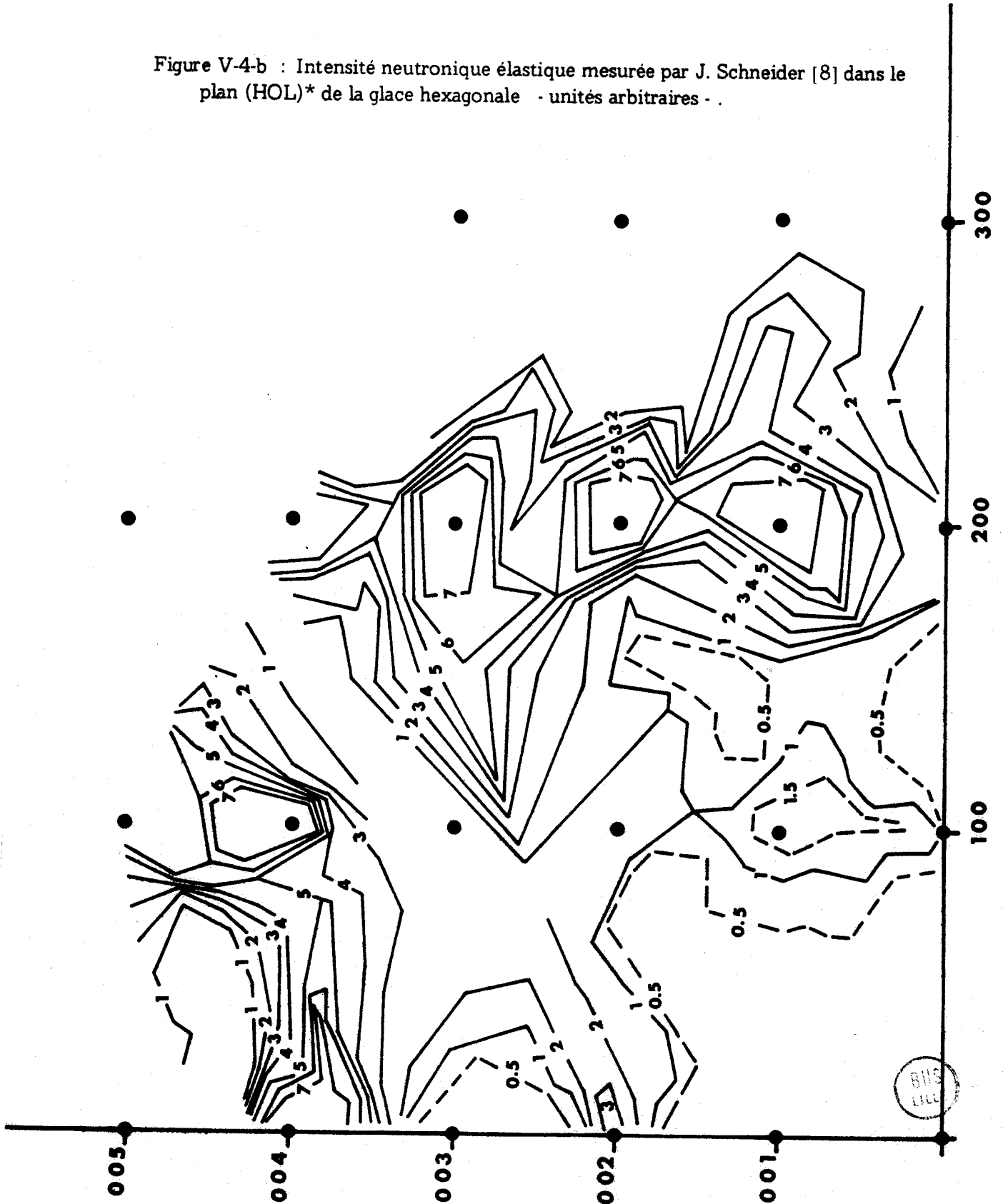


Figure V-4.b

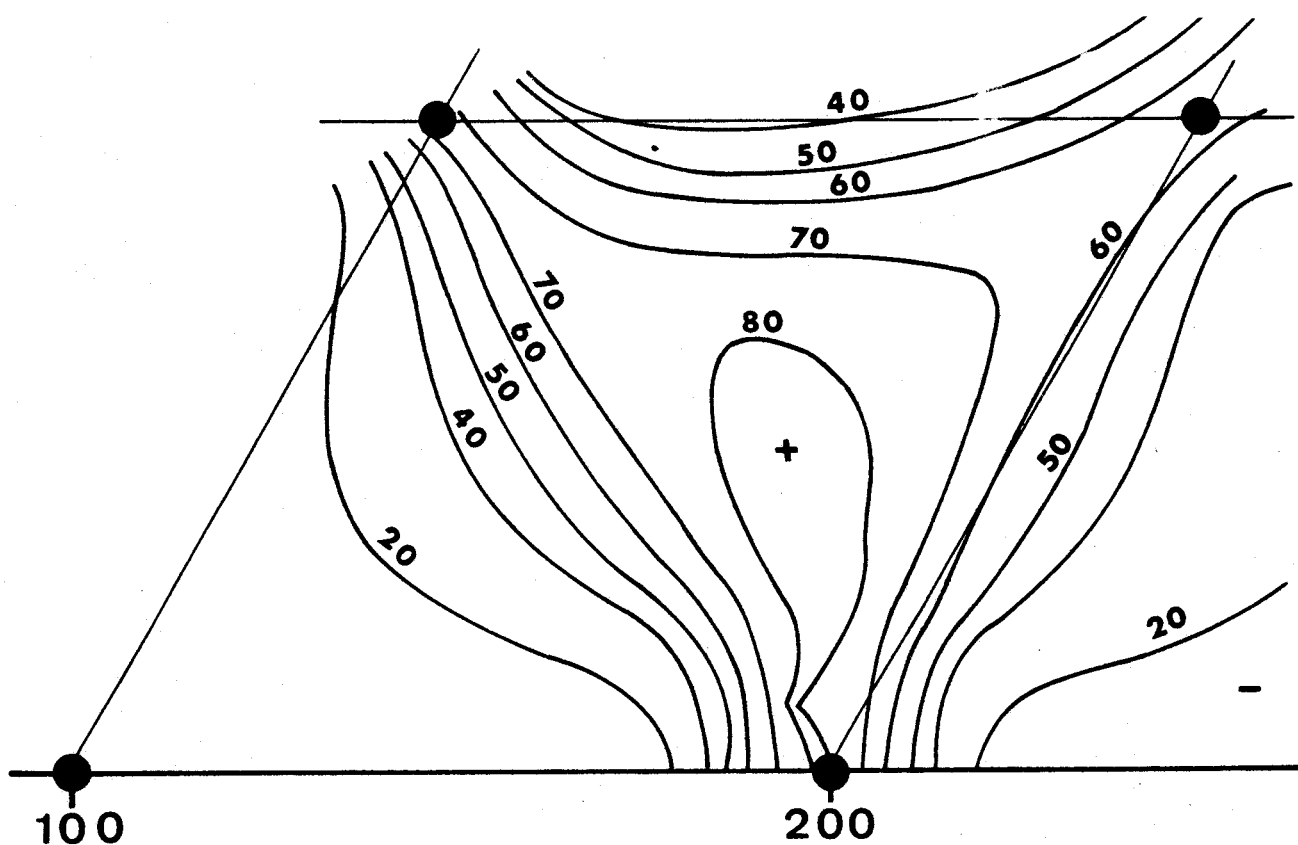


Figure V-5.a : Carte d'isodiffusion de la glace hexagonale calculée (jusqu'au 8e ordre du développement de $\chi(Q)$) dans le plan (HKO)* - unités arbitraires - .

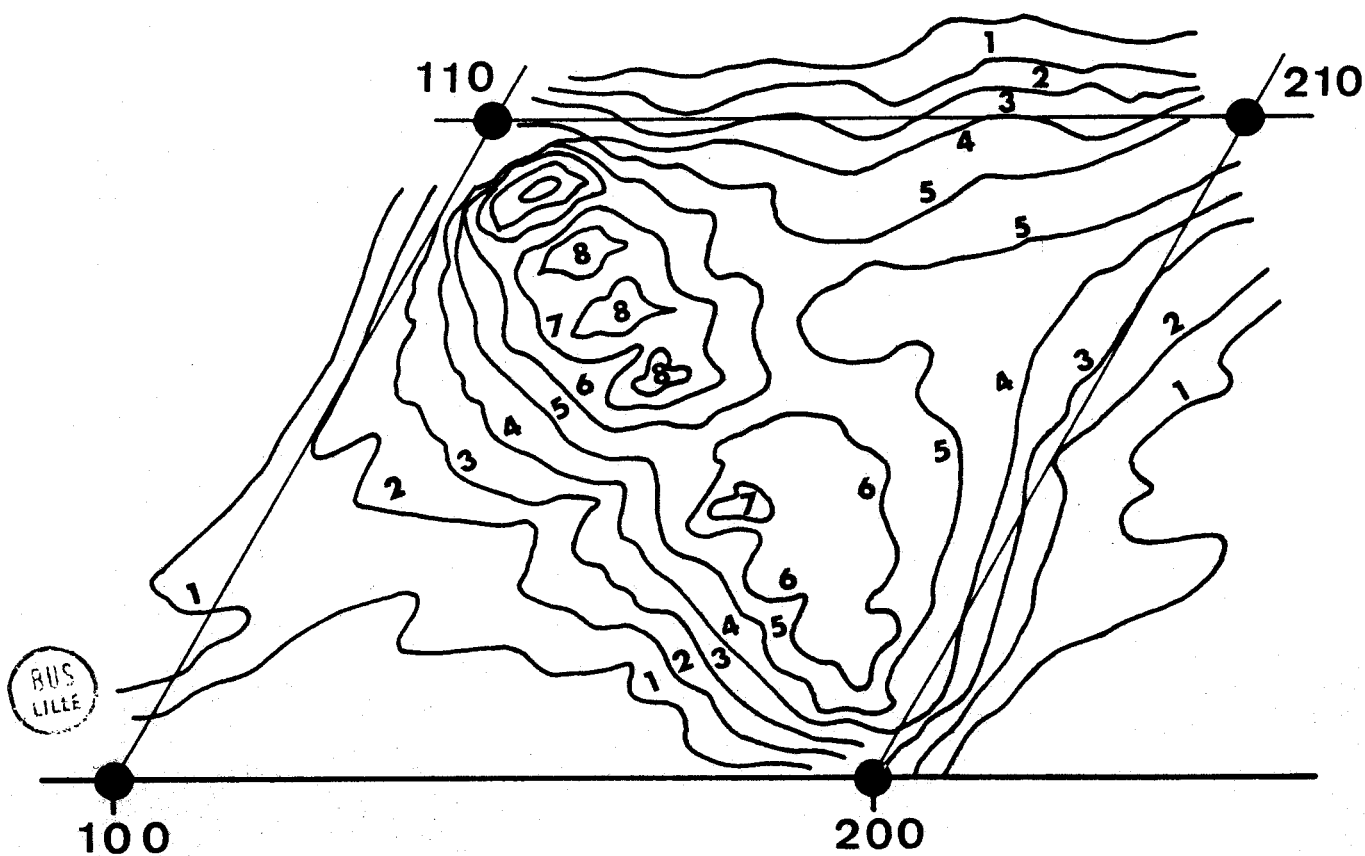


Figure V-5.b : Intensité neutronique élastique mesurée par J. Axe et H. Hamilton [9] dans le plan (HKO)* de la glace hexagonale - unités arbitraires - .

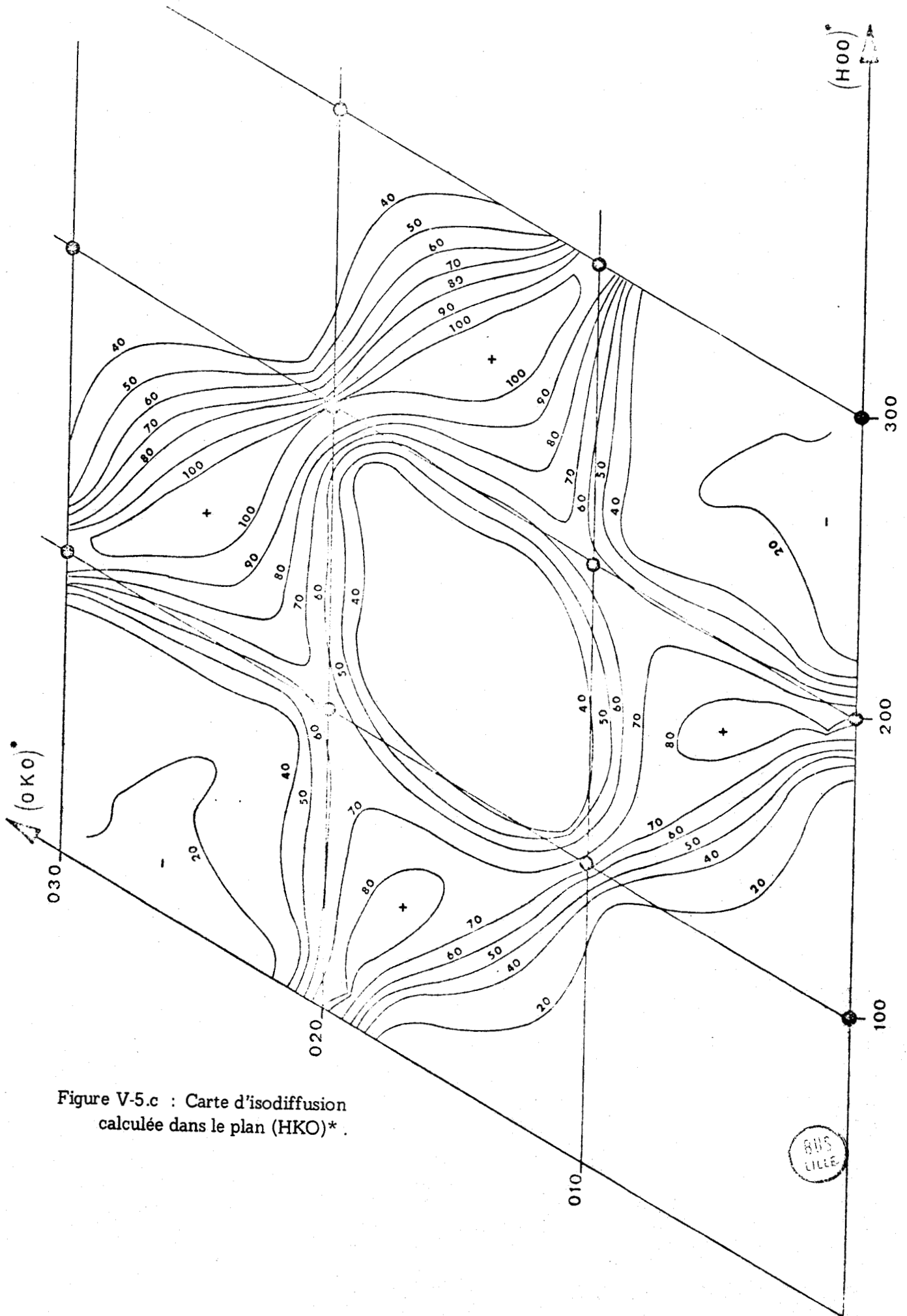


Figure V-5.c : Carte d'isodiffusion
calculée dans le plan $(HKO)^*$.

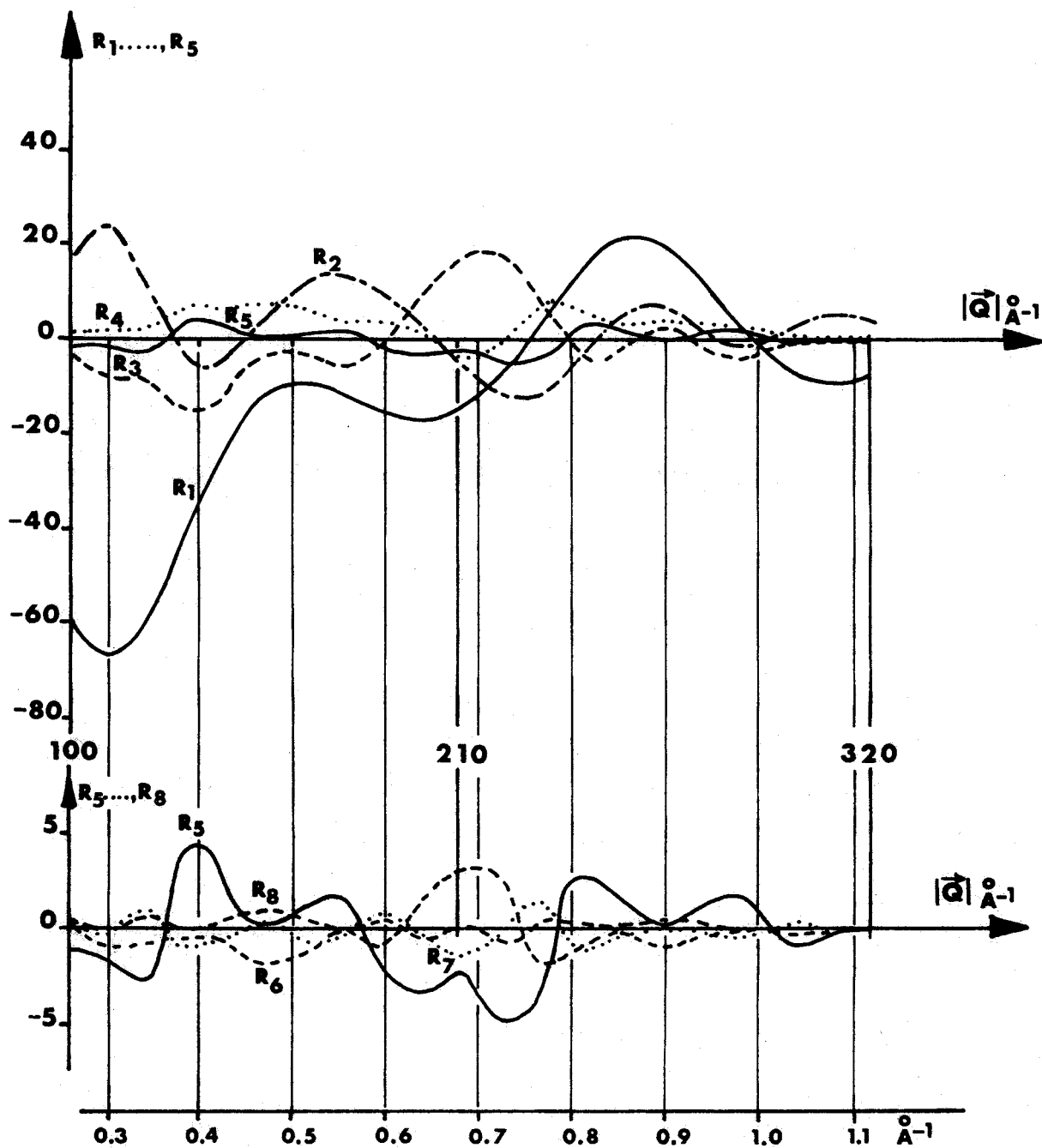


Figure V-6.a : Diffusion élastique de la glace calculée le long de l'axe $H - K = 1$ (unités arbitraires).
Les courbes représentent les huit premiers ordres du développement en série de $\chi(Q)$: $R_1 \dots R_8$.



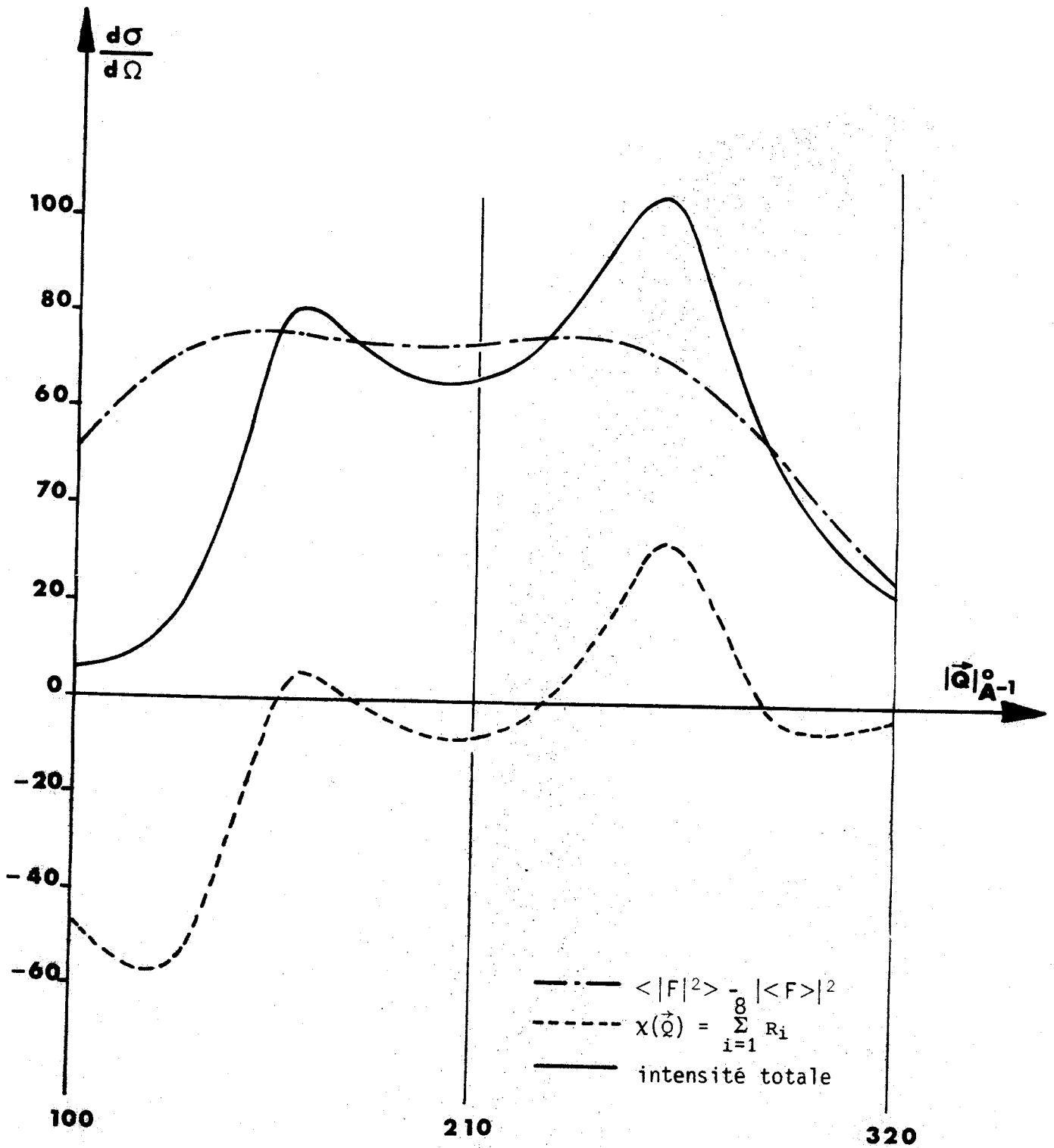


Figure V-6.b : Comparaison des différents termes contribuant à l'intensité calculée totale (axe H - K = 1).



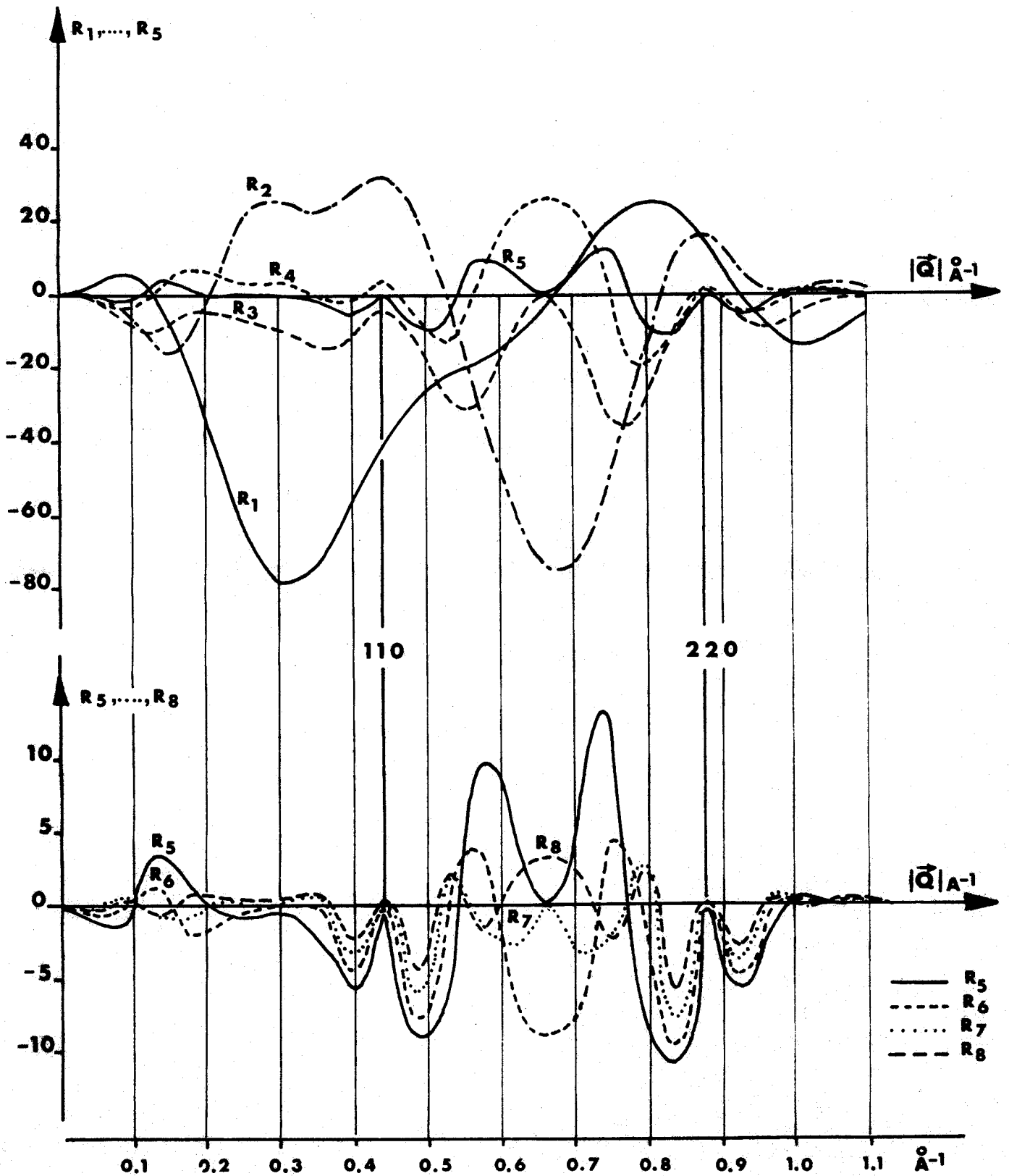


Figure V-7.a : Diffusion élastique de la glace calculée le long de l'axe $H - K = 0$ (unités arbitraires).
Les courbes représentent les huit premiers ordres du développement en série de $\chi(Q)$: $R_1 \dots R_8$.



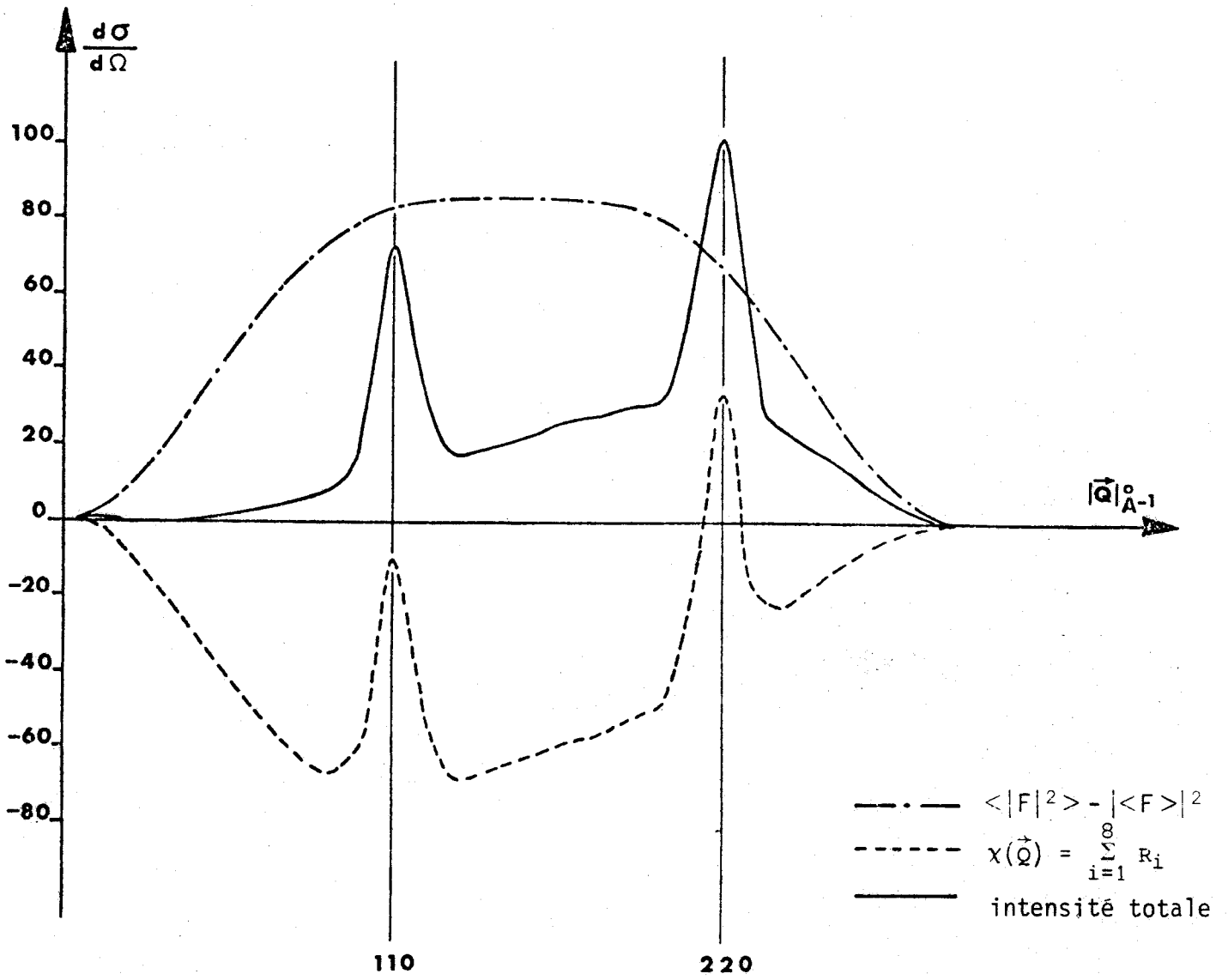


Figure V-7.b : Comparaison des différents termes contribuant à l'intensité calculée totale (axe H - K = 0).



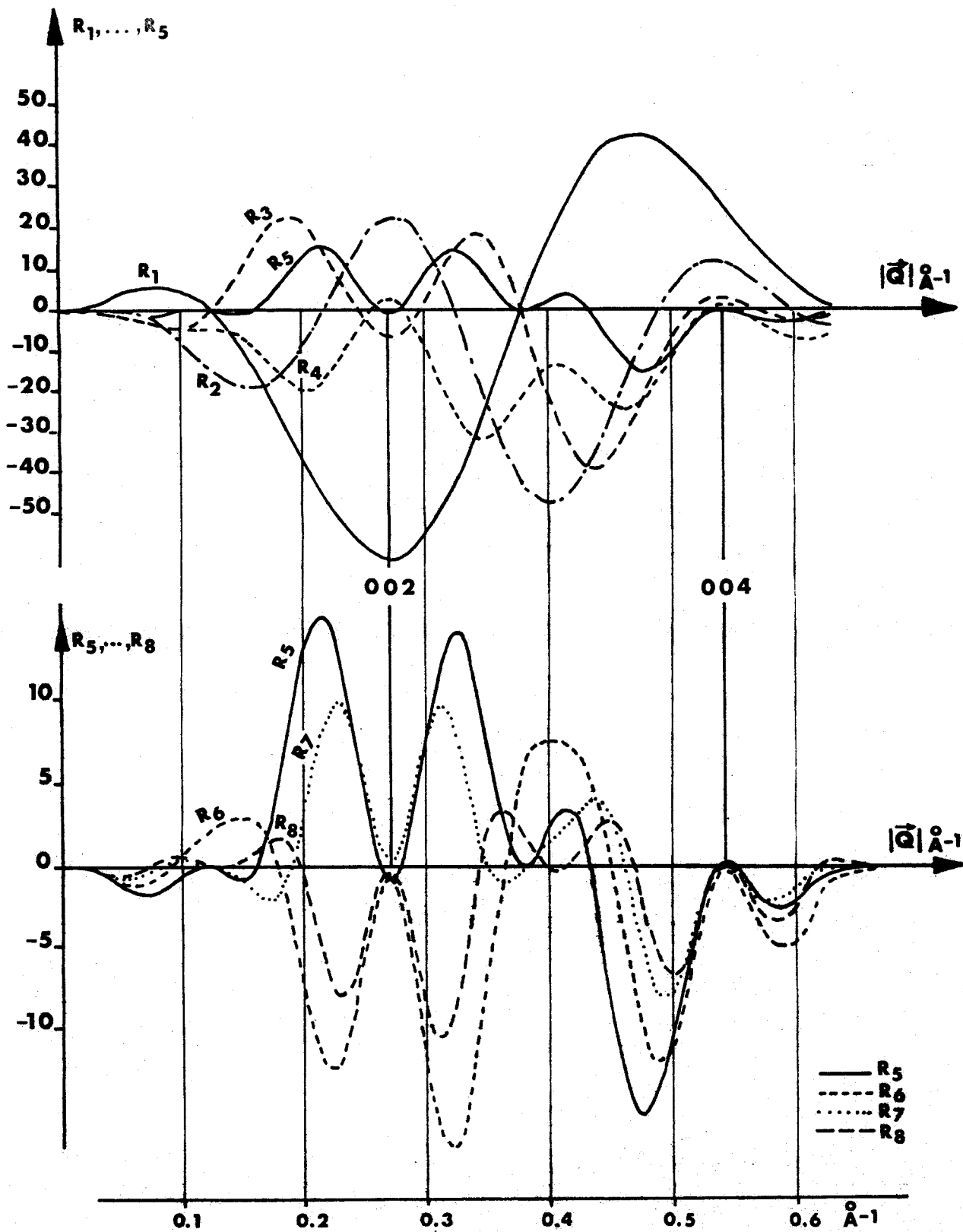


Figure V-8.a : Diffusion élastique de la glace calculée le long de l'axe $[00L]^*$ (unités arbitraires).

Les courbes représentent les huit premiers ordres du développement en série de $\chi(Q)$: $R_1 \dots R_8$.



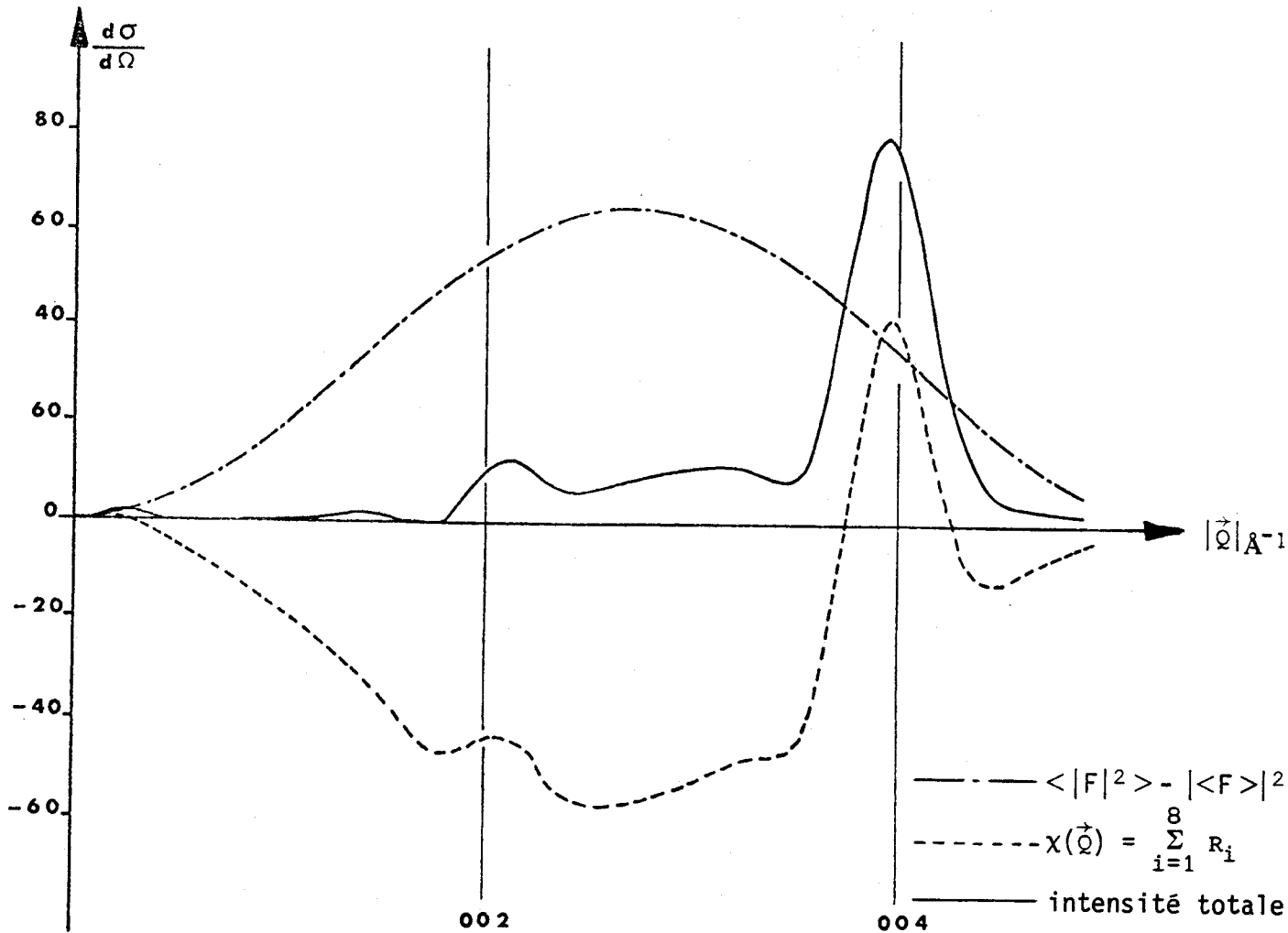


Figure V-8.b : Comparaison des différents termes contribuant à l'intensité calculée totale (axe $[00L]^*$).



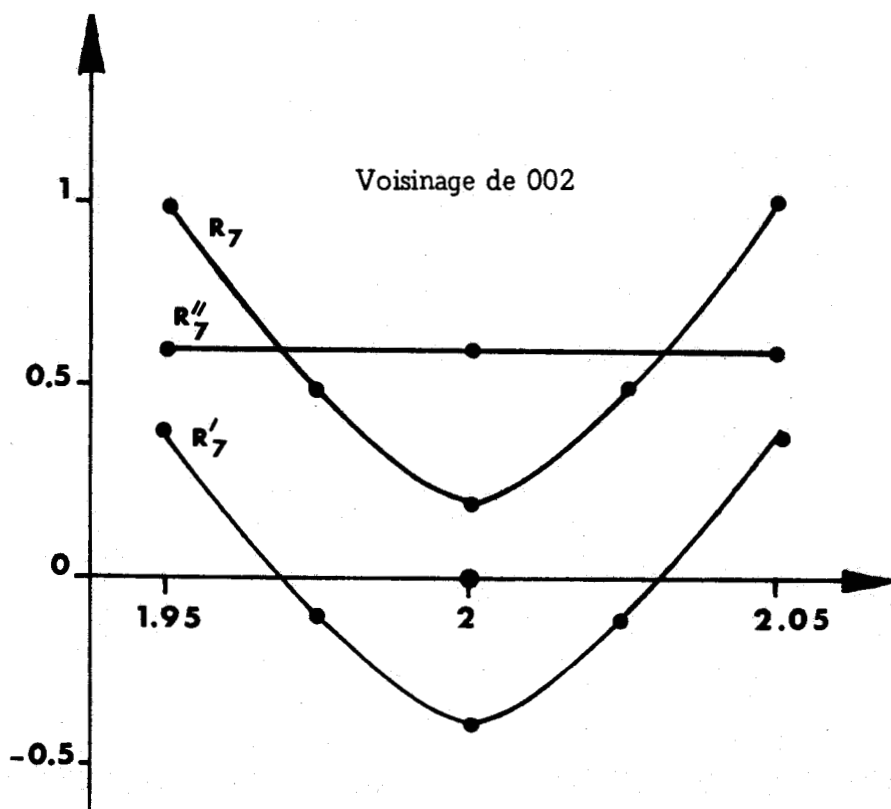


Figure V-9

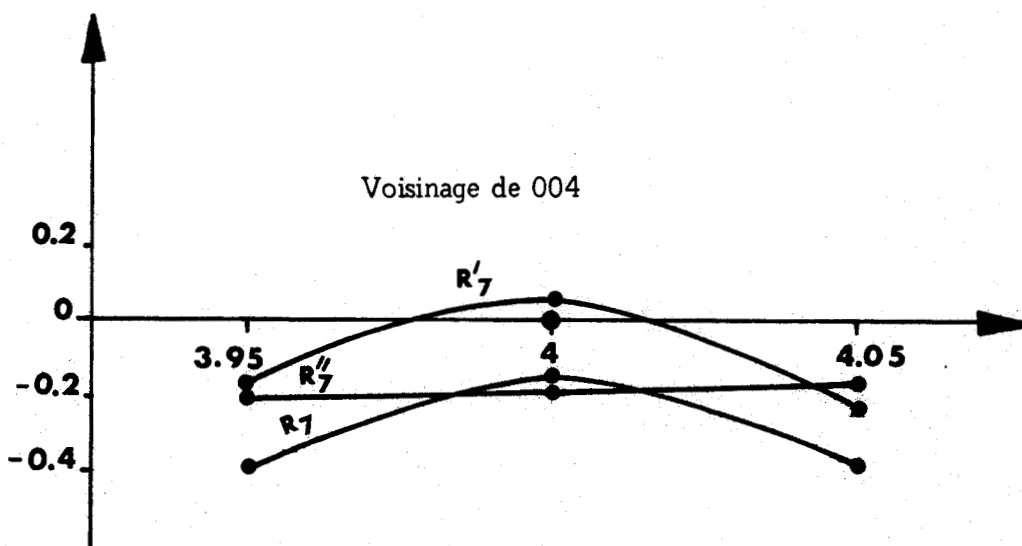


Figure V-10

Contributions des différents types de graphe à l'ordre 7 (R_7) du développement en série du terme de corrélation $\chi(\vec{0})$.

$$R_7 = R'_7 + R''_7$$

R'_7 = terme correspondant aux graphes de type g_1

$$R''_7 = -\frac{2}{35} R_1$$



Chapitre V

CALCUL DE LA DIFFUSION ELASTIQUE COHERENTE DES NEUTRONS PAR LA GLACE Ih A L'AIDE D'UN DEVELOPPEMENT EN SERIE DIRECTE

L'intensité totale du flux diffusé est liée à la présence de tous les défauts de structure qui rompent la parfaite périodicité du réseau cristallin. Sa modulation dépend de la forme du motif désordonné et traduit l'ordre local dû aux corrélations.

Dans le cas des cristaux moléculaires ordonnés, la diffusion est causée essentiellement par les vibrations et librations de la molécule. Dans le cas particulier des cristaux plastiques, la diffusion des rayons X est toujours beaucoup plus intense. Nous avons vu l'exemple du succinonitrile au chapitre II. Elle résulte du désordre orientationnel plus important des molécules, désordre qui provoque l'affaiblissement très important de la diffraction aux grands angles de Bragg.

Les premiers calculs de la diffusion par les cristaux moléculaires *ordonnés* ont été effectués par Annaka et Amoros sur le cas de l'antracène [1], en supposant que les molécules vibrent indépendamment l'une de l'autre, les librations n'étant pas prises en compte. Le pouvoir diffusant par molécule, en un point de l'espace réciproque de vecteur de diffusion \vec{Q} , est alors donné par la D.F.T (transformée de Fourier différence)

$$I(\vec{Q}) = |F^0|^2 - |F^T|^2 \quad (1)$$

où F^0 et F^T sont respectivement les facteurs de structure moléculaires à l'équilibre et affecté du terme de Debye-Waller de vibration à la température T . Ceci conduit à une répartition théorique de l'intensité diffusée en assez bon accord avec l'expérience, loin des taches de Bragg.

Des calculs plus complets ont été effectués notamment par Pawley [2], utilisant la théorie des ondes thermiques. L'introduction du couplage des molécules permet de rendre compte plus précisément de la diffusion notamment au voisinage des taches de Bragg. Loin de celles-ci les résultats sont assez semblables aux précédents, car la répartition de l'intensité y est déterminée avant tout par la forme de la molécule.

Dans le cas d'un cristal *plastique*, s'ajoute aux vibrations l'effet du désordre orientationnel; les corrélations intermoléculaires structurent cette diffusion, mais il n'est pas toujours possible d'obtenir des renseignements précis sur ces corrélations par l'analyse directe des clichés de rayons X; c'est le cas seulement pour des corrélations à portée assez

longue quand il apparaît des diffusions fortement localisées. Quand la diffusion est dispersée sur une large plage de l'espace réciproque, comme c'est le cas pour le succinonitrile, seul un calcul incluant toutes les composantes de la diffusion, peut donner lieu à une interprétation. Nous en présentons ici une évaluation semi-quantitative.

La formulation, que nous donnons dans le *paragraphe 1*, est fondée sur l'hypothèse que le modèle de Frenkel est applicable et que l'agitation thermique est indépendante du désordre orientationnel. Ceci permet d'évaluer la moyenne de l'intensité en deux temps, sur les vibrations, puis sur les orientations d'équilibre.

Dans le *paragraphe 2*, nous appliquons cette formulation au succinonitrile et nous cherchons, en particulier, à voir quelle peut être l'influence exacte des effets stériques sur la diffusion. Par un calcul préliminaire approché [3], nous avons déjà montré, en effet, que l'influence des effets stériques devait être prédominante sur la localisation des anneaux de diffusion.

1) FORMULATION DE L'INTENSITE DIFFUSEE

Supposons qu'il y a une molécule par maille et que cette molécule est rigide.

Un atome j de la molécule m , dans la position instantanée repérée par le vecteur $\vec{R}_m + \vec{r}_j^m + \vec{u}_j^m$, diffuse une onde d'amplitude

$$A(\vec{Q}) = A_e(\vec{Q}) f_j^m \exp \left[i \vec{Q} \cdot (\vec{R}_m + \vec{r}_j^m + \vec{u}_j^m) \right] \quad (2)$$

où $A_e(\vec{Q})$ est l'amplitude diffusée par un électron libre dans les conditions de l'expérience,

f_j^m est le facteur de diffusion de l'atome j ,

\vec{Q} est le vecteur de diffusion,

$\vec{r}_j^m + \vec{u}_j^m$ repère la position instantanée de l'atome j par rapport à l'origine de la maille m où est centrée la molécule,

\vec{u}_j^m est le déplacement thermique de cet atome ; c'est la somme des mouvements de translation et de libration : $\vec{u}_j^m = \vec{t}_j^m + \vec{\theta}_j^m$ (3)

si les librations sont d'amplitude assez faible, alors $\vec{\theta}_j^m = \vec{\omega} \wedge \vec{r}_j^m$ ($\vec{\omega}$: vecteur de rotation), sinon, on peut prendre une expression du type de celle proposée par Willis et Pawley [4].

L'amplitude de l'onde diffusée par une configuration instantanée du cristal s'écrit :

$$A(\vec{Q}) = A_e(\vec{Q}) \sum_m \exp i \vec{Q} \cdot \vec{R}_m \left\{ \sum_j f_j^m \exp i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_j^m + \vec{u}_j^m) \right\} \quad (4)$$

Selon notre hypothèse, l'intensité observée est donc :

$$I(\vec{Q}) = \overline{\langle A(\vec{Q}) A^*(\vec{Q}) \rangle}_{\text{conf}} \quad (5)$$

où la barre horizontale représente la moyenne prise sur les vibrations et librations pour une configuration d'ensemble donnée ; la moyenne est prise ensuite sur les configurations, donc :

$$I(\vec{Q}) = \overline{\langle I_e(\vec{Q}) \sum_{m,p} \sum_{j,k} f_j^m f_k^p \exp \left[i \vec{Q} \cdot (\vec{R}_m + \vec{r}_j^m - \vec{R}_p - \vec{r}_k^p) \right] \exp i \vec{Q} \cdot (\vec{u}_j^m - \vec{u}_k^p) \rangle} \quad (6)$$

Dans le cas d'un cristal non désordonné, on montre que [5] :

$$\begin{aligned} \overline{\exp i \vec{Q} \cdot (\vec{u}_j^m - \vec{u}_k^p)} &= \exp -\frac{1}{2} \overline{|\vec{Q} \cdot (\vec{u}_j^m - \vec{u}_k^p)|^2} \\ &= e^{-M_j^m} e^{-M_k^p} \overline{\exp (\vec{Q} \cdot \vec{u}_j^m) (\vec{Q} \cdot \vec{u}_k^p)} \end{aligned} \quad (7)$$

où $M_j^m = -\frac{1}{2} \overline{|\vec{Q} \cdot \vec{u}_j^m|^2}$ est le facteur de Debye-Waller de l'atome j de la molécule m .

Nous admettons que l'on peut écrire ceci pour chaque configuration :

$$I(\vec{Q}) = I_e(\vec{Q}) \overline{\langle \sum_{m,p} \sum_{j,k} f_j^m e^{-M_j^m} f_k^p e^{-M_k^p} \exp i \vec{Q} \cdot (\vec{R}_m + \vec{r}_j^m - \vec{R}_p - \vec{r}_k^p) \exp (\vec{Q} \cdot \vec{u}_j^m) (\vec{Q} \cdot \vec{u}_k^p) \rangle} \quad (8)$$

Dans le cas des cristaux parfaits, la diffusion thermique a pour origine essentielle les ondes acoustiques qui se propagent dans le cristal. Or les expériences de diffusion neutronique cohérente inélastique montrent que ces modes acoustiques existent aussi dans la plupart des cristaux plastiques. Aussi, nous prendrons en compte les couplages entre les vibrations d'ensemble des molécules en négligeant les couplages entre les librations des molécules, ainsi que les couplages libration-vibration. A la vue des résultats sur les cristaux parfaits [2], on peut admettre qu'un traitement approché des couplages de vibration doit être suffisant pour prévoir semi-quantitativement la répartition de l'intensité d'origine thermique.

Ceci revient à écrire :

- pour des molécules différentes ($m \neq p$) :

$$\overline{\exp(\vec{Q} \cdot \vec{u}_j^m) (\vec{Q} \cdot \vec{u}_k^p)} = \overline{\exp(\vec{Q} \cdot \vec{t}_j^m) (\vec{Q} \cdot \vec{t}_k^p)} \quad (9)$$

que l'on note $\exp \phi(\vec{R}_{mp})$.

Nous admettons que ce couplage est indépendant des configurations d'orientation.

- au sein d'une même molécule ($m = p$) :

$$\overline{\exp(\vec{Q} \cdot \vec{u}_j^m) (\vec{Q} \cdot \vec{u}_k^m)} = \exp \phi(0) \times \overline{\exp(\vec{Q} \cdot \vec{\theta}_j^m) (\vec{Q} \cdot \vec{\theta}_k^m)}$$

On peut noter que $-\frac{1}{2} \phi(0)$ est le facteur de Debye-Waller de translation. Le second terme est dû au fait que, au sein d'une même molécule rigide, les librations d'atomes différents sont corrélées et en général d'amplitude différente.

Utilisant la définition des fonctions de corrélation (V-5), le calcul de l'intensité moyenne (en unité électronique) conduit à :

$$\begin{aligned}
 I(\vec{Q}) = & \sum_m \sum_p \sum_{S_m} \sum_{S_p} F_m^T(S_m) P(S_m) F_p^{T*}(S_p) P(S_p) \exp i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{mp} \\
 & + \sum_m \sum_p \sum_{S_m} \sum_{S_p} F_m^T(S_m) P(S_m) F_p^{T*}(S_p) P(S_p) \left[\exp \phi(\vec{R}_{mp}) - 1 \right] \exp i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{mp} \\
 & - \sum_{m,p} \sum_{S_m, S_p} \sum_j \sum_k f_j^{mT} f_k^{pT} C(S_m, S_p) \exp \phi(\vec{R}_{mp}) \exp i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{mp}
 \end{aligned} \tag{10}$$

où le facteur de structure moléculaire, affecté des termes de Debye-Waller, pour une molécule m dans l'orientation s_m est donné par :

$$F_m^T(S_m) = \sum_j f_j^{mT} \exp i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j^m(S_m) = \sum_j f_j^m e^{-M_j^m} \exp i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j^m(S_m) \tag{11}$$

En isolant la contribution ($m=p$) du dernier terme, $I(\vec{Q})$ s'écrit :

$$I(\vec{Q}) = N^2 | \langle F^T \rangle |^2 \Delta(\vec{Q}) \tag{12-a}$$

$$+ \sum_m \sum_p | \langle F^T \rangle |^2 \left[\exp \phi(\vec{R}_{mp}) - 1 \right] \exp i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{mp} \tag{12-b}$$

$$+ N \left\{ \langle \sum_j \sum_k f_j f_k \exp i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k) \exp - \frac{1}{2} \vec{Q} \cdot |\vec{\theta}_j - \vec{\theta}_k|^2 \rangle - | \langle F_{lib}^T \rangle |^2 \right\} \tag{12-c}$$

$$- N \sum_{\substack{R_{mp} \\ \neq 0}} \sum_{S_m} \sum_{S_p} F_m^T(S_m) F_p^{T*}(S_p) C(S_m, S_p) \exp \phi(\vec{R}_{mp}) \exp - i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{mp} \tag{12-d}$$

où F_{lib}^T est le facteur de structure moléculaire affecté du seul facteur Debye-Waller de libration.

Le premier terme (12-a) exprime la diffraction par le cristal moyen, affectée par les termes de Debye-Waller.

Le deuxième terme (12-b) exprime la diffusion due à l'agitation thermique (vibrations). Comme on le fait pour les cristaux moléculaires ordonnés, ce terme peut être calculé en développant en série l'exponentielle,

ce qui conduit aux pouvoirs diffusants d'ordre successif. Pour des angles de Bragg pas trop importants, on peut se limiter au pouvoir diffusant du premier ordre et :

$$\exp \phi(\vec{R}_{mp}) - 1 \approx \phi(\vec{R}_{mp})$$

Ce terme s'évalue par un développement en ondes thermiques des vibrations des molécules moyennes. Le pouvoir diffusant du premier ordre s'écrit alors :

$$D_1(\vec{Q}) = \frac{N}{\mu} |\langle F^T(Q) \rangle|^2 \sum_r \vec{Q} \cdot \vec{\xi}(\vec{q}, r) \frac{E(\vec{q}, r)}{\omega^2(\vec{q}, r)} \quad (13)$$

où μ est la masse d'une molécule, \vec{q} est un vecteur centré à l'origine d'une zone de Brillouin telle que $\vec{Q} - \vec{q}$ soit un vecteur du réseau réciproque. La sommation est effectuée sur les modes normaux dont les vecteurs propres unitaires correspondants sont les $\vec{\xi}(\vec{q}, r)$; $E(\vec{q}, r)$ est l'énergie moyenne d'un mode. La courbe de dispersion $\omega(\vec{q})$ peut être estimée à partir d'un modèle de dynamique pour les molécules moyennes. Les coefficients de couplage de translation se déduisent des vitesses des ondes acoustiques quand celles-ci sont connues.

Le troisième terme (12-c) exprime la diffusion due au désordre d'orientation des molécules et au désordre de libration quand les corrélations entre molécules ne sont pas prises en compte.

On peut faire les remarques suivantes :

- S'il n'y avait pas d'agitation thermique de libration le terme (12-c) s'écrirait simplement :

$$\langle |F^0|^2 \rangle - |\langle F^0 \rangle|^2 \quad (14)$$

où les moyennes sont prises uniquement sur les orientations.

- En l'absence de couplage de vibration ($\phi(\vec{R}_{mp}) = 0$ pour $\vec{R}_{mp} \neq 0$), le terme (12-b) s'écrit :

$$|\langle F_{lib}^T \rangle|^2 - |\langle F^T \rangle|^2 \quad (15)$$

et la somme incohérente de (15) et de (12-c) devient alors :

$$\langle \sum_j \sum_k f_j f_k \exp i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k) \exp -\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot |\vec{\theta}_j - \vec{\theta}_k|^2 \rangle - |\langle F^T \rangle|^2 \quad (16)$$

Dans le cas d'un cristal ordonné pour lequel les librations ne sont pas prises en compte, on retrouve donc la D.F.T d'Amoros (1).

Le dernier terme exprime l'effet des corrélations intermoléculaires telles que nous les avons évoquées précédemment (V-8) : c'est l'analogue de $\chi(\vec{Q})$.

Ce terme apparaît corrigé par $\exp(\phi)$ qu'il est aisé d'évaluer à partir d'un modèle de Debye pour les vibrations acoustiques (les calculs, que nous avons effectués sur des cas concrets, ont montré qu'il peut au maximum modifier le terme de corrélation $\chi(\vec{Q})$ de 10 %).

2) DIFFUSION DES RAYONS X PAR LE SUCCINONITRILE

2-a Développement en série de $\chi(\vec{Q})$ dans un cas d'empêchement stérique

Du point de vue stérique, seule intervient la position des atomes d'azote. Nous avons vu au chapitre II que :

- en ce qui concerne les molécules gauches, deux, et deux seulement, amènent leurs atomes d'azote au voisinage du même axe. Selon la numérotation indiquée sur le tableau (II-2) ce sont par exemple les molécules $(1, \bar{5})$ et $(7, \bar{3})$; elles amènent toutes deux leurs atomes d'azote au voisinage des demi-axes 3 et 4 (fig. VI-1).

Comme nous l'avons fait lors de l'étude de la constante diélectrique, nous allons confondre ces deux configurations gauches en un même état moyen dénommé (3,4) de facteur de structure moléculaire :

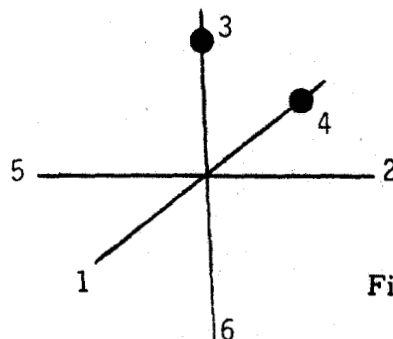


Figure VI-1

$$F(3,4) = \frac{1}{2} \left[f(1, \bar{5}) + f(\bar{3}, 7) \right] \quad (17)$$

où les $f(i,j)$ désignent les facteurs de structure moléculaire de base.

- en ce qui concerne les molécules trans, il y en a quatre qui amènent leurs atomes d'azote sur les mêmes axes. On les confond en un même état tel que, par exemple :

$$F(1,4) = \frac{1}{4} \left[f(5, \bar{5}) + f(6, \bar{6}) + f(7, \bar{7}) + f(8, \bar{8}) \right] \quad (18)$$

Dans le calcul du terme de désordre pur ((V-8a) et (VI-12c)) les facteurs de structure de base sont utilisés ; par contre, le calcul du terme de corrélation est facilité par l'introduction des facteurs de structure moyens. Ceci n'affecte en rien le résultat, puisque les corrélations d'origine stérique ne peuvent privilégier l'une ou l'autre des configurations amenant des atomes d'azote au même endroit.

La fonction de partition s'écrit (III-13,16); (IV-43) :

$$z^N = z_0^N \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} \left[x^2 - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \right] \quad (19)$$

où la sommation porte sur les 15^N états ; avec

$$z_0^N = \frac{(x^2)^{3N} 15^N}{\phi^N(C_1) \phi^{2N}(C_2)} \quad (20)$$

La probabilité normalisée de réalisation d'une configuration s'écrit donc :

$$P(s_1, \dots, s_N) = \frac{z_0^N}{z^N} \prod'_{\langle ij \rangle} \left[1 - \frac{C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{x^2} \right] \quad (21)$$

Comme cela a déjà été fait dans le cas de la glace, $\chi(\vec{Q})$ peut être développée en série à partir de la formule (V-18) :

$$\begin{aligned} \chi(\vec{Q}) = & - \langle F \rangle \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N F_k^* \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) + \left(\frac{z_0}{z} \right)^N \sum_{\{s\}} \frac{1}{15^N} \\ & \left[\left\{ \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N F(s_1) F^*(s_k) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \right\} \right. \\ & \left. - \frac{1}{x^2} \sum_{\text{côtés}} C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j) \left\{ \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^N F(s_1) F^*(s_k) \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \right\} \right. \\ & \left. + \dots \right] \quad (22) \end{aligned}$$

où les sommations $\left(\vec{R}_{1k} \right)$ portent sur les sites du réseau cubique simple sur lequel se produit l'effet stérique. Les deux sous réseaux cubiques simples, correspondant au réseau réel cubique à corps centré, diffusent dans ce cas, en effet, de façon incohérente.

En imposant la relation de fermeture, les identités suivantes interviennent dans le calcul des premiers graphes :

$$\sum_{S_i} C_{ij}(S_i) = x - 2y = 0 \quad (x = 2 ; y = 1) \quad (23-a)$$

$$\sum_{S_i} C_{ij}(S_i) C_{ik}(S_i) = x^2 - 8xy + 6y^2 = -6 \quad (23-b)$$

$$\sum_{S_i} C_{ij}(S_i) C_{ik}(S_i) C_{il}(S_i) = -3x^2y - 3y^2 + 9y^2x = 3 \quad (23-c)$$

où j , k et l sont des sites voisins de i .

Ainsi que :

$$\sum_{S_i} C_{ij}(S_i) F(S_r) = \left\{ (x+y) \sum_{k \neq j} F(j,k) - 15 \langle F \rangle \right\} \delta_{ir} = A_{ij} \delta_{ir} \quad (24)$$

où $F(j,k)$ est le facteur de structure moléculaire d'une molécule (i) ayant ses atomes d'azote dans les directions ($i-j$) et ($i-k$) ; $\langle F \rangle$ est le facteur de structure moléculaire moyen

et :

$$\begin{aligned} \sum_{S_i} C_{ij}(S_i) C_{ik}(S_i) F(S_r) &= \left\{ 9F(j,k) - (A_{ij} + A_{ik} + 15 \langle F \rangle) \right\} \delta_{ir} \\ &= B(j,k) \delta_{ir} \end{aligned} \quad (25)$$

relation valable pour des sites j , i et k non alignés.

On peut vérifier que :

$$\sum_j A_{ij} = 15 \langle F \rangle (2x - 4y) = 0 \quad (26)$$

Comme dans le cas de la glace, le poids des graphes non nuls qui interviennent dans le calcul de $\chi(\vec{Q})$ se déduisent de ces relations ; pour les premiers ordres ce sont les graphes connectés qui joignent deux sites i et k .

En effectuant les corrections nécessaires, à chaque ordre du développement pour faire apparaître le facteur $\left(\frac{z}{z_0}\right)^N$, on peut finalement

donner le développement en série suivant, classé suivant le nombre de côtés croissants (p) :

$$\chi(\vec{Q}) = -\frac{1}{80} \sum_p \left(\frac{6}{15x^2} \right)^p x_p(\vec{Q}) \quad (27)$$

- pour $p = 1, 2, 3$

$$x_p(\vec{Q}) = \sum_{\vec{R}_{1k} \neq 0}^{(p)} A_{1j} A_{k v}^* \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{R}_{1k}) \quad (28)$$

- Aux ordres supérieurs à 3, les termes du type de ceux exprimés en (28) interviennent toujours, mais il s'y ajoute la contribution des graphes que l'on peut fermer sur le réseau. Comme on l'a vu en traitant le problème de la glace, le poids de ces graphes, diffère selon qu'ils passent ou ne passent pas par les sites (1) et (k). Les contributions des graphes fermés sont détaillés en Annexe 2 pour l'ordre 4 (carrés).

2-b Calcul de la diffusion totale et comparaison avec l'expérience

Expérimentalement (cf. chapitre II), le premier halo de diffusion correspond approximativement à la répartition de l'intensité diffusée sur une sphère centrée à l'origine du réseau réciproque, de rayon 0.28 \AA^{-1} .

Nous avons choisi d'étudier théoriquement la diffusion dans le plan $(110)^*$ plutôt que dans le plan $(100)^*$, car, à part la tache de Bragg (110) , il n'y a pas, dans ce plan, de taches de diffraction au voisinage du halo de diffusion expérimental. On n'y est donc pas gêné par l'influence de la diffusion thermique intense qui avoisine ces taches.

La diffusion expérimentale intersecte l'axe d'ordre 3 à proximité du noeud (111) , tache éteinte pour le réseau cubique centré. Le voisinage de l'axe d'ordre 3 est donc une zone intéressante pour étudier l'influence des corrélations.

Si, le long de l'axe d'ordre 2 le calcul du pouvoir diffusant d'ordre 1 est nécessaire, en particulier près de la tache (110) ; par contre, dans toute zone éloignée des taches de Bragg, il n'est pas indispensable de le calculer pour connaître la répartition spatiale de la diffusion

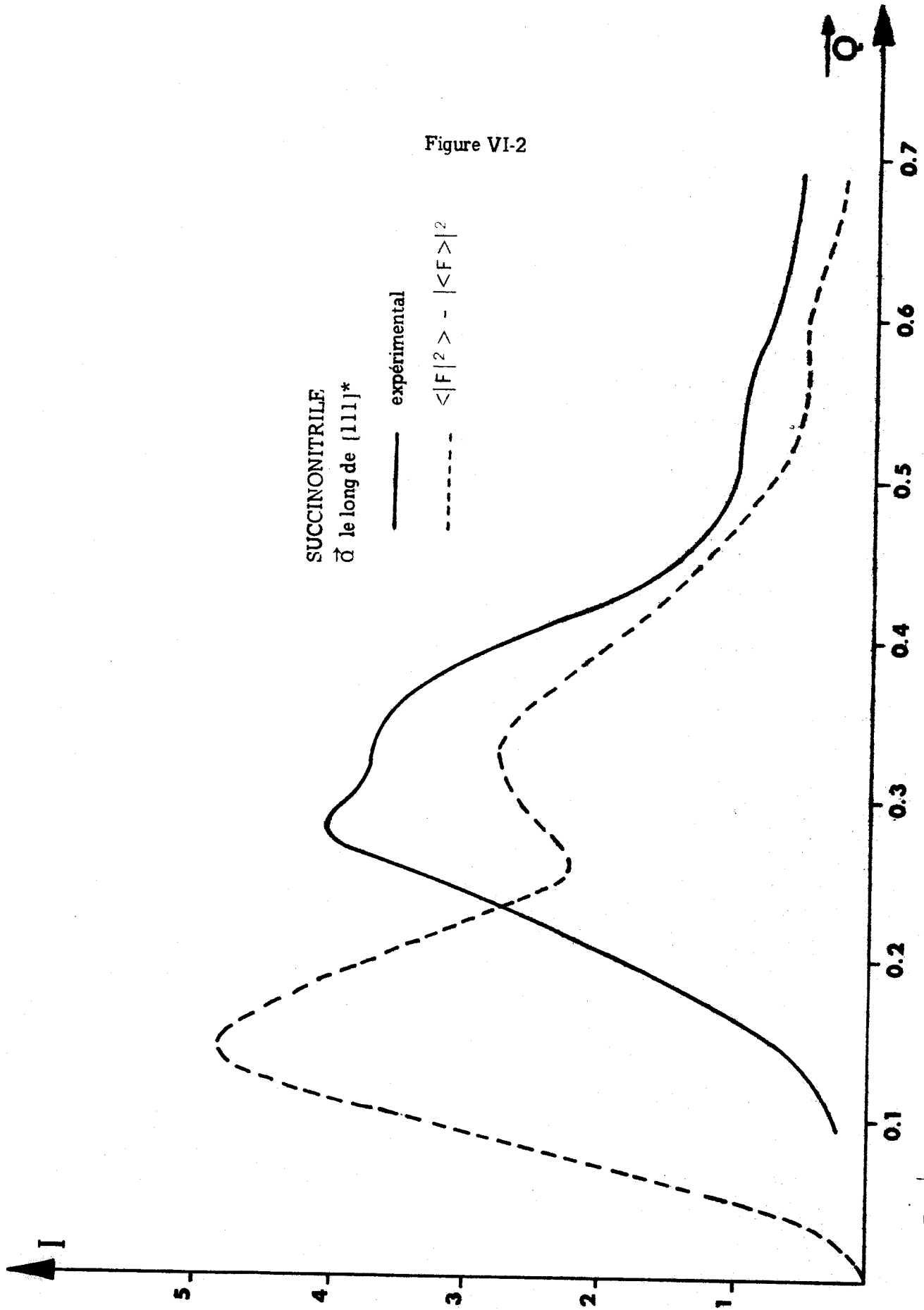


Figure VI-2



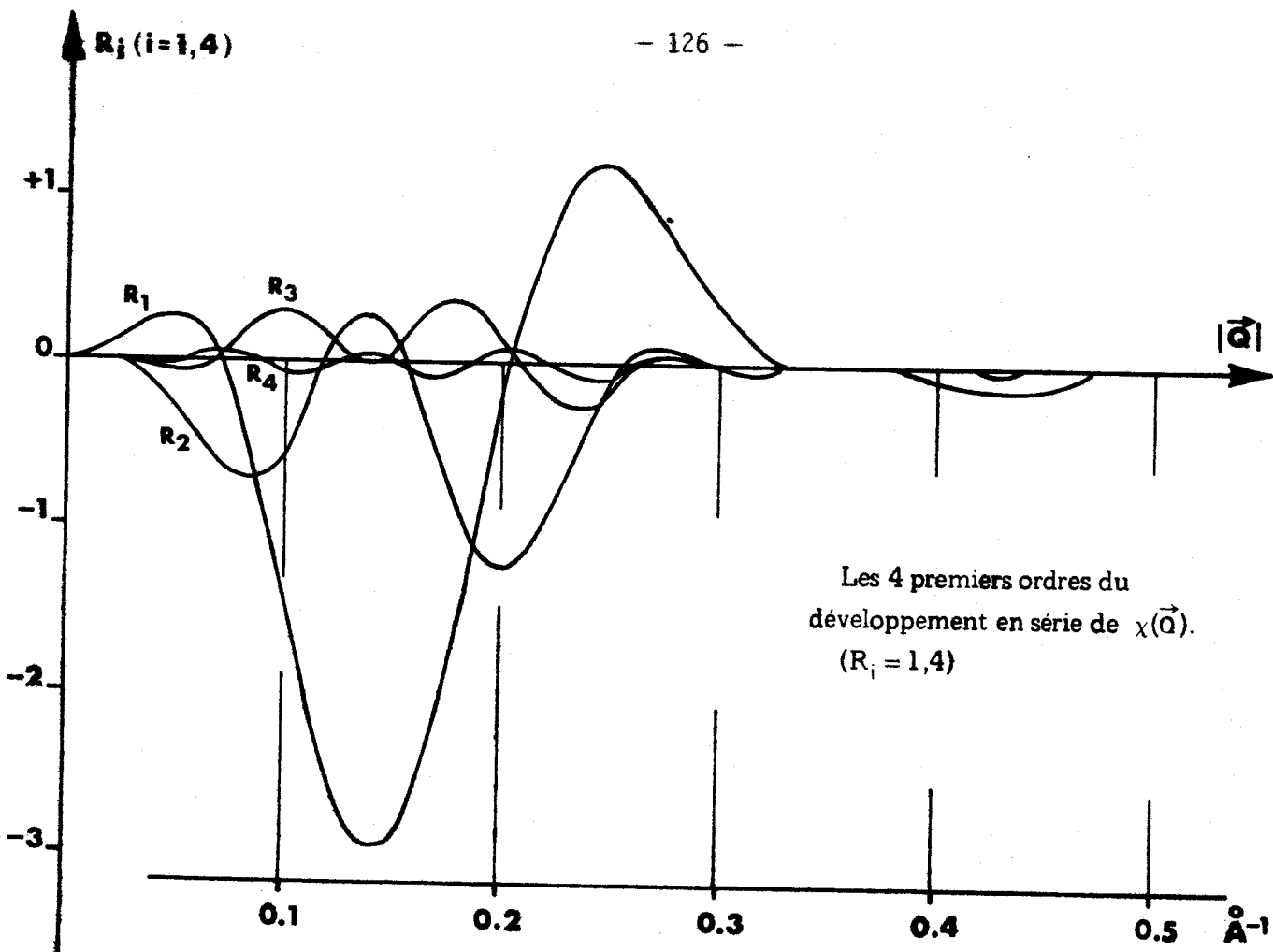


Figure VI-3.a

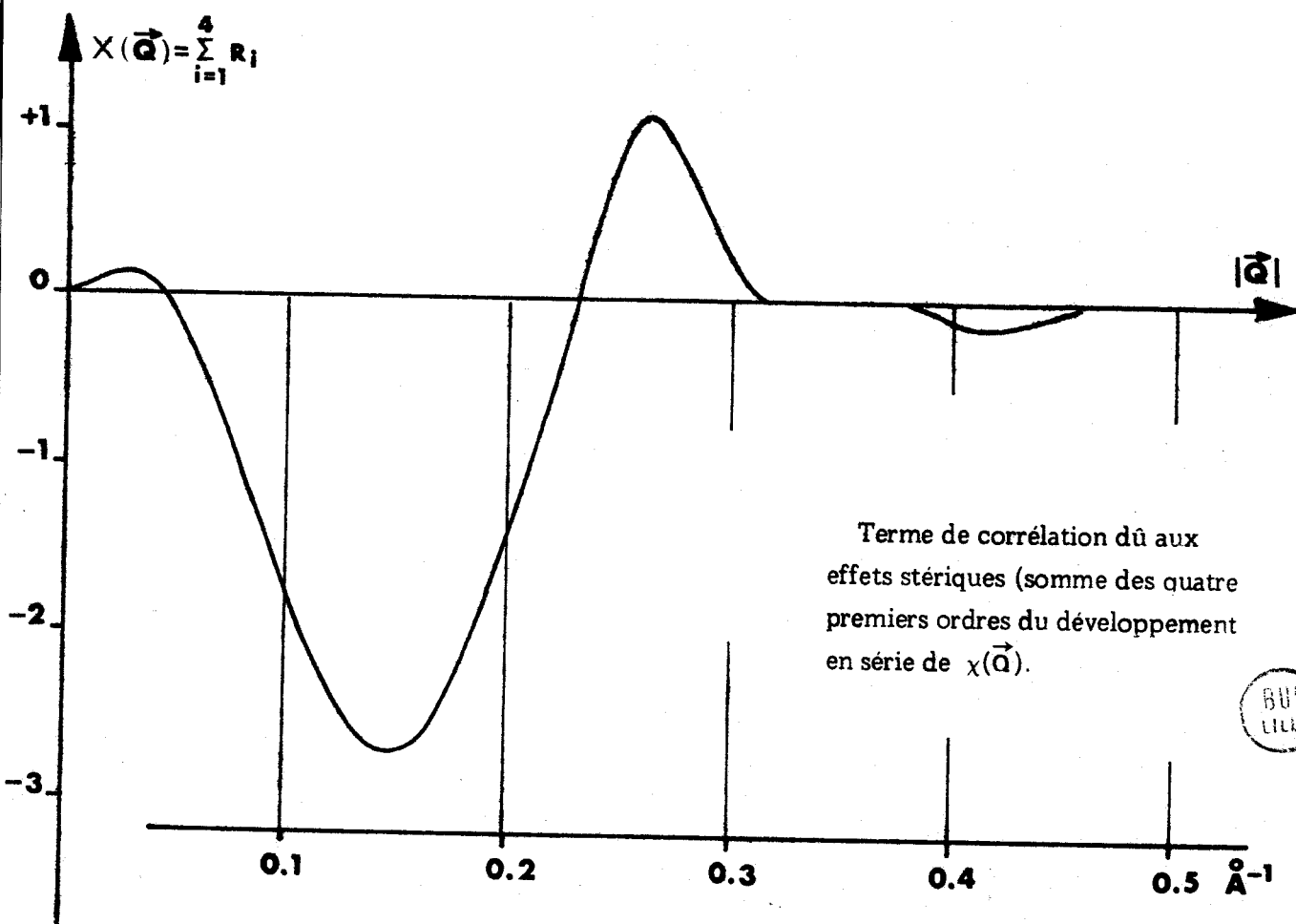


Figure VI-3 b

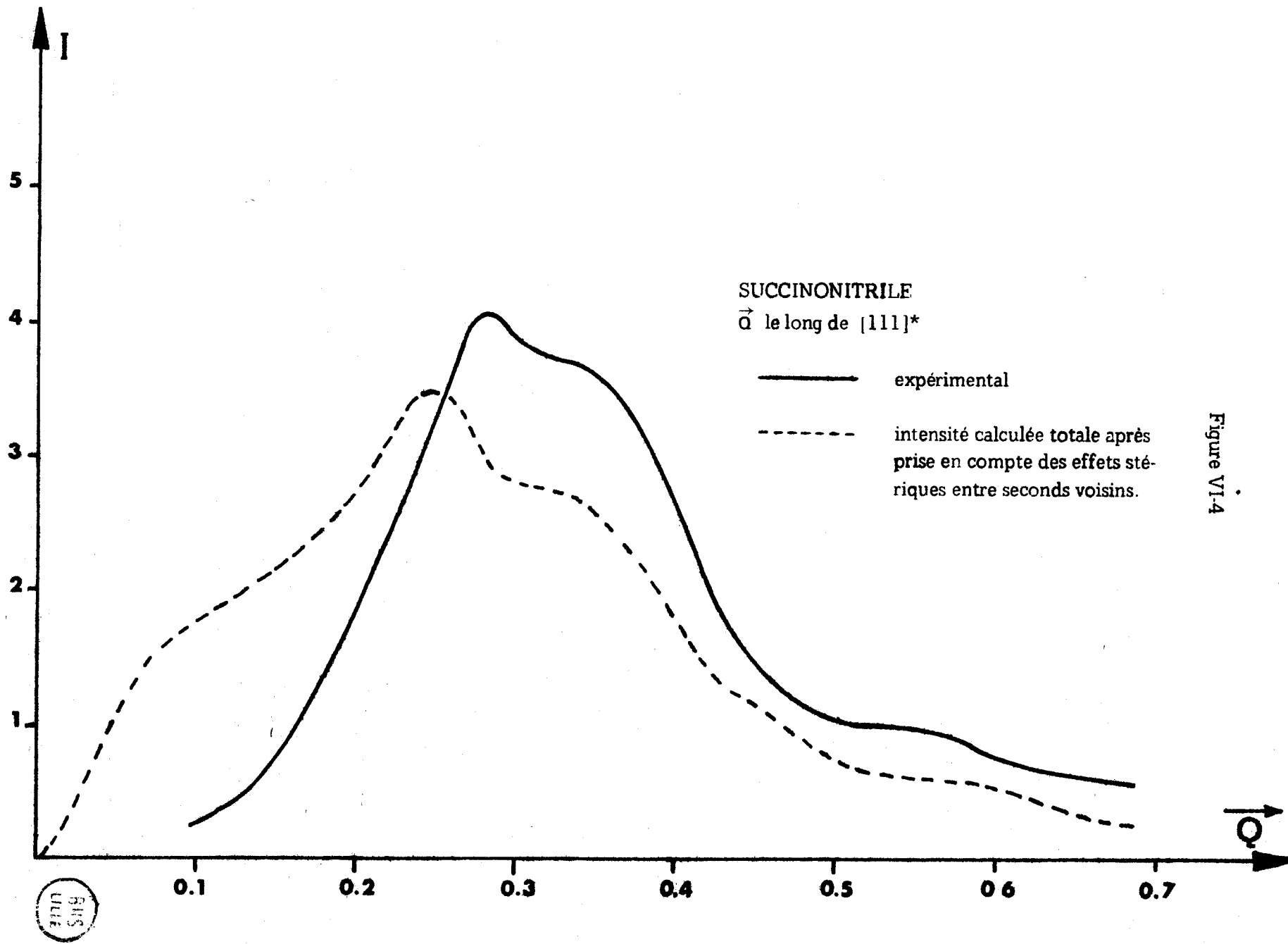


Figure VI.4



thermique puisque la D.F.T donne une représentation correcte de celle-ci dans le cas des cristaux ordonnés.

Nous utiliserons donc l'expression (16) pour représenter la diffusion due à l'agitation thermique et au désordre d'orientation des molécules sans corrélation, les facteurs de structure moléculaire étant calculés à l'aide des résultats de l'affinement de la structure [6].

Son évolution le long de l'axe d'ordre 3 est donné sur la figure VI-2 ainsi que la diffusion expérimentale corrigée de la diffusion par l'air et de la diffusion Compton. Ces courbes présentent chacune un maximum marqué dont les positions ne coïncident pas :

maximum *calculé* en 0.15 \AA^{-1}

maximum *expérimental* en 0.28 \AA^{-1}

Nous avons vérifié que cette discordance ne pouvait pas être due à l'imprécision avec laquelle sont connus les facteurs de Debye-Waller.

Nous avons calculé l'effet des corrélations dues aux incompatibilités stériques à l'aide du développement en série de $\chi(\vec{Q})$ exposé précédemment. Les quatre premiers ordres du développement de $\chi(\vec{Q})$ suivant l'axe d'ordre 3, sont donnés sur la figure VI-3 a ; ainsi que la somme des contributions à $\chi(\vec{Q})$ jusqu'à cet ordre (fig. VI-3 b). On constate que ce développement converge rapidement en tous les points de l'axe. L'effet des corrélations est fortement *négatif* au voisinage de 0.15 \AA^{-1} et *positif* en 0.27 \AA^{-1} .

La somme des termes contribuant à la diffusion théorique sont reportés sur la figure VI-4. *Les corrélations imposées par les effets stériques ont pour effet de repousser le maximum théorique du côté des grands angles de Bragg.* L'accord entre théorie et expérience est maintenant beaucoup plus satisfaisant. La confrontation entre théorie et expérience montre qu'il y a encore cependant un désaccord aux petits angles de Bragg ; mais il faut noter que les mesures expérimentales manquent de précision pour $|\vec{Q}| < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ du fait de la diffusion par l'air très importante dans ce domaine et qu'il est difficile de corriger exactement.

La figure VI-5 représente le plan (110)* du réseau réciproque sur lequel on a tracé les lignes des crête :

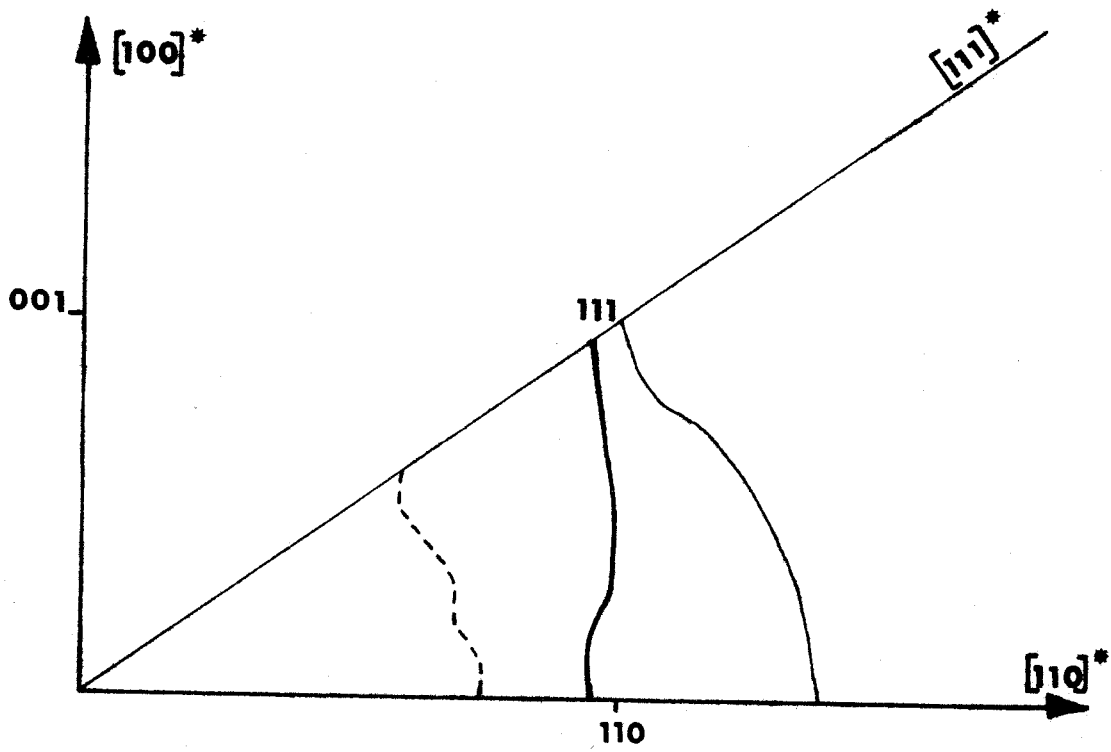


Figure VI-5

- - - - - diffusion calculée sans effet stérique
- diffusion calculée avec effet stérique
- diffusion expérimentale



- de la diffusion expérimentale
- de la diffusion calculée sans prendre en compte les effets stériques
- de la diffusion calculée totale (avec les effets stériques).

On peut constater que, dans tout le plan, les effets stériques entre molécules secondes voisines ont pour effet général de repousser la diffusion vers des angles de Bragg plus importants, ce qui tend à accorder expérience et théorie. Cependant, si les lignes de crête coïncident bien au voisinage de l'axe $[111]^*$, il n'y a pas accord parfait au voisinage de l'axe $[110]^*$. Sur cet axe, la diffusion d'origine thermique a été calculée à l'aide des constantes élastiques expérimentales : elle ne donne lieu à aucun maximum entre les taches de diffraction 110 et 220.

La position du maximum de diffusion expérimentale, au voisinage de cet axe ne peut donc s'expliquer par la seule prise en compte du désordre orientationnel, des effets stériques entre secondes voisines et des vibrations acoustiques. Pour justifier complètement la position du halo expérimental, il faudrait prendre en compte des corrélations d'autre origine, en particulier les corrélations dues aux interactions entre premières voisines qui, pour être moins restrictives, ne sont certainement pas négligeables.

Chapitre VII

INFLUENCE DES EFFETS
STERIQUES SUR QUELQUES
PROPRIETES PHYSIQUES DU
CYCLOHEXANE, DE $\text{Na}^+ \text{CN}^-$ ET DE
CERTAINS DERIVES DU BENZENE

1) EFFETS STERIQUES ET ENTROPIE DE TRANSITION DU CYCLOHEXANE

Compte tenu de la description de la structure de la phase plastique du cyclohexane, décrite dans le chapitre II-§.1, on voit qu'il y a recouvrement stérique de deux molécules premières voisines si elles sont dans des configurations telles que chacune amène un atome de type H(e1) ou H(e2) au voisinage de l'axe d'ordre 2 qui les joint.

Nous allons évaluer l'entropie de configuration de cette phase. Le problème est plus simple que celui du succinonitrile puisque, d'après les auteurs de la structure, il n'existe pas à l'état solide plusieurs conformations de la molécule.

La fonction de partition du problème a la même forme que celle donnée pour le succinonitrile (III-16) ; mais les différents états d'une molécule ont, cette fois ci, même poids et il n'intervient pas de facteurs $g(s_i)$.

Si le cristal contient N molécules, le produit est étendu aux $6N$ liaisons $\langle ij \rangle$ du réseau cubique à faces centrées et la sommation porte sur les $24N$ configurations orientationnelles.

Le nombre de liaisons de type C_2 est égal à $4N$, celui de type C_1 est égal à $6N - 4N = 2N$ (cf. chapitre III-§.2).

La définition des coefficients $C_{ij}(s_i)$ étant la même que celle donnée en (III-13), la condition de fermeture (III-23) s'écrit :

$$8x - 16y = 0 \quad \text{soit} \quad y = 1 ; x = 2$$

En effet, du point de vue stérique, les 24 orientations moléculaires se répartissent en trois groupes correspondant respectivement aux trois paires d'axes d'ordre 2 perpendiculaires entre eux contenus dans des plans de type $\{100\}$.

Le terme prépondérant de la fonction de partition a donc pour valeur :

$$Z_0^N = \frac{(x^2)^{6N}}{(x^2 + xy)^{4N} (x^2 - y^2)^{2N}} \quad 24^N = \left(\frac{16}{27}\right)^{2N} \times 24^N$$

A ce niveau d'approximation, l'entropie de configuration est donc :

$$\Delta S_{\text{conf}} = nk \text{Log } z_0 = nk \text{Log } (8.428) = 4.235 \text{ cal/deg. mole}$$

Les corrélations dues aux effets stériques réduisent fortement l'entropie de configuration : $nk \text{Log } 24 - nk \text{Log } z_0 > 2 \text{ cal/deg. mole}$. De sorte que la variation d'entropie mesurée à la transition ($\Delta S_t = 8.65$) est environ le double de celle-ci. Si l'on porte crédit à la description de la structure donnée par Kahn et al., on voit donc que les effets stériques ne peuvent en aucun cas être négligés dans une étude de la phase désordonnée.

L'écart entre ΔS_{conf} et ΔS_t peut cependant sembler important si l'on attribue uniquement celui-ci à la dilatation du réseau et aux variations de fréquence à la transition.

Plusieurs raisons peuvent être invoquées qui entraîneraient une diminution de cet écart :

- Le modèle décrit par Kahn et al. [1] est correcte, mais, lors de l'affinement de structures aussi désordonnées, la connaissance des coordonnées atomiques n'est pas très précise. Il est donc difficile de déterminer exactement tous les recouvrements possibles entre molécules voisines. Il se peut que les incompatibilités stériques *réelles* soient moins nombreuses que celles auxquelles conduit l'analyse brute des résultats de la structure. Il faudrait cependant envisager un relâchement très important des effets stériques pour que le gain en entropie soit notable. Ceci semble peu compatible avec la taille des molécules.
- Pour justifier une valeur plus grande de l'entropie de configuration, on pourrait bien entendu mettre en doute le modèle de base ; en particulier le choix qui a été fait, au début de l'affinement, de la conformation moléculaire en phase plastique.

Il existe en effet d'autres formes moins stables de la molécule de cyclohexane : une forme bateau de symétrie C_{2v} et l'ensemble des configurations moléculaires intermédiaires entre les formes chaise et bateau (formes dites "flexibles" [2]). A l'état liquide et gazeux, il existe un taux non négligeable de ces variétés moléculaires [3]. Si la phase cristalline ordonnée (II) contient uniquement les variétés chaises, il n'est pas impossible a priori que le passage à la phase plastique ne se caractérise pas par l'apparition de formes "flexibles", ce qui augmenterait le nombre de configurations possibles.

Un moyen de tester la validité du modèle et la nature des corrélations intermoléculaires serait d'étudier la diffusion élastique.

2) L'ENCOMBREMENT STERIQUE ET LA DIFFUSION DES RAYONS X DU CYANURE DE SODIUM

2-a Nature du désordre dans Na CN

Le cyanure de sodium Na CN présente une phase "plastique" entre 288 K et 837 K. Dans cette phase le cristal est cubique à faces centrées (F_{m3m}) avec une structure de type Na c.l. . Il y a quatre unités formulaires par maille cubique. La symétrie du site de l'ion CN^- étant O_h , le désordre dans cette phase est dû essentiellement à la réorientation de cet ion. Ses orientations ne sont pas décrites à proprement parler par un modèle de Frenkel mais les résultats de diffraction des neutrons obtenus par J.M. Rowe et al. [4] précisés par une étude récente de diffusion Raman par D. Fontaine [5] montrent que l'ion CN^- prend de façon préférentielle des orientations dirigées selon les directions $\langle 100 \rangle$ du cube (fig. 1).

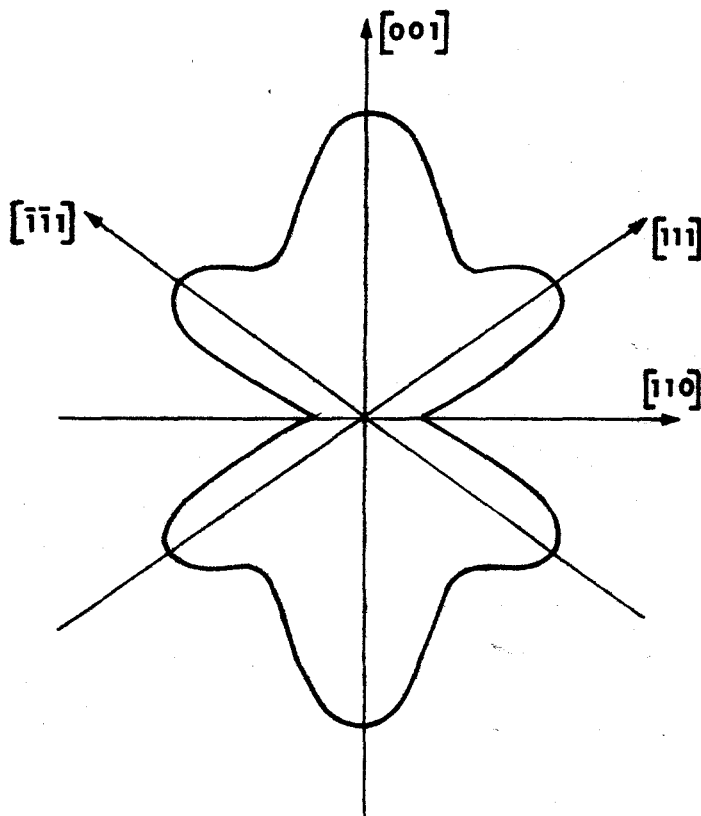


Figure VII-1 : Densité de probabilité d'orientation $P(\Omega)$ de l'ion CN^- dans un plan (110) d'après J.M. Rowe et al. [4].

Ce résultat semble contradictoire avec le fait que la longueur de l'enveloppe de Van der Waals de l'ion CN^- est plus importante que l'espace libre entre deux atomes de sodium situés sur un même axe $[100]$ (Fig. 2).

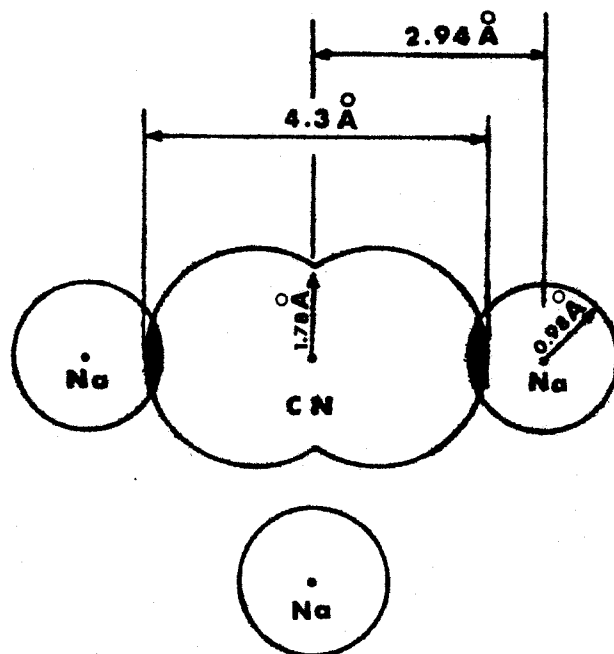


Figure VII-2 : Enveloppe de Van der Waals des ions Na^+ et CN^- .
Mise en évidence de l'encombrement stérique.

La réorientation des CN^- ne peut donc se comprendre que si les cations se déplacent le long de $\langle 100 \rangle$. J.M. Rowe et al. [4] ont montré en effet que l'affinement de la structure conduit à des facteurs de Debye-Waller très importants pour l'ion Na_a^+ ; ce qui correspond à des déplacements quadratiques moyens :

$$\langle u_x^2 \rangle^{1/2} \# 0.26 \text{ \AA}$$

Ils en ont conclu que ceci reflétait certainement un déplacement au hasard des ions Na_a^+ qui n'est pas purement d'origine vibratoire.

Récemment D. Fontaine [5] a montré que les temps de vie de libration et de réorientation mesurés ne sont pas compatibles avec un modèle statique où l'environnement d'un CN^- en rotation serait fixe en position. Ils

peuvent s'interpréter par contre dans le cadre d'un modèle dynamique où la réorientation d'un ion CN^- est corrélé à un déplacement "statique" important des ions N_a^+ .

D'autre part, Michel et Nauds [6] ont montré qu'un couplage fort entre translations et réorientations conduisait à des fonctions de réponses neutroniques en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux.

Nous cherchons ici qu'elles peuvent être les implications de telles corrélations sur les figures de diffusion des rayons X.

2-b Influence des réorientations corrélées de l'ion CN^- sur la diffusion des rayons X

■ *Modèle de corrélations (fig. 3)*

- Puisque les enveloppes de Van der Waals du carbone et de l'azote ont quasiment même rayon et que l'influence stérique de l'ion CN^- se produit à la fois sur les deux ions N_a^+ adjacents, nous supposons que l'ion CN^- est parfaitement symétrique du point de vue stérique et que son centre de masse est situé sur un noeud du réseau cubique. Du point de vue de la diffusion des rayons X cette hypothèse est parfaitement légitime puisque l'azote et le carbone ont des facteurs de diffusion très voisins.
- Compte tenu des résultats de l'affinement de la structure, nous supposons de plus dans notre calcul que les ions CN^- prennent trois orientations équiprobables le long des trois axes $\langle 100 \rangle$.
- Puisque nous nous intéressons ici à l'influence stérique des ions CN^- sur les ions N_a^+ , nous supposons enfin que les ions N_a^+ se déplacent suivant les directions $\langle 100 \rangle$ de façon à ce que la symétrie O_h soit respectée. Nous décrivons leur déplacement par un modèle à six positions équiprobables situées sur ces axes de part et d'autre du site ; la distance à celui-ci étant prise égale à l'amplitude quadratique expérimentale.

Dans le cadre de ce modèle il y a incompatibilité stérique complète entre deux états d'ions voisins qui occupent simultanément le côté qui les joint (par exemple les états 2 et II sur la figure 3).

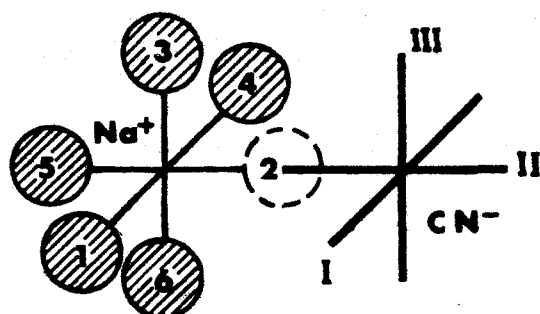


Figure VII-3 : Différents «états orientationnels» de Na^+ et CN^- .

■ *Calcul de la diffusion des rayons X*

Le modèle à orientations discrètes, que nous venons de décrire, se prête à un développement en série de l'intensité, analogue à celui que nous avons exposé dans le cas de la glace. Le problème se formule naturellement sur le réseau cubique simple des liaisons $\text{Na} - \text{CN}$; réseau sur lequel seront tracés les graphes intervenant dans les développements. Puisque sur ce réseau, deux sites voisins ne sont pas équivalents, l'écriture de la fonction de partition des ions Na^+ et CN^- (N au total), de la probabilité de réalisation d'une configuration d'ensemble et du terme $\chi(\vec{Q})$ nécessite une définition indépendante des coefficients relatifs à chacun des deux sites.

La fonction de partition est :

$$Z_N = \sum_{\{s_{\text{CN}}\}} \sum_{\{s_{\text{Na}}\}} \prod_{\langle ij \rangle} \frac{\kappa - C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{\phi(s_i s_j)}$$

où - en un site i occupé par un Na

$$\begin{aligned} C_{ij}(s_i) &= x_+ \text{ si l'ion } \text{Na}^+ \text{ est sur } \langle ij \rangle \\ &= -y_+ \text{ sinon} \end{aligned}$$

la relation de fermeture (III-23) impose $x_+ = 5$ et $y_+ = 1$

- en un site i occupé par un CN^-

$$C_{ij}(s_i) = x_- \quad \text{si } \text{CN}^- \text{ est aligné sur } \langle ij \rangle$$

$$= -y_- \quad \text{sinon}$$

la relation de fermeture impose $x_- = 2$ et $y_- = 1$

L'incompatibilité stérique fixe la valeur de κ

$$\kappa = x_+ x_-$$

Le terme de corrélation $\chi(\vec{Q})$ s'écrit :

$$\chi(\vec{Q}) = \chi_{\text{Na}}(\vec{Q}) + \chi_{\text{CN}}(\vec{Q})$$

chacun des deux termes se calculant à l'aide de graphes connectés issus de l'ion correspondant selon le processus décrit dans le chapitre V. Les résultats nous ont montré que le développement est très convergent et nous nous sommes limité aux trois premiers ordres du développement. Leur évaluation nécessite la connaissance des relations suivantes :

- si le site i est occupé par un ion Na^+ :

$$\bullet \quad \sum_{s_i=1}^6 C_{ij}(s_i) C_{ik}(s_i) = -2x_+ y_+ + 4y_+^2 = -6 \quad \text{quels que soient } j \text{ et } k$$

$$\bullet \quad \sum_{s_i=1}^6 C_{ij}(s_i) F_{\text{Na}}(s_r) = \left\{ (x_+ + y_+) F_{\text{Na}}(j) - 6y_+ \langle F_{\text{Na}} \rangle \right\} \delta_{ir}$$

où $F_{\text{Na}}(j)$ est le facteur de structure "moléculaire" correspondant au déplacement de l'ion Na^+ selon $\langle ij \rangle$.

- si le site i est occupé par un ion CN^- :

$$\bullet \quad \left. \begin{aligned} \sum_{s_i=1}^3 C_{ij}(s_i) C_{ik}(s_i) &= -2x_- y_- + y_-^2 \\ &= -3 \\ &= x_-^2 + 2y_-^2 = +6 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{si } i, j \text{ et } k \text{ ne sont} \\ \text{pas alignés} \\ \text{si } i, j \text{ et } k \text{ sont alignés} \end{array}$$

$$\bullet \sum_{s_i=1}^3 C_{ij}(s_i) F_{CN}(s_r) = \left\{ (x_- + y_-) F_{CN}(j) - 3y_- \langle F_{CN} \rangle \right\} \delta_{ir}$$

où $F_{CN}(j)$ est le facteur de structure moléculaire de l'ion CN^- quand il est aligné sur $\langle ij \rangle$.

Les résultats du calcul sont représentés sur les figures 4 et 5. On voit que l'effet essentiel des corrélations que nous avons prises en compte, est de créer un minimum de diffusion dans une zone avoisinant le plan réciproque $(\frac{7}{2}, k, \ell)^*$, alors que les plans $(\frac{5}{2}, k, \ell)^*$ et $(\frac{9}{2}, k, \ell)^*$ sont des zones d'intensité maximum.

On peut remarquer que les maximums d'intensité sont situés à de grands angles de Bragg, ce qui n'a rien d'étonnant étant donné la taille de l'ion CN^- et l'amplitude de déplacement des ions N_a^+ .

Ces résultats sont en accord avec les expériences de diffusion des rayons X [7] et semblent confirmer par là même l'orientation privilégiée des ions CN^- .

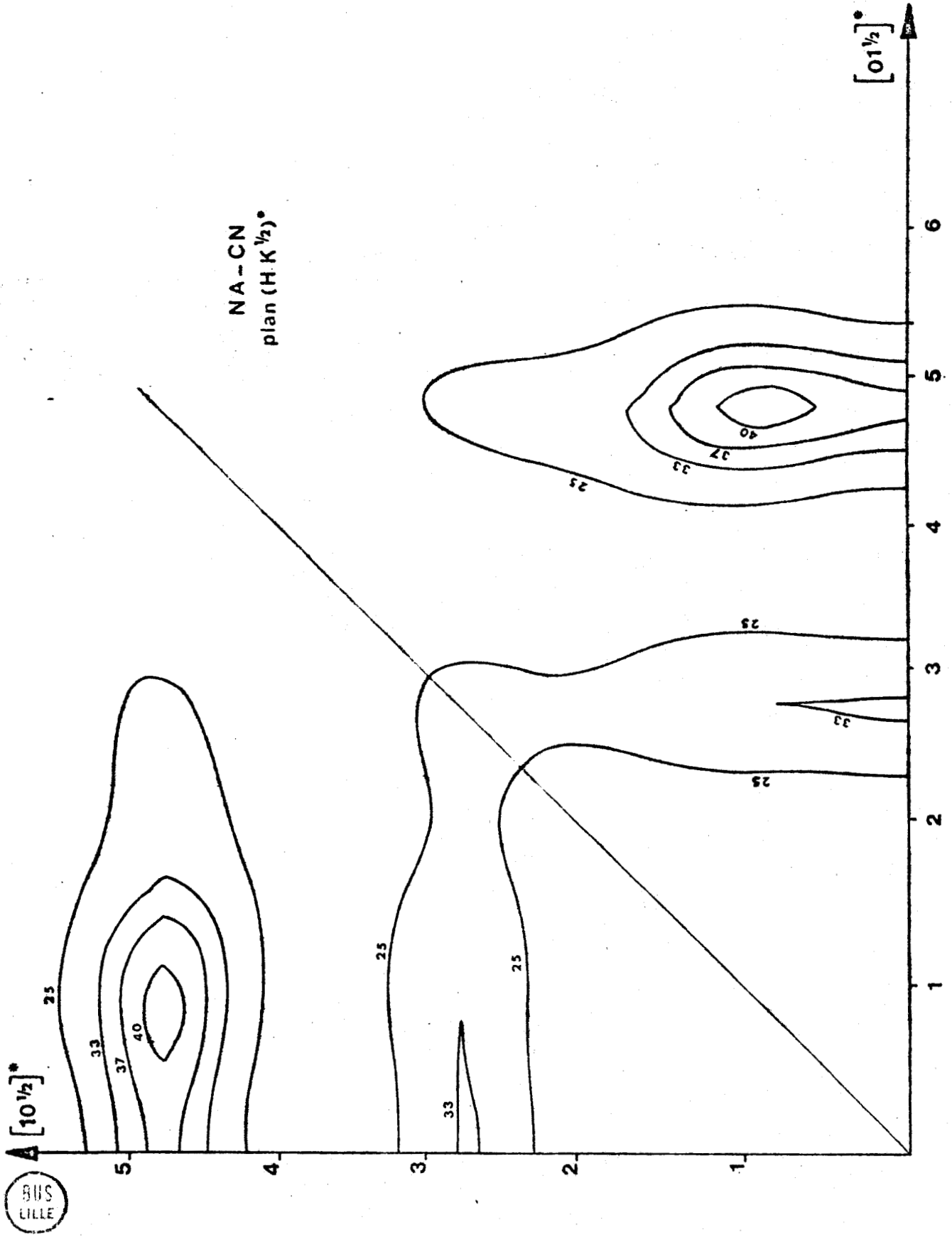


Figure VII-4 : Carte d'isodiffusion calculée.

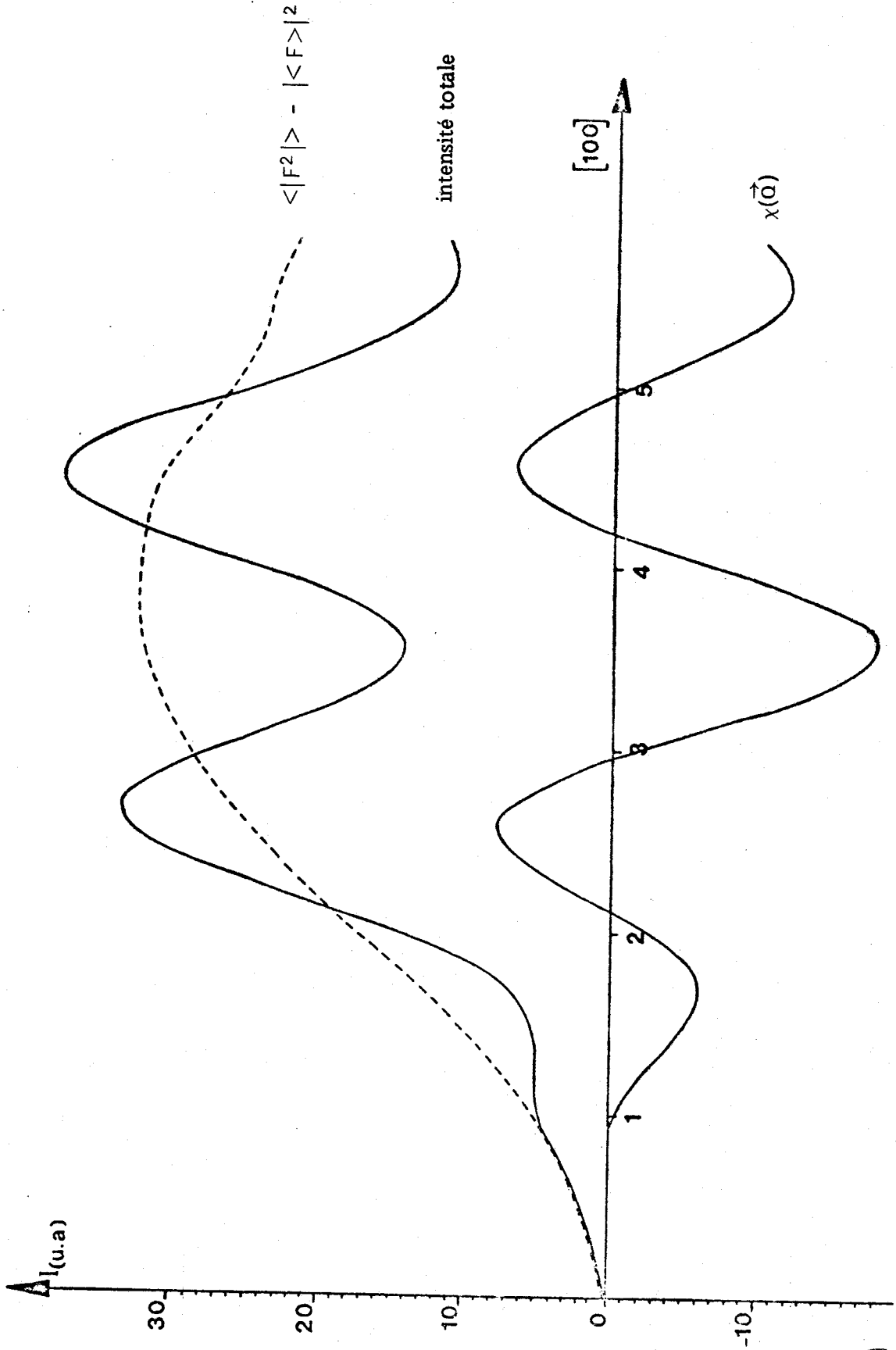


Figure VII-5 : Influence des corrélations sur la modulation de la diffusion des rayons X de Na CN en phase plastique (axe [100]*).



3) L'ENCOMBREMENT STERIQUE ET LES CORRELATIONS DANS CERTAINS DERIVES DU BENZENE : UN MODELE LINEAIRE

Nous avons vu au chapitre II que les contacts stériques dans une même pile sont très nombreux dans les dérivés du benzène qui présentent une phase à désordre orientationnel.

Ces contacts stériques sont dus essentiellement :

- à la *dimension* de l'enveloppe de Van der Waals des *substituants* par rapport à la distance entre molécules adjacentes d'une même pile. Bien que les substituants aient souvent des encombrements voisins (Cl et CH₃ par exemple) [8] il est des cas de plus grande asymétrie (I et CH₃) [9].
- aux *éventuelles déformations du cycle*, déformations qui ont été invoquées pour expliquer la diffusion des rayons X de l'hexachlorobenzène [10].

Ces effets stériques sont tels que les molécules d'une même pile ne peuvent que s'engrener l'une avec l'autre. Les deux causes peuvent sans doute coexister et présenter des aspects différents d'un composé à un autre, ce qui nécessiterait un modèle différent pour chacun d'eux. Les réorientations sénaïres des cycles sont, en effet, souvent compliquées par d'autres phénomènes, tels que ceux liés à la réorientation des groupements méthyles, dans le cas des dérivés de l'hexaméthylbenzène [11].

Nous ne nous attacherons pas ici, à définir un modèle précis d'interaction, mais nous allons montrer comment la méthode de développement en graphes faibles fermés peut s'adapter à ce problème et permet de calculer rapidement et exactement l'influence de ces corrélations *dans le cadre du modèle choisi*.

3-a La fonction de partition

α) Considérons tout d'abord un modèle simple où l'effet stérique n'intervient qu'au niveau d'un des substituants. Ce modèle simple pourrait correspondre au cas du Iodopentaméthylbenzène [9].

Une molécule peut prendre six orientations distinctes (s_i) autour de l'axe qui est perpendiculaire à son plan. Chaque orientation est caractérisée par la position du substituant le plus important stériquement. Nous supposons que le cycle est parfaitement plan et que l'effet stérique peut donc intervenir aussi bien d'un côté ou de l'autre. Il y a recouvrement stérique pour deux molécules voisines i et j si $s_i = s_j$.

Si le nombre de molécules d'une pile est N , introduisons $6N$ liaisons fictives parallèles à l'axe de rotation des molécules ; elles relient les diverses positions atomiques du cycle à celles qui leur correspondent par une translation du réseau linéaire. Chacune des six liaisons fictives correspondant à deux molécules voisines i et j est représentée par $\langle ij \rangle_\gamma$ ($1 \leq \gamma \leq 6$). C'est selon ces liaisons fictives que peut se produire le recouvrement stérique. Par exemple, entre les molécules j et k selon la liaison $\gamma = 5$ (Fig. VII-6).

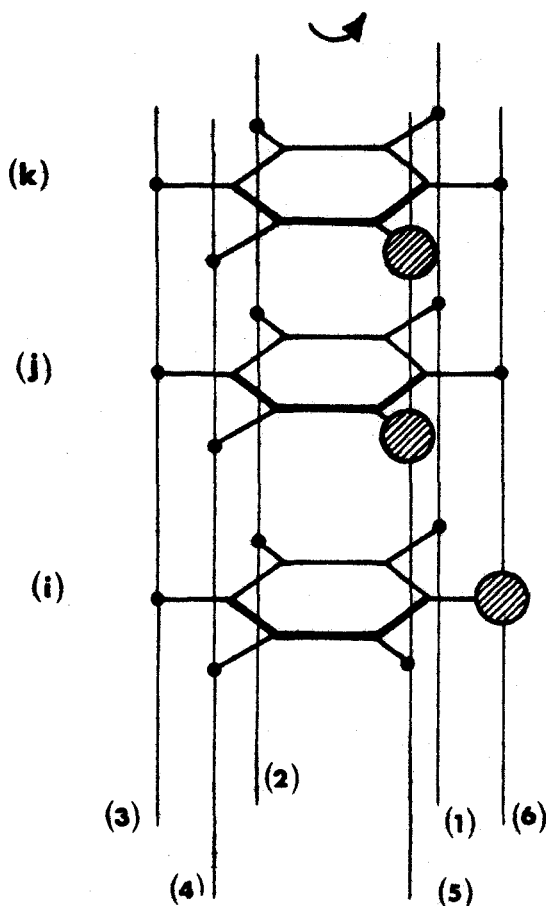


Figure VII-6

La fonction de partition du problème s'écrit :

$$Z_N = \sum_{s_1=1}^6 \dots \sum_{s_N=1}^6 \prod_{\langle ij \rangle_\gamma} \frac{[\kappa - C_{ij}^\gamma(s_i) C_{ji}^\gamma(s_j)]}{\phi_\gamma(s_i s_j)} \quad (1)$$

où $C_{ij}^{\gamma}(s_i) = +x$ si la molécule i dans l'état s_i amène le substituant sur la liaison $\langle ij \rangle_{\gamma}$ (2)
 $= -y$ sinon

L'incompatibilité implique $\kappa = x^2$.

Les incompatibilités sont :

de type C_1 avec $\phi(C_1) = x^2 - y^2$

de type C_2 avec $\phi(C_2) = x^2 + xy$

Il y a $2N$ liaisons fictives de type C_2 et donc $4N$ liaisons fictives de type C_1 .

La condition de fermeture des graphes impose :

$$\sum_{s_i} C_{ij}^{\gamma}(s_i) = 0 = x - 5y \quad \forall \gamma \quad (3)$$

Le développement en série de graphes de z_N selon la méthode donnée auparavant permet d'obtenir immédiatement le terme prédominant :

$$z_0^N = \left[\frac{(x^2)^6}{[x^2 + xy]^2 [x^2 - y^2]^4} \times 6 \right]^N = \left[\left(\frac{5}{6} \right)^2 \times \left(\frac{25}{24} \right)^4 \right]^N$$

$$= (0.8176 \times 6)^N \quad (4)$$

et $z_N = z_0^N [1 + \sum_e N_e W_e]$

La condition de fermeture (3) étant imposée seuls les graphes fermés interviennent dans (4). Or, on ne peut fermer de graphes sur le réseau des liaisons fictives que nous avons définies. La contribution des graphes est donc nulle et la valeur de z_0 donne la solution *exacte* du problème. Nous avons ici un cas typique de *réseau de Bethe* pour lequel la renormalisation du développement permet d'obtenir immédiatement la solution.

L'entropie correspondante au lieu d'être donnée par

$nk \log 6 = 3.557$ cal/deg.mole pour le désordre complet a pour valeur :

$$s = nk \log z_0 = 3.149 \text{ cal/deg.mole}$$

β) Pour montrer que la méthode peut s'appliquer aisément à des modèles plus élaborés, traitons le cas suivant qui est peut être un modèle pour le 1-2-3 T.C.T.M.B. Dans ce modèle, nous tenons compte à la fois de la différence de volume entre les substituants et de la déformation du cycle.

Nous supposons que les trois substituants Y sont stériquement plus gros que les trois substituants X.

Nous supposons de plus que pour un même cycle, les substituants sont alternativement déplacés parallèlement à l'axe de rotation de part et d'autre du plan du cycle. Nous appellerons Y_2 celui qui est au-dessus du plan (fig. VII-7) ; et dorénavant nous caractériserons l'orientation du cycle par la position de ce substituant Y_2 .

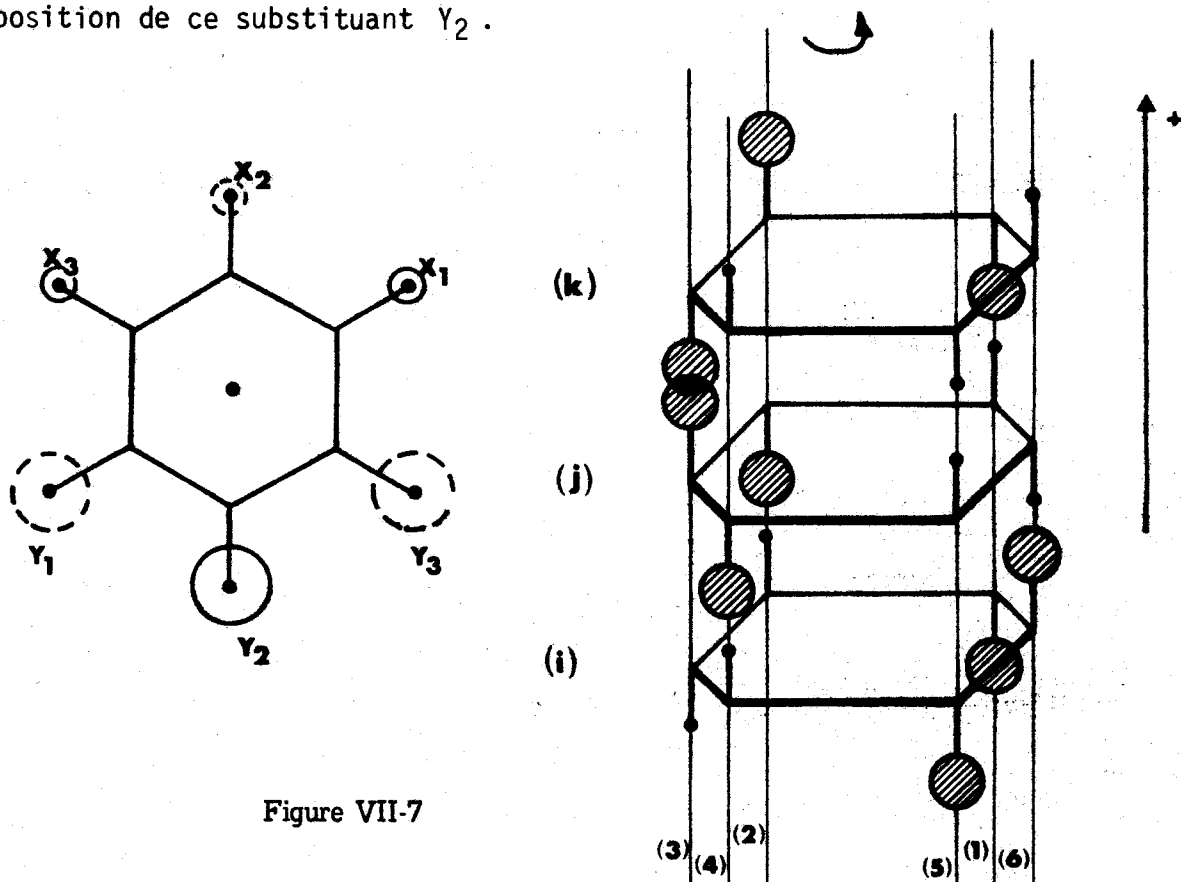


Figure VII-7

Nous supposons enfin que cette alternance n'a d'influence stérique avec les molécules voisines qu'au niveau des substituants les plus gros Y de la manière indiquée sur la figure VII-7 :

Il y a recouvrement stérique entre les molécules j et k par recouvrement de deux substituants Y alors que i et j sont compatibles stériquement.

Les liaisons fictives sont les mêmes que pour le modèle α mais maintenant le problème est "polarisé". La définition des facteurs $C_{ij}^Y(s_i)$

doit en tenir compte pour que la fonction z_N (1) corresponde à notre problème.

Nous choisissons comme sens positif celui du sens de déplacement du substituant Y_2 et alors :

$$\begin{aligned} \text{si } j > i \quad C_{ij}^{\gamma}(s_i) &= x_S && \text{si la molécule } i \text{ amène un substituant} \\ & && \text{sur } \langle ij \rangle_{\gamma} \\ &= -y_S && \text{sinon} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{si } j < i \quad C_{ij}^{\gamma}(s_i) &= x_I && \text{si la molécule } i \text{ amène un substituant} \\ & && \text{sur } \langle ij \rangle_{\gamma} \\ &= -y_I && \text{sinon} \end{aligned}$$

Les conditions de fermeture des graphes correspondantes sont les suivantes :

$$\text{si } j > i \quad \sum_{S_i} C_{ij}^{\gamma}(s_i) = x_S - y_S = 0$$

$$\text{si } j < i \quad \sum_{S_i} C_{ij}^{\gamma}(s_i) = 2x_I - 4y_I = 0$$

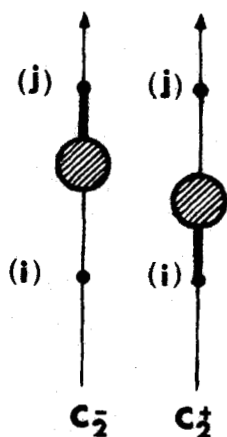
L'incompatibilité stérique impose dans tous les cas $\kappa = x_S x_I$.

Les incompatibilités sont les suivantes :

- de type C_1 (aucun substituant Y sur la liaison envisagée)

$$\phi(C_1) = x_S x_I - y_S y_I$$

- de type C_2 (un substituant Y sur la liaison).



Elles sont de deux types selon que l'occupation de la liaison provienne d'une molécule située en amont ou en aval de la liaison par rapport au sens positif choisi :

$$\phi(C_2^+) = x_S x_I + x_S y_I$$

$$\phi(C_2^-) = x_S x_I + x_I y_S$$

Il y a : N liaisons fictives $\phi(C_2^+)$
 $2N$ liaisons fictives $\phi(C_2^-)$ et par conséquent $3N$ liaisons $\phi(C_1)$

La valeur exacte de la fonction de partition est donc cette fois :

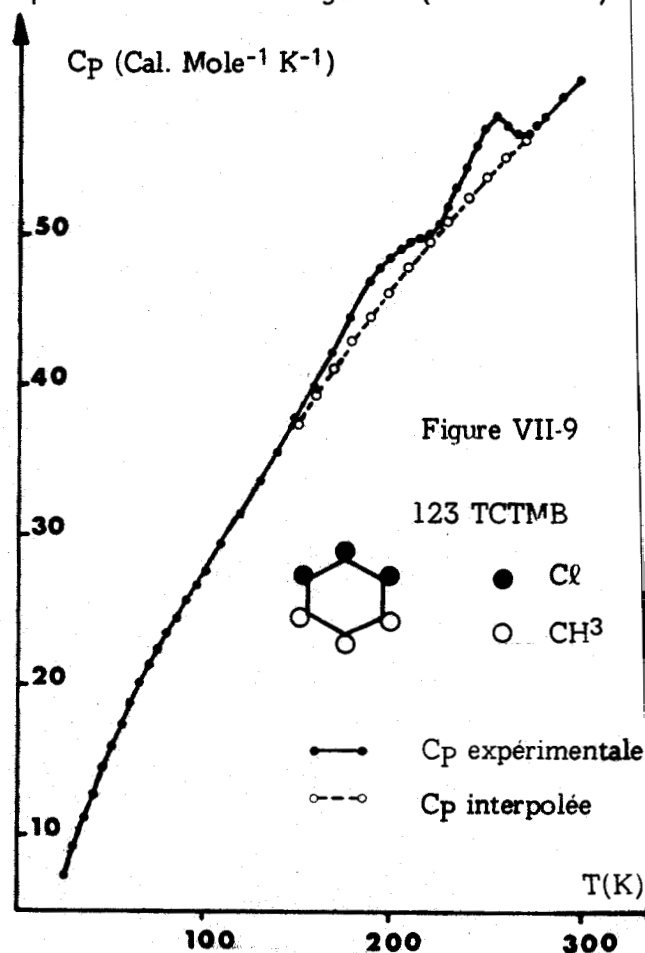
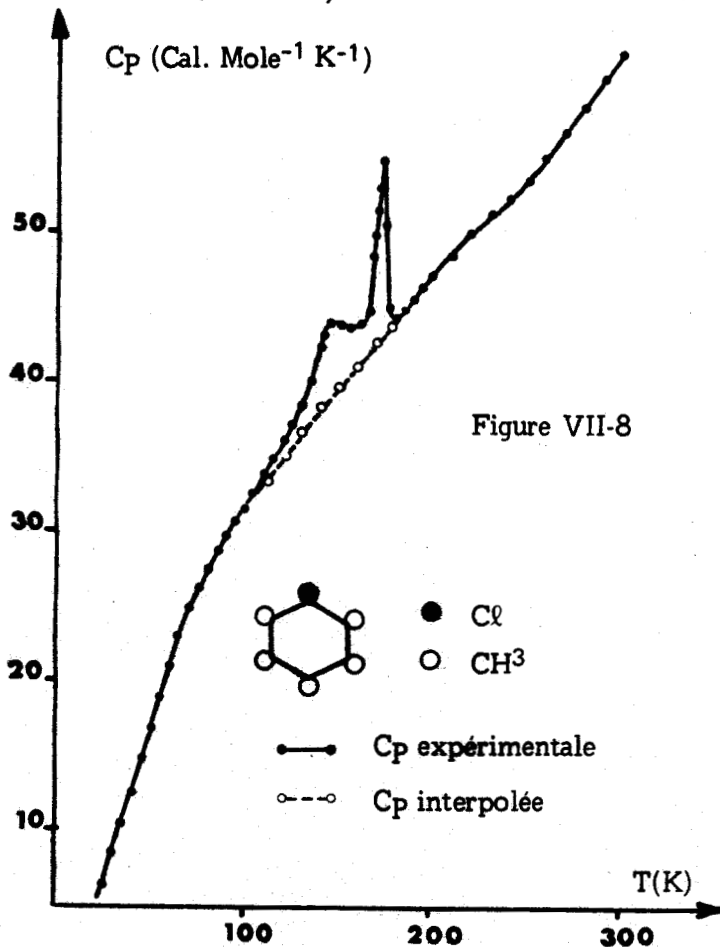
$$z = \frac{(x_S x_I)^6 \times 6}{\phi^3(C_1) \phi(C_2^+) \phi^2(C_2^-)} = \frac{10^6}{9^3 \times 15 \times 12^2} \times 6$$

$$= 0.6350 \times 6 = 3.81$$

soit $s = 2.65$ cal/deg.mole

Nos calculs sont fondés sur des modèles trop schématiques pour se prêter à une comparaison étroite avec l'expérience. Ils montrent essentiellement que l'on peut obtenir la valeur exacte de l'entropie et de la liberté effective d'orientation d'une molécule pour un modèle d'interaction donné.

Signalons cependant quelques traits du comportement thermodynamique expérimental de ces composés. Leurs transitions thermodynamiques sont pour la plupart "étalées" sur une large plage de température. Les mesures de chaleur spécifique effectuées par Lagarrigue [11] sur le chloropentaméthylbenzène (C.P.M.B) et le 1-2-3 T.C.T.M.B sont reportées sur les figures (VII-8 et 9).



Les valeurs de l'incrément expérimental d'entropie pour ces deux composés sont :

$$\text{C.P.M.B} : \Delta s_t = 1.363 \text{ cal/deg. mole}$$

$$\text{1-2-3 T.C.T.M.B} : \Delta s_t = 0.908 \text{ cal/deg. mole}$$

Ces variations d'entropie sont dues aussi en partie à la modification de fréquence des rotations gênées des groupements méthyle [11] ; il est donc difficile d'extraire la part liée purement à la réorientation des cycles.

De toute façon, dans tous les cas, la variation expérimentale d'entropie est largement inférieure à $nk \log 6$. Ceci prouve que les corrélations sont certainement très restrictives, probablement plus que celles correspondant aux modèles simples que nous avons décrits.

Lagarrigue [11] signale cependant qu'il ne semble pas exister de différence fondamentale entre les comportements des composés polaires et des composés non polaires étudiés par ailleurs.

Ceci semble confirmer que les effets stériques sont un facteur essentiel de corrélation.

2-b La constante diélectrique

Certains dérivés du benzène sont très polaires. C'est le cas du 1-2-3 T.C.T.M.B et du 1-2 D.C.T.M.B. Les molécules portent un moment dipolaire permanent dans le plan du cycle. Nous calculerons ici le facteur diélectrique de Kirkwood dû aux corrélations d'encombrement stérique. La renormalisation de la fonction de partition en présence d'un champ électrique telle qu'elle a été développée au chapitre IV doit permettre d'obtenir une valeur exacte de G .

Nous traitons le cas simple du modèle (α). Puisque le système n'est isotrope que dans le plan des cycles, il faut définir ici deux coefficients de Kirkwood :

- l'un perpendiculaire à l'axe de rotation : G_{\perp}
- l'autre parallèle à cet axe : $G_{//}$

G_{\perp} se calcule en appliquant un champ électrique perpendiculairement à l'axe. Puisque le système est isotrope dans le plan, nous choisissons, pour simplifier, ce champ le long de la bissectrice de deux orientations d'équilibre

du dipole permanent (fig. VII-10) de sorte que l'angle θ_0 entre le champ et les diverses orientations du dipole est tel que $\cos \theta_0 = 0$ ou $|\cos \theta_0| = \frac{\sqrt{3}}{2}$.

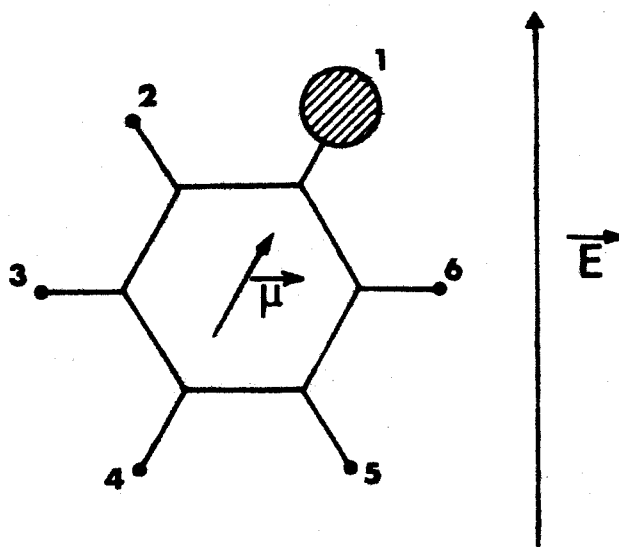


Figure VII-10

L'expression (IV-25) devient dans notre cas :

$$\frac{\partial \langle \vec{M} \cdot \vec{e} \rangle}{\partial E_0} = \frac{\beta}{2} \langle M^2 \rangle_{E_0=0} \quad (5)$$

de sorte que :

$$\text{où } \vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$$

$$G_1 = \lim_{E_0 \rightarrow 0} \frac{2}{\beta^2 \langle \mu^2 \rangle} \frac{\partial^2}{\partial E_0^2} [\text{Log } z(E_0)] \quad (6)$$

Nous suivons la méthode de calcul développée au chapitre IV pour le calcul de :

$$z^N(E_0) = \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} A(s_i s_j) \prod_{i=1}^N g(s_i)$$

Selon les six états orientationnels, les diverses fonctions définies au chapitre IV prennent les valeurs suivantes :

états s_i	$g(s_i)$	$b(s_i)$	$C_{ij}^\gamma(s_i)$
1 et 2	e^{+L}	a	$x_+ ; -y_+$
4 et 5	e^{-L}	b	$x_- ; -y_-$
3 et 6	1	1	$x_0 ; -y_0$

où $L = |\vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}| / kT$.

Les coefficients a et b sont arbitraires pour l'instant.

Suivant la position de la liaison $\langle ij \rangle_\gamma$ par rapport au champ :

- la condition de fermeture imposée aux divers coefficients $C_{ij}^\gamma(s_i)$ et à la fonction $b(s_i)$ donne :

liaisons $\langle + \rangle$	c'est-à-dire $\gamma = 1.2$	$x_+ = a + 2b + 2$ $y_+ = a$
liaisons $\langle 0 \rangle$	$\gamma = 3.6$	$x_0 = 1 + 2a + 2b$ $y_0 = 1$
liaisons $\langle - \rangle$	$\gamma = 4.5$	$x_- = b + 2a + 2$ $y_- = b$

- les incompatibilités imposent :

liaisons $\langle + \rangle$	$\kappa_+ = x_+^2$
liaisons $\langle 0 \rangle$	$\kappa_0 = x_0^2$
liaisons $\langle - \rangle$	$\kappa_- = x_-^2$

- les coefficients de normalisation prennent les valeurs :

liaisons $\langle + \rangle$	$\phi^+(C_1) = x_+^2 - y_+^2$ $\phi^+(C_2) = x_+^2 + x_+ y_+$
------------------------------	--

$$\begin{array}{ll}
 \text{liaisons } <0> & \phi^0(C_1) = x_0^2 - y_0^2 \\
 & \phi^0(C_2) = x_0^2 + x_0 y_0 \\
 \text{liaisons } <-> & \phi^-(C_1) = x_-^2 - y_-^2 \\
 & \phi^-(C_2) = x_-^2 + x_- y_-
 \end{array}$$

Si pour une configuration possible de l'ensemble des molécules compatible partout avec les effets stériques, il y a :

$\alpha^+ N$ molécules amenant le substituant en position 1 ou 2
 $\alpha^- N$ molécules l'amenant en position 4 ou 5

les coefficients de normalisation interviennent avec les puissances suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 \phi^+(C_2) : 2\alpha^+ N & \phi^+(C_1) : 2(1 - \alpha^+) N \\
 \phi^-(C_2) : 2\alpha^- N & \phi^-(C_1) : 2(1 - \alpha^-) N \\
 \phi^0(C_2) : 2(1 - \alpha^+ - \alpha^-) N & \phi^0(C_1) : 2(\alpha^- + \alpha^+) N
 \end{array}$$

Si bien que la fonction de partition prend la forme suivante :

$$z(L)^N = \sum_{\{S\}} \frac{\prod_{<ij> \gamma} \left[\kappa_\gamma - C_{ij}^\gamma(s_i) C_{ji}^\gamma(s_j) \right] \prod_i g(s_i)}{\left\{ [\phi_2^+]^{\alpha^+} [\phi_1^+]^{(1-\alpha^+)} [\phi_2^-]^{\alpha^-} [\phi_1^-]^{(1-\alpha^-)} [\phi_2^0]^{(1-\alpha^+-\alpha^-)} [\phi_1^0]^{(\alpha^+-\alpha^-)} \right\}^{2N}}$$

où : $\phi_2^+ = \phi^+(C_2)$; $\phi_1^+ = \phi^+(C_1)$; etc...

Pour satisfaire à la condition de fermeture des graphes, il suffit d'imposer maintenant :

$$a = e^{+L} \left[\frac{\phi^+(C_1)}{\phi^+(C_2)} \frac{\phi^0(C_2)}{\phi^0(C_1)} \right]^2 \quad \text{et} \quad b = e^{-L} \left[\frac{\phi^-(C_1)}{\phi^-(C_2)} \frac{\phi^0(C_2)}{\phi^0(C_1)} \right]^2$$

et les valeurs de x_+ , y_+ , x_0 , x_- , a et b sont alors fixées.

Puisque l'on ne peut pas fermer de graphe sur ce réseau, nous avons la valeur exacte de $z_N(L)$:

$$z_N(L) = z_N^0(L) = \frac{(\kappa_+)^2 (\kappa_-)^2 (\kappa_0^2) (2a + 2b + 2)}{[\phi^+(C_1)]^2 [\phi^-(C_1)]^2 [\phi^0(C_2)]^2}$$

expression qui ne dépend que de a et b .

L'évaluation de G_1 nécessite le calcul des dérivées successives de a et b par rapport à L et de leur limite quand $L \rightarrow 0$, soit :

$$\lim_{L \rightarrow 0} a = 1$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} b = 1$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} a'_L = \frac{8}{5}$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} b'_L = -\frac{8}{5}$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} a''_L = -\frac{1342}{1000}$$

$$\lim_{L \rightarrow 0} b''_L = -\frac{1342}{1000}$$

On en déduit que $\lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial L^2} \text{Log } z(L) = 0.30933 \dots$ (7)

Compte tenu de (6) et (7) et puisque $\langle \mu^2 \rangle = \mu^2$

$$G_1 = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{3}{2} \frac{\partial^2}{\partial L^2} \text{Log } z(L) = 0.4640$$

On voit donc que l'effet stérique envisagé implique un ordre local anti-parallèle des dipôles moléculaires ($G_1 < 1$).

Si la valeur précise de G_1 dépend étroitement du modèle, le fait que cette valeur soit inférieure à 1 se conçoit aisément pour un modèle prenant en compte, dans une même pile de molécules, l'effet stérique entre les substituants les plus gros. La position du dipôle, dans la molécule, est, en effet, déterminée en général par la position du substituant : en se repoussant, les gros substituants de deux molécules voisines tendent donc à écarter les dipôles du parallélisme.

Les valeurs expérimentales dont on dispose sont les mesures de la constante diélectrique du 1-2-3 T.C.T.M.B et du 1-2 D.C.T.M.B par Darmon [12] et des dérivés pentasubstitués du benzène par Balcou [13]. Ces mesures ont été réalisées sur des poudres et, par conséquent l'on ne dispose pas de mesures de l'anisotropie ce qui ne facilite pas la comparaison entre expérience et théorie.

Dans les cas du T.C.T.M.B et du D.C.T.M.B, la valeur expérimentale du facteur de corrélation moyen G est voisine de 0.5 à la température ambiante ce qui indique que les dipôles s'ordonnent localement de façon antiparallèle.

Brot et Darmon [14] ont étudié les composés de molécules polaires en partant de l'idée que les interactions électrostatiques sont responsables du désordre orientationnel. Ces auteurs ont effectué un calcul de Monte-Carlo du facteur de corrélation diélectrique G en ne prenant en compte que les interactions entre dipôles permanents. Les résultats figurent en (VII-11). Ce calcul conduit à une valeur de G inférieure à 1 et rend compte de l'évolution générale en fonction de la température mais il n'y a pas accord dans le détail entre G mesuré et calculé. Les auteurs attribuent d'ailleurs ce désaccord à la présence d'effets stériques qu'ils ont ignorés.

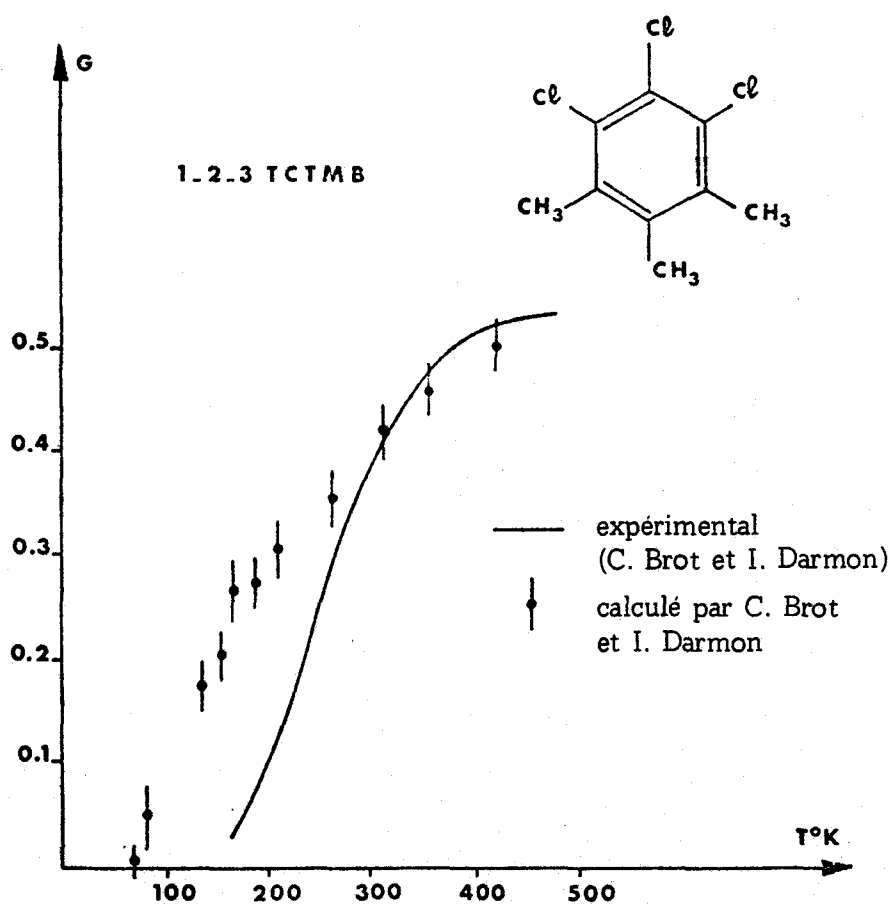


Figure VII-11

Sans pouvoir confronter parfaitement les valeurs du facteur de corrélation diélectrique calculées dans les hypothèses d'effets dipolaires et stériques puisque l'on ne sait pas si le facteur calculé par la méthode de Monte-Carlo [14] représente G_1 ou G moyen, on peut constater cependant que ces effets conduisent tous les deux à un ordre local antiparallèle des molécules d'une pile, ce qui est en accord avec l'expérience.

Il faut signaler que pour un composé non polaire tel que le dichlorodurène ($C_6(CH_3)_4Cl_2$) étudié par Messenger [15], un calcul de potentiel, dans la seule hypothèse d'interactions de Van der Waals entre atomes non liés, permet de localiser les minimums du potentiel de la phase à désordre orientationnel. Ce calcul suggère de plus l'existence d'un ordre local qui correspond effectivement à l'ordre à longue portée observé expérimentalement en phase ordonnée basse température.

L'énergie qui gouverne la transition et l'ordre local ne semble donc pas forcément d'origine électrostatique. Des études plus complètes, expérimentales et théoriques, des corrélations dans ces composés très anisotropes présenteront un très grand intérêt.

CONCLUSION

Bien que les *effets stériques* dans les cristaux à désordre orientationnel aient été très souvent signalés dans la littérature lors de l'analyse des structures et qu'ils aient été invoqués parfois pour justifier qualitativement tel ou tel comportement expérimental, leurs implications n'étaient jamais connus exactement.

Au cours de ce travail, nous avons étudié, sur un certain nombre de cas typiques, les *corrélations intermoléculaires* impliquées par ces effets et plus généralement par des interactions de tout ou rien. Nous avons donc été amenés à mettre au point un ensemble de méthodes de calcul qui rende possible l'analyse de leur influence. Il fallait que ces méthodes soient adaptées à la fois à ce type d'interaction et aux différentes propriétés physiques qui sont sensibles aux corrélations.

C'est ainsi que nous avons montré comment la méthode de développement en série de graphes faibles fermés peut s'adapter à ce genre de problème et permet d'évaluer avec précision la *fonction de partition de configuration*. Dans le développement en série, le terme d'ordre zéro recouvre l'approximation de Bethe ; les termes suivants ne font intervenir que les graphes fermés et assurent de ce fait une convergence très rapide. On peut de cette façon analyser plus précisément l'entropie de transition d'un cristal plastique. Nous avons montré ainsi, sur le cas particulier du succinonitrile que les effets stériques réduisent l'entropie de plus d'une unité.

Nous avons mis au point, ensuite une technique de renormalisation des graphes qui permet d'obtenir la fonction de partition du cristal *en présence d'un champ électrique*, sous forme d'un développement en série de graphes fermés, très convergent. On en déduit alors une expression très précise *du facteur de corrélation diélectrique* g . Dans le cas du succinonitrile, nous avons mis en évidence que les effets stériques induisent un ordre local de type *ferroélectrique*, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux connus.

Dans le cas des dérivés substitués du benzène, nous avons montré comment les effets stériques peuvent être traités par un *modèle linéaire* pour lequel le développement en graphes faibles donne la valeur exacte de la fonction de partition avec ou sans champ. Le calcul correspondant du facteur de corrélation diélectrique établi à partir d'un modèle simplifié

d'interactions, montre que l'ordre local *antiferroélectrique* de ces composés a certainement en partie, une origine stérique.

Nous avons présenté ensuite une méthode de calcul de la diffusion élastique (neutrons ou rayons X) qui permet, en chaque point de l'espace réciproque, d'exprimer directement celle-ci sous forme d'un *développement en série*. Celui-ci ne fait intervenir que des graphes connectés dont seules les extrémités sont de degré un. L'avantage de cette méthode est d'éviter l'emploi des fonctions de corrélation individuelles. Même si l'on ne peut sommer les graphes jusqu'à l'infini, ce qui serait indispensable pour tenir compte parfaitement des effets à longue portée, on peut obtenir aisément la valeur exacte des premiers ordres d'un développement et analyser directement la convergence en chaque point. Nous avons testé cette méthode sur le cas de la *glace* hexagonale qui est un cas typique d'interactions par tout ou rien. Nous avons pu reconstituer ainsi les figures de diffusion expérimentales.

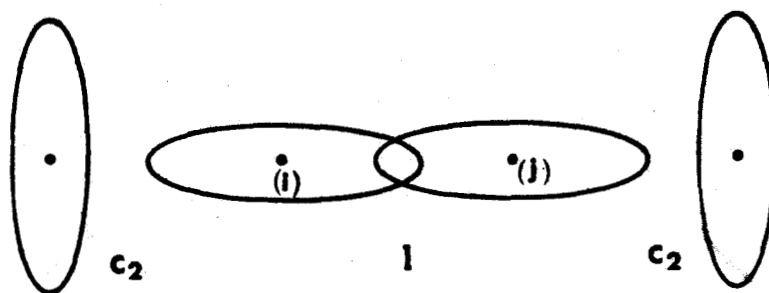
En ce qui concerne le *succinonitrile*, cette méthode de calcul nous a permis de montrer que la présence de diffusion X intense à des angles de Bragg anormalement élevés, était due en grande partie aux corrélations intermoléculaires d'origine stérique. Mais dans ce cas, où seules nos mesures de diffusions X sont disponibles, de multiples effets élastiques et inélastiques influencent le diagramme et rendent une analyse exacte très difficile. Des corrélations d'autre origine doivent certainement intervenir.

Nous avons montré sur un modèle simple que la méthode des graphes faibles permet de traiter les cas où les réorientations des molécules sont couplées à des déplacements de grande amplitude de molécules ou d'atomes voisins par l'intermédiaire des répulsions stériques. Le cas du cyanure de sodium (Na^+CN^-) que nous avons traité en est l'illustration et nous a permis de montrer comment une telle interaction structure un diagramme de diffusion des rayons X.

Nous avons traité des cas qui pour la plupart relèvent d'un modèle de Frenkel à désordre orientationnel discret. Nous avons déjà signalé que ce modèle est toujours un peu schématique. De plus, les effets stériques n'impliquent pas toujours des restrictions aussi nettes que celles que

nous avons pu décrire. En fait, dans les cristaux à désordre d'orientation, les effets de tout ou rien sont toujours un peu *relâchés* et nous allons, pour conclure, montrer comment l'on peut prendre en compte ce relâchement dans un développement en graphes faibles fermés tout en gardant la précision du calcul.

Prenons comme modèle de référence, le cas d'un cristal désordonné où les molécules, situées au noeud d'un réseau cubique simple, peuvent prendre trois orientations perpendiculaires entre elles selon les directions [100] et sont symétriques par rapport au site envisagé. Ce pourrait être le cas des phases plastiques de $C_S HF_2$ ou $C_S N_3$ *. On admet maintenant la présence possible d'un certain nombre de paires de molécules proches voisines en position schématisée par la figure ci-dessous (position I)



Si il y a N molécules sur le réseau, soit γN le nombre total de paires de ce type I . Ce nombre est implicitement fonction de l'énergie nécessaire pour amener les molécules dans ces orientations relatives. Nous allons supposer que la différence d'énergie entre les configurations C_1 et C_2 correspondant aux deux types de compatibilité, est faible devant l'énergie nécessaire à la création d'une paire de type I et nous prendrons indifféremment ces deux états comme états d'énergie nulle.

Déterminons maintenant le nombre de paires C_1 et C_2 en fonction de γ pour le réseau envisagé.

De façon générale, supposons que les γN paires se répartissent de la façon suivante :

* E.F. Westrum Jr Communication privée.

$x_1 \gamma_N$ est le nombre de paires I simples.

$x_2 \gamma_N$ est le nombre de paires I qui appartiennent à un triplet.

Il y a donc $\frac{x_2 \gamma_N}{2}$ triplets de ce type.

$x_i \gamma_N$ est le nombre de paires I qui appartiennent à un "(i+1) plet".

Il y a donc $\frac{x_i \gamma_N}{i}$ "(i+1) plet".

La valeur de i est absolument quelconque et suffisamment grande pour que tous les cas possibles soient envisagés.

Un "(u+1) plet" de molécules en configurations relatives I entraîne à ses extrémités la formation automatique de deux paires C_2 . Pour x_u paires groupées en "(u+1) plets" il y a donc formation de $2 \frac{x_u}{u} \gamma_N$ paires C_2 .

Le nombre total de paires C_2 générées directement par les configurations I est donc :

$$2 \sum_{u=1}^i \frac{x_u}{u} \gamma_N$$

Les molécules non impliquées dans des paires de type I sont au nombre total de :

$$N \left\{ 1 - \sum_{u=1}^i \frac{(u+1)}{u} x_u \gamma \right\}$$

Chacune de celles-ci créent deux paires de type C_2 en plus des précédentes.

Le nombre total de paires de type C_2 est donc :

$$2N \left[1 - \gamma \sum_{u=1}^i x_u \right] = 2N [1 - \gamma]$$

Puisque le nombre total de paires est $3N$, il y a $N(1+\gamma)$ paires de types C_1 .

On constate donc que le nombre de paires I, C_1 , C_2 est indépendant du mode de répartition des paires de type I.

La fonction de partition de ce problème s'écrit de la façon suivante :

$$z = \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} A(s_i s_j) \quad (1)$$

Si l'on assigne aux paires de type I une énergie 2ω alors

$$\begin{aligned} A(s_i s_j) &= \exp(-2\beta\omega) \\ &\text{pour une configuration } \langle ij \rangle \text{ de type I} \\ &= 1 \\ &\text{pour une autre configuration de type } C_1 \text{ ou } C_2 \end{aligned} \quad (2)$$

En faisant tendre éventuellement ω vers l'infini, on retrouve l'exclusion totale pour le type I.

De façon à pouvoir effectuer un développement en série, et par analogie avec les problèmes de tout ou rien, on définit :

$$A(s_i s_j) = \frac{\kappa - \lambda C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{\phi(s_i s_j)} \quad (3)$$

où $C_{ij}(s_i) = +x$ si la molécule i dans l'état s_i amène un groupement sur $\langle ij \rangle$
 $= -y$ sinon. (4)

$\phi(s_i s_j)$ est un facteur de normalisation qui permet de rendre compatibles les définitions (2) et (3).

Pour obtenir à la limite correspondant à $\lambda = 1$ l'encombrement stérique strict, on pose $\kappa = x^2$ de sorte que :

$$\frac{x^2(1-\lambda)}{\phi(I)} = \exp(-2\beta\omega) \quad (5)$$

et $\frac{x^2 + \lambda xy}{\phi(C_2)} = \frac{x^2 - \lambda y^2}{\phi(C_1)} = 1$

Pour une configuration d'ensemble donnant lieu à γN paires de I, nous avons calculé le nombre de paires de type C_1 et C_2 ; on peut donc écrire la fonction de partition sous la forme suivante :

$$z_N = \sum_{\{s\}} \frac{\prod'_{\langle ij \rangle} [x^2 - \lambda C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)]}{[\phi(I)]^{\gamma N} [\phi(C_2)]^{2N(1-\gamma)} [\phi(C_1)]^{N(1+\gamma)}}$$

$$= \frac{1}{[\phi(C_2)]^{2N} [\phi(C_1)]^N} \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} [x^2 - \lambda C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)] \left[\frac{\phi^2(C_2)}{\phi(I) \phi(C_1)} \right]^{\gamma N}$$

(6)

Pour éliminer les termes dépendant de γ , nous fixons λ en imposant la relation suivante :

$$\phi^2(C_2) = \phi(C_1) \phi(I) \quad \text{soit} \quad \frac{(x^2 + \lambda xy)^2}{x^2(1-\lambda)(x^2 - \lambda y^2)} = \exp 2\beta\omega \quad (7)$$

La fonction de partition s'écrit finalement :

$$z_N = \frac{1}{[\phi(C_2)]^{2N} [\phi(C_1)]^N} \sum_{\{s\}} \prod'_{\langle ij \rangle} [x^2 - \lambda C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)]$$

(8)

Le développement en série de z_N fait apparaître les puissances successives de λ , qui est le paramètre de base de la perturbation produite par le relâchement de l'effet stérique. Pour éliminer les graphes ouverts il suffit d'imposer encore la relation :

$$\sum_{s_i} C_{ij}(s_i) = 0 = x - 2y \quad (9)$$

Le terme prépondérant (ordre 0 du développement) s'écrit :

$$z_N^0 = \frac{(x^2)^{3N} 3^N}{(x^2 + \lambda_{xy})^{2N} (x^2 - \lambda_{y^2})^N} \quad (10)$$

et

$$z_N = z_N^0 \sum_{\{s\}} \frac{1}{3^N} \prod'_{\langle ij \rangle} \left[1 - \frac{\lambda C_{ij}(s_i) C_{ji}(s_j)}{x^2} \right] \quad (11)$$

Ce mode de développement est analogue à ceux décrits dans les chapitres III et IV, mais ici, la présence du facteur énergétique rend possible une étude plus réaliste des problèmes physiques. Il constitue une étape vers un calcul plus général des corrélations intermoléculaires dans les cas où le potentiel est quelconque et quand les orientations ne peuvent plus être décrites par un modèle de Frenkel.

Dans un avenir prochain, nous avons l'intention d'utiliser la méthode des graphes pour traiter ces cas plus généraux. Nous comptons l'utiliser, également, pour étudier d'autres effets physiques qui mettent en évidence les corrélations tels que l'effet Kerr et le taux de dépolarisation des raies Rayleigh.

Un problème immédiat nous préoccupe en ce qui concerne la diffusion élastique : c'est-à-dire trouver une méthode de renormalisation qui nous permette, comme cela a pu être fait pour le facteur de corrélation diélectrique, de développer directement l'intensité diffusée en série de *graphes fermés*. La difficulté ici provient bien sûr de la présence du facteur de phase. Si l'on arrivait à résoudre cette question on obtiendrait alors un développement en série dont le terme d'ordre zéro recouvrirait l'approximation de Bethe.

Annexe 1

En guise d'introduction à la méthode de développement en série de graphes faibles, nous reproduisons ici, brièvement, le développement en tangente hyperbolique du modèle de Ising à spin $\frac{1}{2}$ qui en est un cas particulier extrêmement simple.

La fonction de partition du système de spins $\frac{1}{2}$ sur un réseau à N sites, peut être écrite de la façon suivante :

$$z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left[- \sum_{\langle ij \rangle} \beta V(s_i s_j) \right] = \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} \exp -\beta V_{ij}(s_i s_j) \quad (1)$$

seules les interactions entre spins premiers voisins sont prises en compte. La première sommation porte sur l'ensemble des 2^N configurations possibles, le produit est étendu aux paires de proches voisins. Si q est la coordination du réseau, il y a $\frac{Nq}{2}$ paires de ce type.

L'énergie d'interaction entre sites voisins peut prendre deux valeurs :

$$V_{ij}(s_i s_j) = \begin{cases} V_0 - J & \text{si } s_i = s_j \\ V_0 + J & \text{si } s_i \neq s_j \end{cases} \quad (2)$$

On peut donc écrire :

$$V_{ij}(s_i s_j) = V_0 - s_i s_j J \quad (3)$$

$$\text{et } z_N = \exp(-\beta \frac{Nq}{2} V_0) \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} \exp(\beta s_i s_j J) \quad (4)$$

si l'on applique l'identité

$$e^{A\eta} = \cosh A + \eta \sinh A = \cosh A (1 + \eta \tanh A) \quad (5)$$

où $\eta = \pm 1$

On obtient alors :

$$z_N = \left[\exp(-\beta V_0) \cosh \beta J \right]^{\frac{Nq}{2}} \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + s_i s_j \tanh \beta J) \quad (6)$$

si l'on pose $\kappa = \beta J$ et si $\tanh \kappa \ll 1$, on peut développer l'expression (6) :

$$z_N = (\exp -\beta V_0 \cosh \beta J)^{\frac{Nq}{2}} \times 2^N \times \sum_{\{s\}} \left(1 + \prod_{\langle ij \rangle} s_i s_j \tanh \kappa + \sum_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} \sum s_i s_j s_k s_l \tanh^2 \kappa + \dots \right) \prod_{i=1}^N \frac{1}{2} \quad (7)$$

On peut associer à chaque terme un graphe du réseau, mais puisque l'on a l'identité

$$\sum_{s_i} s_i = 0 \quad (8)$$

les seuls graphes non nuls sont les graphes fermés. Le poids d'un graphe G à e côtés est donné par :

$$W_{Ge} = \sum_{\{s\}} \prod_{\substack{\langle ij \rangle \\ \text{dans } G}} s_i s_j \tanh \kappa \prod_{i=1}^N \frac{1}{2} \quad (9)$$

Si on effectue une sommation partielle sur les sommets non contenus dans le graphe (G), on obtient :

$$W_{Ge} = \sum_{\substack{\{s\} \\ \text{dans } G}} \prod_{\substack{\langle ij \rangle \\ \text{dans } G}} s_i s_j \tanh \kappa \prod_{i \in G} \frac{1}{2} \quad (10)$$

on peut donc sommer sur chaque sommet indépendamment

$$W_{Ge} = \prod_{i \in G} \sum_{s_i} \frac{s_i^{\sigma_i} (\tanh^{\sigma_i/2} \kappa)}{2} \quad (11)$$

où σ_i est le degré du site i dans le graphe (il y a σ_i côtés du graphe qui aboutissent en i).

L'identité (8) montre que tous les graphes ayant des sommets de degré impair ont un poids nul et finalement la fonction de partition est proportionnelle à :

$$2^N \left[1 + \sum_e \sum_{G_e} N(e) W_{G_e} \right]$$

avec :

$$W_{G_e} = \left(\frac{1}{2} \right)^v \prod_{i \in G_e} \sum_{s_i} s_i^{\sigma_i} \tanh^{\sigma_i/2} \kappa$$

où v est le nombre de sommets du graphe, la sommation sur e porte sur tous les graphes fermés n'ayant pas de sommet de degré impair.

Annexe 2

(relative au Chapitre VI)

CONTRIBUTION DES GRAPHES FERMES A 4 COTES DANS LE DEVELOPPEMENT DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR LE SUCCINONITRILE.

1) (1) et (k) n'appartiennent pas au graphe

Ce sont tous les graphes fermés à 4 côtés (carré) du réseau moins ceux qui pourraient passer par (1) et (k).

- Tous les graphes fermés à 4 côtés contribuent pour :

$$N \frac{(-6)^4}{(15)^4 (x^2)^4} \langle F \rangle^2 \sum_{\vec{R} \neq 0} \exp(-i\vec{Q}\vec{R}) \times 3N \quad (1)$$

- Ceux qui passeraient par (1) et (k)

si (1) et (k) sont premiers voisins, il y a 20 carrés à décompter

$$(20 = 24 - 4)$$

si (1) et (k) sont deuxièmes voisins, il y a 23 carrés à décompter

$$(23 = 24 - 1)$$

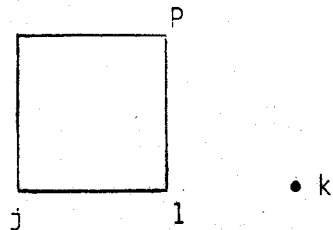
si (1) et (k) sont plus éloignés, il faut décompter les 24 carrés pouvant passer par les sites, donc :

$$(-) N \frac{(-6)^4}{(15)^4 (x^2)^4} \langle F \rangle^2 \left\{ 20 \sum_{R=1}^6 \exp -i\vec{Q}\vec{R} + 23 \sum_{R=7}^{18} \exp -i\vec{Q}\vec{R} + 24 \sum_{R=19}^N \exp -i\vec{Q}\vec{R} \right\} \quad (2)$$

2) (1) ou (k) appartiennent au graphe

- (1) et (k) éloignés

Pour chaque sommet il y a 12 carrés.



Pour les 12 carrés passant par le site (1), la contribution est :

$$N \frac{(-6)^3}{(15)^4 (x^2)^4} \sum (B_{jp}) \times \langle F^* \rangle \times \sum_{R=19}^N \exp -i\vec{Q} \cdot \vec{R} \quad (3)$$

La contribution totale est donc

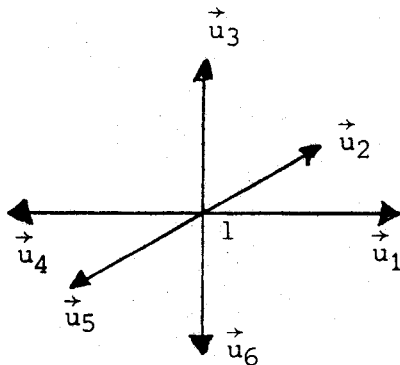
$$N \frac{(-6)^4}{(15)^4 (x^2)^4} \times 24 |\langle F \rangle|^2 \sum_{R=19}^N \exp -i\vec{Q} \cdot \vec{R} \quad (4)$$

Ce terme compense exactement la troisième partie de la correction.

- (1) et (k) premiers voisins

Il y a 8 carrés en jeu en (1) et 8 en (k). Si (k) est à l'extrémité du vecteur \vec{u}_1 , par exemple, la contribution du sommet 1 est :

$$N \frac{(-6)^3}{(15)^4 (x^2)^4} \times \langle F^* \rangle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{u}_1) \left[\sum_{\text{en 1}} B_{ij} - \underbrace{(B_{12} + B_{13} + B_{15} + B_{16})}_{B'_1} \right]$$

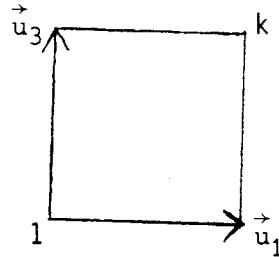


La contribution totale est donc :

$$N \frac{(-6)^3}{(15)^4 (x^2)^4} \left\{ -12 \times 24 \langle F \rangle^2 \left[\cos \vec{Q} \cdot \vec{u}_1 + \cos \vec{Q} \cdot \vec{u}_2 + \cos \vec{Q} \cdot \vec{u}_3 \right] - 4 \langle F \rangle \sum_{i=1}^3 \text{Réal} \left[B'_i \exp i\vec{Q} \cdot \vec{u}_i \right] \right\}$$

- (1) et (k) deuxièmes voisins

La somme des contributions pour (k) en $(\vec{u}_1 + \vec{u}_3)$ et en $-(\vec{u}_1 + \vec{u}_3)$ est :



$$N \frac{(-6)^3}{(15)^4 (x^2)^4} \left\{ 12 \times 24 |<F>|^2 \cos \vec{Q}(\vec{u}_1 + \vec{u}_3) \right. \\ \left. + 4 <F> \text{ Réel} \left[B_{13} \exp i\vec{Q}(\vec{u}_1 + \vec{u}_3) \right] \right\}$$

3) (1) et (k) appartiennent au graphe

- (1) et (k) premiers voisins

La somme des contributions pour (k) en \vec{u}_1 et en $-\vec{u}_1$

$$N \frac{(-6)^2}{(15)^4 (x^2)^4} \times 4 \text{ Réel} \left[(B_{13} B_{16} + B_{12} B_{15}) \exp i\vec{Q} \vec{u}_1 \right]$$

- (1) et (k) deuxièmes voisins

Pour une direction un seul graphe contribue. La somme des contributions en $(\vec{u}_1 + \vec{u}_3)$ et $-(\vec{u}_1 + \vec{u}_3)$ est :

$$N \frac{(-6)^2}{(15)^4 (x^2)^4} \times 2 \text{ Réel} \left[B_{13}^2 \exp i\vec{Q}(\vec{u}_1 + \vec{u}_3) \right]$$

- TABLE DES MATIERES -

Chapitre I-	<u>INTRODUCTION</u>	1
Chapitre II-	<u>QUELQUES EXEMPLES D'EFFETS STERIOUES DANS DES CRISTAUX A DESORDRE ORIENTATIONNEL</u>	11
	1 - Le Cyclohexane ($C_6 H_{12}$).....	12
	2 - Le 1 - 2 - 3 Trichloro 4 - 5 - 6 Triméthylbenzène (TCTMB).....	15
	3 - Le Succinonitrile.....	17
	3-a <i>Quelques propriétés caractéristiques de la phase plastique</i>	17
	3-b <i>Structure du Succinonitrile</i>	20
	3-c <i>Diffusion des Rayons X par le Succinonitrile en phase plastique</i>	23
Chapitre III-	<u>CALCUL DE L'ENTROPIE DU SUCCINONITRILE PAR LA METHODE DES GRAPHES FAIBLES FERMES</u>	32
	1 - Expression de la fonction de partition de configuration.....	34
	2 - Développement en série de la fonction de partition....	36
	2-a <i>Fonction de Compatibilité</i>	36
	2-b <i>Développement convergent en série de graphes fermés de la fonction de partition</i>	38
	2-c <i>Poids des différents termes du développement</i>	41
	2-d <i>Signification de Λ^0</i>	46
	3 - Taux d'Isomères Trans.....	47
	4 - L'Entropie de Configuration du Succinonitrile.....	48
	4-a <i>Formule théorique</i>	48
	4-b <i>Valeur numérique de l'Entropie de Configuration du Succinonitrile</i>	49

Chapitre IV - <u>CALCUL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DU SUCCINONITRILE</u> <u>PAR LA METHODE DES GRAPHS FAIBLES FERMES</u>	54
1 - Formulation des Equations de base pour la Constante diélectrique.....	55
1-a <i>Le Facteur de corrélation G</i>	57
1-b <i>Formule de Kirkwood - Fröhlich</i>	62
2 - Influence des effets Stériques sur la Constante diélectrique d'un ensemble de dipôles désordonnés : le Succinonitrile en phase plastique.....	65
2-a <i>Description schématique des "Configurations stériques" d'une molécule</i>	65
2-b <i>Développement de G en série de graphes fermés : nécessité d'une renormalisation</i>	66
2-c <i>Valeurs expérimentales du facteur de corrélation diélectrique et comparaison avec le calcul théorique</i>	74
 Chapitre V - <u>CALCUL DE LA DIFFUSION ELASTIQUE COHERENTE DES NEUTRONS</u> <u>PAR LA GLACE Ih A L'AIDE D'UN DEVELOPPEMENT EN SERIE</u> <u>DIRECTE</u>	81
1 - Formulation de la diffusion élastique.....	82
2 - Développement en série de la diffusion élastique cohérente : Exemple de la Glace Hexagonale.....	85
2-a <i>Règles de la glace et Formulation de Nagle pour la fonction de partition (Résumé)</i>	87
2-b <i>Développement en série directe de la diffusion élastique</i>	90
a) <i>Expression générale de $\chi_1(\vec{Q})$</i>	90
b) <i>Evaluation des différents termes du développement en série</i>	94
c) <i>Résultats et discussions</i>	98

Chapitre VI - <u>INFLUENCE DES EFFETS STERIQUES SUR LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR LE SUCCINONITRILE</u>	114
1 - Formulation de l'Intensité diffusée.....	116
2 - Diffusion des rayons X par le Succinonitrile.....	121
2-a Développement en série de $\chi(Q)$ dans un cas d'empêchement stérique	121
2-b Calcul de la diffusion totale et comparaison avec l'expérience.....	124
 Chapitre VII - <u>INFLUENCE DES EFFETS STERIQUES SUR QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DU CYCLOHEXANE, DE Na⁺ CN⁻ ET DE CERTAINS DERIVES DU BENZENE</u>	132
1 - Effets stériques et entropie de transition du cyclohexane.....	133
2 - L'Encombrement stérique et la diffusion des rayons X du Cyanure de Sodium.....	135
2-a Nature du désordre dans Na CN.....	135
2-b Influence des réorientations corrélées de l'ion CN ⁻ sur la diffusion des rayons X.....	137
3 - L'Encombrement stérique et les Corrélations dans certains dérivés du Benzène : un modèle linéaire....	143
3-a La fonction de partition.....	143
3-b La Constante diélectrique.....	149
 <u>CONCLUSION</u>	157