

50376
1978
31

50376
1978
31

THÈSE

présentée à

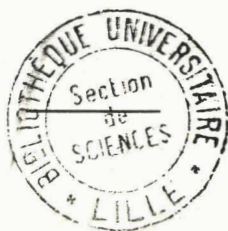
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE
(U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE)

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude DAMIEN

PROPRIÉTÉS DYNAMIQUES DE L'ADAMANTANE, CRISTAL PLASTIQUE



Soutenue le 3 Février 1978 devant la Commission d'examen :

M. E. CONSTANT,	Professeur à l'Université de Lille 1	Président
M ^{me} M. LAMBERT,	Directrice du Laboratoire Léon Brillouin Gif-sur-Yvette. Professeur	} Rapporteurs
M. R. FOURET,	Professeur à l'Université de Lille 1	
M. K. H. MICHEL,	Professeur à l'Université de Saarbrücken (RFA)	} Examineurs
M. B. HENNION,	Ingénieur. Laboratoire Léon Brillouin	
M. A. HULLER,	Professeur à l'Université de Dortmund (RFA)	
M. J. JOFFRIN,	Co-Directeur de l'Institut Laue-Langevin Grenoble. Professeur	

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

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

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

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. BONTE Antoine	Géologie Appliqué
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE 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. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
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
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
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. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
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 Corpusculai
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
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M.	BEGUIN Paul	Mécanique
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.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAKIR Sabah	Algèbre
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.	GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NOTELET Francis	Electrotechnique
M.	NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	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.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

«L'inexprimable est souvent la
meilleure partie de nous-mêmes»

S. VAN DE WEYER

à Francine,

à Frédéric,

à mes Parents,

à tous ceux dont l'amitié m'a été une aide précieuse.

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université de Lille 1, dans le Laboratoire de Physique des Solides (Dynamique des Cristaux Moléculaires) que dirige Monsieur le Professeur FOURET.

Monsieur FOURET m'a accueilli dans son Laboratoire et a toujours su rendre accessibles les moyens matériels indispensables pour mener à bien cette étude quand le besoin s'en faisait sentir.

J'ai également été sensible à l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche et aux conseils avisés qu'il m'a donnés pour le valoriser. Je le prie de trouver ici un gage sincère de ma reconnaissance envers lui.

Madame LAMBERT Professeur à l'Université de Paris, Monsieur CONSTANT Professeur à l'Université de Lille 1, Monsieur HÜLLER Professeur à l'Université de Dortmund, Monsieur JOFFRIN Professeur à l'Université de Paris et Monsieur MICHEL Professeur à l'Université de Saarbrücken ont accepté de juger mon travail. Je suis sincèrement honoré qu'ils m'aient ainsi accordé une caution scientifique d'une exceptionnelle qualité et je tiens à les assurer de ma profonde gratitude.

Que Bernard HENNION fasse aussi partie de ce jury me fait particulièrement plaisir et je l'en remercie.

Je dois à ce "neutronicien" d'envergure internationale une grande partie de mes connaissances en diffusion neutronique expérimentale, acquis décisif dans le cadre de ce travail. Je pense pouvoir mieux situer les sentiments que je ressens en disant que sa disponibilité, sa clairvoyance et sa grande compétence m'ont permis de réaliser un "rêve de gosse"... travailler dans un réacteur nucléaire.. toucher les neutrons du doigt !

Cette étude en diffusion neutronique m'a aussi permis d'établir à Grenoble, avec Roland CURRAT, une collaboration très amicale et très fructueuse. Puisse-t-il ne pas se laisser séduire par les sirènes scientifiques américaines et ne donner ainsi la possibilité de la renouveler !

Une partie du travail expérimental présenté dans ce mémoire a été effectuée en collaboration avec Monsieur DEPRez.
Nos routes, longtemps parallèles, ont ensuite divergé. Je n'en oublie pas pour autant que je lui dois beaucoup et en particulier, je crois, de m'avoir appris

à cerner au plus près des conditions expérimentales et à les analyser avec un minimum de subjectivité.

Il a été pour moi l'exemple d'un physicien aux connaissances étendues et précises et je lui sais gré de l'effort qu'il a fait pour me les transmettre.

A l'époque où ce travail hésitait à naître, j'ai partagé mes difficultés et mes appréhensions avec Michel MULLER qui venait d'hériter de la lourde responsabilité de la "cave", cet austère laboratoire souterrain où naissent, vivent et parfois meurent les monocristaux que nous fabriquons. J'ai trouvé en lui un collaborateur réfléchi, inlassablement dévoué et qui, à force de ténacité, a certainement atteint dans son domaine un niveau de compétence qui ferait le bonheur de tout laboratoire, si prestigieux soit-t-il. C'est un plaisir pour moi que de lui dire merci pour l'aide efficace qu'il m'a fournie dans cette période difficile où les mois et les années passent vite à essayer de faire croître ce "bon monocristal", moitié travail scientifique et moitié oeuvre d'art !

Au cours de l'élaboration de ce travail, j'ai également fait un appel fréquent tantôt à l'aide, tantôt au sens critique de plusieurs de mes collègues et amis - Marcel MORE, Jacques LEFEBVRE, Hubert FONTAINE et Willy LONGUEVILLE - dont la présence ou l'avis m'ont été précieux. Ils peuvent, à volonté, accepter ma reconnaissance sincère ou mon aide en retour ou même les deux !

J'adresse à Mademoiselle CHOMBART mes vives félicitations pour son travail de dactylographie et mes remerciements pour sa gentillesse.

Il ne serait enfin pas possible de clore ce long avant-propos sans y mentionner le travail important que Messieurs RAFFAUD, CAREY et VILAIN ont accompli en se chargeant des dessins, de la polycopie et de la confection de ce mémoire. Je les assure de toute ma gratitude.

|| 1 - INTRODUCTION ||

Défiez-vous du premier mouvement...c'est le bon !

TALLEYRAND

Parmi les domaines qui retiennent actuellement l'attention de nombreux physiciens du solide, les cristaux plastiques occupent une place importante. Nous verrons dans la suite que ces cristaux, d'un type particulier, sont le siège de mouvements internes qui les apparentent à la fois aux liquides et aux solides. Ces cristaux constituent donc bien des sujets d'études pour la catégorie des physiciens du solide qui s'intéressent aux lois et aux mécanismes responsables des vibrations dans les réseaux cristallins généralement appelés "dynamique des réseaux" ainsi que pour l'étude des mouvements moléculaires dans les liquides et les solides.

Les premiers travaux de dynamique ont naturellement porté sur les exemples les plus simples et les pionniers ont cherché à comprendre ces mécanismes en étudiant des solides atomiques ou ioniques simples et inorganiques.

Les solides organiques moléculaires, plus complexes, n'ont été abordés que bien plus tard, il y a environ une quinzaine d'années.

Il fallait en effet que le formalisme très puissant que *BORN* et *VON KARMAN* avaient établi dès 1912 soit suffisamment bien maîtrisé par les chercheurs pour être extrapolé à des cristaux de ce type.

C'est en 1954 que *BORN* et *HUANG* publient leur "Dynamical theory of crystal lattices" qui à la fois détaille et élargit les bases de la théorie initiale. Les premières expériences de dynamique sur les cristaux moléculaires n'apparaissent cependant qu'au début des années 60 quand les progrès technologiques les rendent possibles mais surtout quand on commence à disposer de monocristaux moléculaires organiques.

Si la nature est prodigue en monocristaux inorganiques minéraux, elle est au contraire très avare en monocristaux organiques moléculaires.

Il est intéressant de remarquer à ce propos que ce sont très souvent les mêmes chercheurs qui ont maîtrisé les techniques de croissance des monocristaux moléculaires et qui les ont étudiés. Ceci s'explique par la difficulté à faire "pousser" ces cristaux, par le peu d'empressement que mettent les laboratoires de cristallogénèse industrielle à entreprendre ces croissances et par la réticence des laboratoires chimiques eux-mêmes à synthétiser ces composés qui ne semblent intéresser pour l'instant que la recherche fondamentale.

Il aurait cependant été fort préjudiciable pour la physique du solide que de tels cristaux n'aient pu être étudiés car ils se sont avérés tout à fait dignes d'intérêt. Leur nombre est certes considérable mais ils ne sont composés pour l'essentiel que d'un tout petit nombre d'atomes différents, moins de 10 mais avec une écrasante majorité pour C et H, le carbone et l'hydrogène.

Leur étude a donc permis de mieux connaître le comportement de ces quelques atomes et ceci d'autant mieux qu'ils étaient engagés dans des molécules où les chimistes organiciens pouvaient, presque à volonté, déplacer tel élément, le "libérer" ou le "bloquer".

Bien que l'existence de phases intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide soit connue depuis très longtemps, l'étude des mouvements de vibration dans ces phases particulières n'avait, jusqu'à une époque très récente, pas été abordée.

Placés entre deux mondes, celui du liquide et celui du solide, cristaux plastiques et cristaux liquides pourraient être présentés comme appartenant au monde du désordre partiel.

Venant du liquide c'est le caractère partiel qui importe, venant du solide c'est l'apparition du désordre.

Après avoir consacré une étude antérieure à la dynamique d'un cristal moléculaire ordonné, nous avons donc estimé qu'il était utile d'entreprendre celle d'un cristal plastique.

Acquérir des informations de cette nature, c'est en effet se donner des éléments essentiels pour comprendre par quels mécanismes précis se fait le passage de l'état solide à l'état liquide, quelles sont les grandeurs physiques qui "pilotent" ces changements, pourquoi et comment s'effectuent les transitions de phase.

Apporter des réponses à des questions aussi vastes aurait été bien trop ambitieux pour ce travail qui ne constitue qu'une modeste contribution.

C'est néanmoins à cet endroit et dans ce cadre que s'insère cette étude de la dynamique de l'adamantane en phase désordonnée.

La raison du choix de ce cristal a bien sûr été ... sa simplicité relative.

Avant d'indiquer le plan de ce travail, il est sans doute souhaitable de revenir sur deux notions qui viennent d'être évoquées et qu'il importe de définir au moins de manière succincte car elles permettent de comprendre la ligne directrice qui a été adoptée.

En premier lieu il importe de définir ce qu'est un cristal plastique. Il faut ensuite expliquer ce que l'on peut étudier en matière de vibrations dans les structures cristallines.

LES CRISTAUX PLASTIQUES

L'examen des propriétés thermodynamiques des composés chimiques fait apparaître, pour certains d'entre eux, une entropie de fusion particulièrement faible. Ces composés ont généralement une structure assez simple et sont souvent "globulaires" au sens donné à cet adjectif par *TIMMERMANS* : les groupements ou les molécules sont soit susceptibles d'effectuer des rotations autour d'un axe et d'engendrer ainsi un encombrement quasi-sphérique autour de leur centre de gravité (cyclohexane, camphre, succinonitrile, acide pivalique, adamantane, triéthylène-diamine...) soit plus simplement de symétrie très élevée (CH_4 , CCl_4 , CBr_4 , pentaérythritol...).

L'existence de ces composés dans des phases intermédiaires entre liquide et solide faisait apparaître le phénomène de fusion comme la superposition de deux effets distincts, bien qu'ayant tous deux pour origine l'agitation thermique des molécules : la fluidité et l'isotropie.

Quand la température est assez élevée, l'énergie thermique devient si importante que les limites du cristal tendent à disparaître : la substance fond.

Si elles en ont la place, les molécules ainsi libérées peuvent alors effectuer des rotations autour de leur centre de gravité puis des translations de ce point dans toutes les directions : on obtient un liquide isotrope.

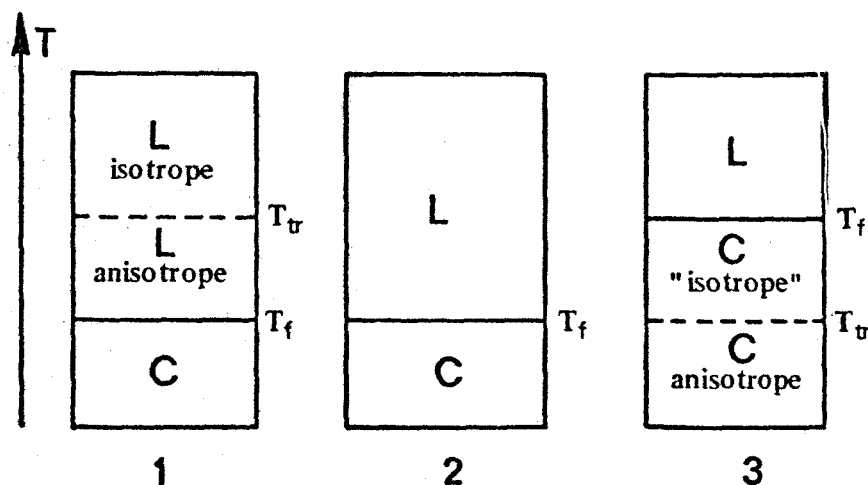
Les composés qui donnent des liquides anisotropes sont généralement des molécules très allongées qui, à cause de doubles liaisons, sont dans l'impossibilité de se plier. Elles ont une forme de bâtonnet et ont besoin de beaucoup de place pour pouvoir tourner librement sauf bien sûr autour de l'axe d'allongement.

Il existe donc dans ces liquides des directions privilégiées qui engendrent une anisotropie qui ne disparaît, par dilatation du liquide, qu'une fois franchi le point de transition situé à une température supérieure à la température de fusion.

Dans les cristaux plastiques au contraire, la liberté de rotation existe déjà à l'état cristallin en raison de la forme ou de l'encombrement sphérique des molécules. Ce n'est qu'au point de fusion qu'est brisée la cohésion du cristal.

Dans les deux cas, fusion et "isotropie" ne se produisent pas à la même température. Par élévation de la température, dans les cristaux liquides, la fluidité arrive en premier ; dans les cristaux plastiques, c'est l'"isotropie" qui est d'abord réalisée.

Un schéma classique emprunté à *TIMMERMANS* résume très bien les situations possibles :



- 1 : Cristal anisotrope → Cristal liquide anisotrope → Liquide isotrope
 2 : Cristal anisotrope → → → Liquide isotrope
 3 : Cristal anisotrope → Cristal "isotrope" → Liquide isotrope

MÉTHODES D'ÉTUDE DES VIBRATIONS DANS LES RÉSEAUX CRISTALLINS ORDONNÉS

Les travaux portant sur les vibrations dans les cristaux ont été menés, dès l'origine, avec deux optiques différentes.

Il y a d'un côté les chercheurs qui s'intéressent au détail des forces interatomiques (intermoléculaires) et qui concentrent donc leur attention sur des cristaux ayant des structures relativement simples ne comportant qu'un petit nombre d'atomes (molécules) dans la maille primitive.

Ils peuvent ainsi faire porter leurs efforts sur la physique de base des forces interatomiques (intermoléculaires) en limitant au strict minimum les complications qui découlent, dans ce genre de problème, d'un nombre élevé de degrés de liberté.

Les données expérimentales sont généralement acquises grâce à la diffraction et à la diffusion des rayons X ou des neutrons thermiques. Elles sont interprétées en termes de modes collectifs de vibration.

De nombreux articles ont trait à ce genre d'études qui ont été largement couronnées de succès.

D'un autre côté, il existe des chercheurs en physique moléculaire et des spectroscopistes qui étudient tous les types de cristaux même ceux formés de molécules ou d'ions. Leur méthode d'étude leur permet d'obtenir des informations malgré le grand nombre d'atomes dans la maille primitive et malgré la structure souvent compliquée de ces cristaux.

Ils se donnent pour but de comprendre le comportement dynamique des molécules ou des ions au sein du cristal en le comparant au comportement en situation isolée (dans le liquide ou en solution par exemple).

Les données expérimentales sont essentiellement fournies par la spectroscopie et l'interprétation fait appel à la notion de molécule individuelle en interaction avec un environnement et non pas à des vibrations collectives comme dans le cas précédent.

La théorie de *BORN - VON KARMAN* permet en principe d'étudier la dynamique de tous les cristaux, indépendamment de leur structure, en utilisant un même formalisme. On attribue pour cela à chaque atome du cristal 3 degrés de liberté. On établit les équations du mouvement que l'on résoud pour obtenir les déplacements atomiques au cours des vibrations du réseau.

Pour des cristaux compliqués comme ceux qu'étudient souvent les spectroscopistes, il y a cependant de sérieuses restrictions pratiques à l'application de ce formalisme. Il y a en premier lieu la difficulté du calcul lui-même : le nombre des degrés de liberté est tel que les calculs dépassent vite les possibilités des ordinateurs les plus puissants.

Il y a également le fait que la représentation physique des molécules considérées comme des entités effectuant globalement des mouvements d'oscillation de translation (vibrations) et de rotation (librations) est complètement perdue. Elle ne peut, au mieux, être reconstruite qu'a posteriori, une fois que les valeurs de tous les déplacements atomiques sont connues... si elles le sont.

C'est pour cette raison qu'a été définie une nouvelle approche des problèmes de dynamique dans les cristaux compliqués. Elle consiste, chaque fois que l'on peut caractériser au sein du cristal des groupements d'atomes liés (qui peuvent d'ailleurs être des molécules), à les considérer comme des ensembles rigides ce qui simplifie considérablement le problème posé.

Le critère physique de base permettant de considérer un groupement comme rigide est que les forces de cohésion entre atomes du groupement soient nettement plus grandes que celles qui lient les atomes du groupement aux autres atomes du cristal.

L'existence de deux échelles de forces différentes permet, au moins en première approximation, de les considérer séparément et sans interactions entre elles.

Il est alors possible d'examiner séparément les effets des déformations intramoléculaire et intra-groupement.

L'analyse peut même, si nécessaire, être poussée plus loin en rétablissant le couplage entre modes externes et internes par l'intermédiaire d'une méthode de perturbation.

Ces méthodes d'étude s'appliquent de façon classique et avec succès à de nombreux cristaux ordonnés.

Il nous a paru intéressant de voir dans quelle mesure elles pouvaient être étendues à un cristal désordonné. En raison de la forme presque sphérique des molécules et du petit nombre d'orientations distinctes, on pouvait en effet s'attendre à ce que, dans l'adamantane, l'influence du désordre soit modérée : c'est l'idée qui a sous-tendu ce travail.

Le Chapitre 2 est consacré à une revue rapide des expériences faites et des articles écrits en dehors de ce travail. On y précise en particulier la position du problème au départ de cette étude.

Les Chapitres 3 à 7 sont plus particulièrement consacrés à la présentation des résultats expérimentaux acquis sur l'adamantane en vue d'en préciser la dynamique :

Chapitre 3 : Cristallogénèse de $C_{10}H_{16}$ et $C_{10}D_{16}$

Chapitre 4 : Mesure des constantes élastiques ultrasonores

Chapitre 5 : Etude en diffusion Brillouin

Chapitre 6 : Diffusion cohérente inélastique des neutrons

Chapitre 7 : Diffusion cohérente élastique des neutrons en fonction de la température

Dans cette partie, certains résultats sont éventuellement analysés et comparés à ceux qui proviennent d'autres expériences.

Le Chapitre 8 est consacré à l'interprétation d'un maximum de données expérimentales au moyen d'un modèle dynamique basé sur des hypothèses aussi simples que possible. Après la Conclusion qui constitue le Chapitre 9, le lecteur trouvera 5 Annexes numérotées de A à E.

Elles contiennent des informations "techniques" dont la présence est nécessaire dans un travail de thèse mais qui, insérées dans l'exposé, l'auraient inutilement alourdi.

Annexe A : Coefficients de couplage réduits par les opérations de symétrie

Annexe B : Expressions de la matrice dynamique pour les 3 directions de haute symétrie du cube

Annexe C : Expressions littérales des coefficients de couplage en fonction des paramètres des potentiels d'interaction

Annexe D : Valeurs particulières des fréquences de phonons en limite de zone de Brillouin. Constantes élastiques en fonction des coefficients de couplage

Annexe E : Résultats de l'application de la théorie des représentations à un cristal de symétrie $Fm\bar{3}m$

En fin d'ouvrage on trouvera un répertoire alphabétique des articles ou ouvrages cités dans le texte, une liste des légendes des figures permettant de retrouver aisément une information contenue dans l'une d'elles ainsi qu'une Table des Matières.

|| 2 - POSITION DU PROBLEME PHYSIQUE ||
|| AU DEBUT DE CETTE ETUDE ||

L'adamantane, de formule chimique $C_{10}H_{16}$, est un solide moléculaire présentant de nombreuses propriétés physiques intéressantes. Il devait donc logiquement faire l'objet de nombreuses études.

Sa forte tension de vapeur qui amène le cristal à se sublimer rapidement et la difficulté à fabriquer des échantillons monocristallins et à les usiner, ont cependant été un frein important dans la réalisation de plusieurs expériences classiques, qui fournissent des informations essentielles mais qui nécessitent des échantillons cristallographiquement orientés.

Dans ce chapitre, nous allons résumer les informations acquises sur l'adamantane en dehors de ce travail et nous préciserons aussi dans quel esprit a été conduite cette étude.

2.1. ETUDES ANTÉRIEURES SUR $C_{10}H_{16}$

L'adamantane a été isolée pour la première fois par *LANDA & MACHACEK* (1933) comme composant infime du naphta extrait du puits de Hodonin en Tchécoslovaquie. Plusieurs méthodes de préparation synthétique de l'adamantane ont ensuite été mises au point dont la plus connue est sans doute celle de *Von SCHLEYER* (1957) mais les rendements sont malheureusement toujours faibles ce qui ajoute le handicap du prix aux travaux nécessitant une quantité importante de produit, la cristallogénèse par exemple.

L'adamantane, tricyclo $\left|^{3311}\right|$ décane (voir la Fig. 2a), est l'hydrocarbure saturé polycyclique le plus simple. Les atomes de carbone forment une cage qui rappelle celle du réseau cristallin du diamant ce qui en explique le nom.

C'est de plus le prototype d'une importante famille de composés de type diamant obtenus en remplaçant certains atomes de la cage par d'autres atomes : Si, N, P pour les groupements $\equiv C-H$ et O, S pour les $=CH_2$.

Signalons par exemple que le remplacement des quatre groupements $\equiv C-H$ par des atomes $\equiv N$ trivalents conduit à la molécule $C_6H_{12}N_4$ qui est l'hexaméthylène-tétramine (HMT), l'urotropine des pharmaciens.

- Hydrogène
- Carbone

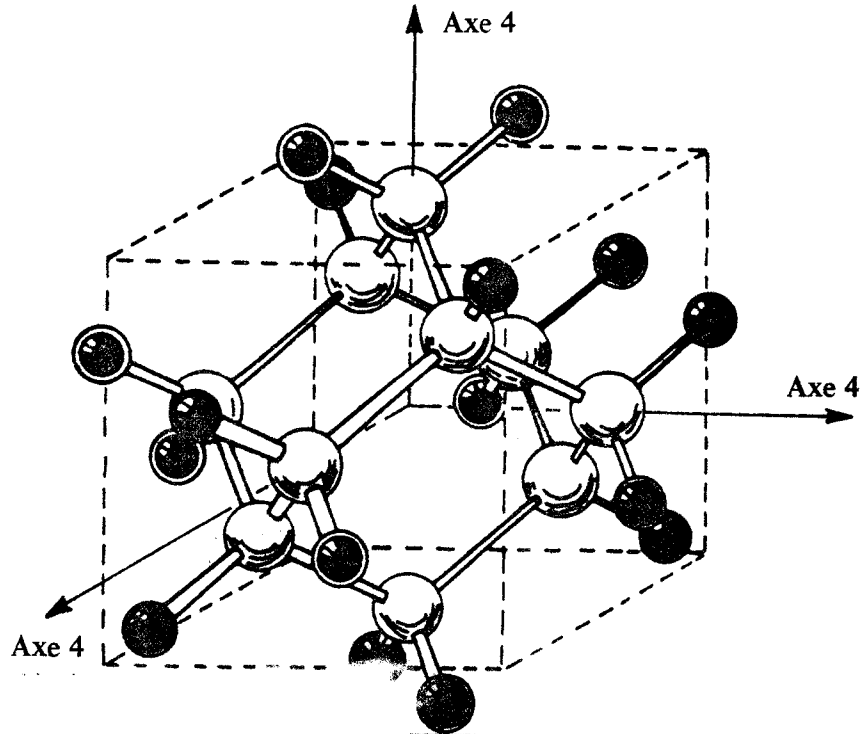


Figure 2a : Molécule d'adamantane (symétrie 43 m).

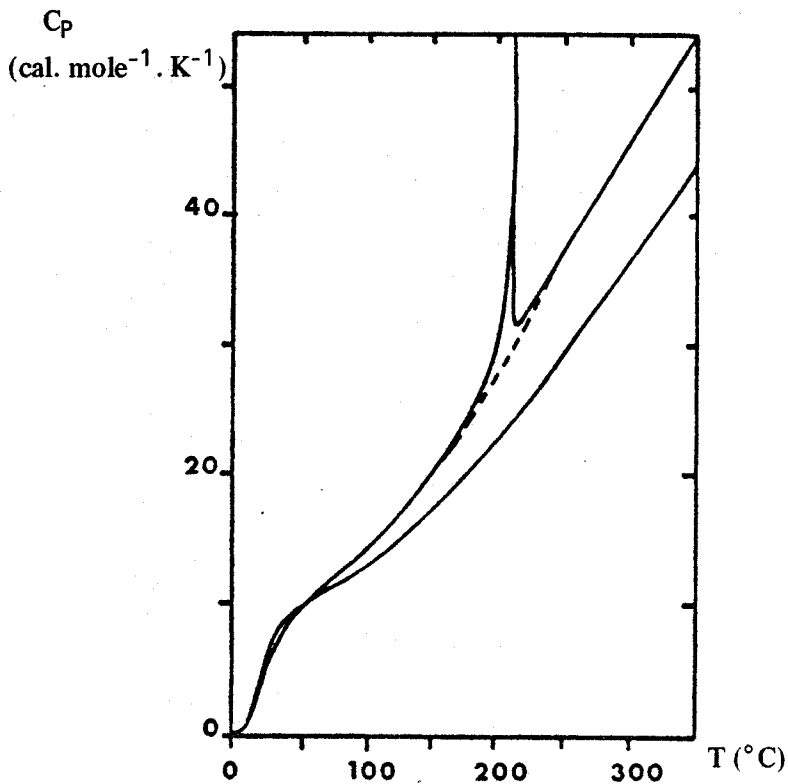


Figure 2b : Chaleur massique à pression constante (HMT et Adamantane).

Toutes ces molécules ont des formes hautement symétriques, elles sont quasi-sphériques ou "globulaires". Les corps ont des propriétés intéressantes et souvent inhabituelles (*TIMMERMANS*).

Certaines de ces propriétés, haut point de fusion ($T_f = 541$ K mais uniquement en tube scellé pour l'adamantane, ce qui est très au dessus des points de fusion des hydrocarbures linéaires ou cycliques de poids moléculaire comparable), sublimation importante... ont été décelées immédiatement, d'autres n'étant révélées que beaucoup plus tardivement.

La première étude de structure aux rayons X a été faite à température ambiante par *NOWACKI (1945)*, *GIACOMELLO & ILLUMINATI (1945)* qui ont proposé une structure cubique à faces centrées de paramètre 9.54 \AA avec $Z = 4$ molécules par maille cubique et un groupe d'espace $F\bar{4}3m (T_d^2)$.

Solide moléculaire assez dur, l'adamantane présente des propriétés mécaniques fort différentes des solides plastiques habituels (succinonitrile ou acide pivalique). C'est en 1960 que *CHANG & WESTRUM* découvrent le caractère "plastique" de ce corps en mettant en évidence (Fig. 2b) une transition de phase associée à une anomalie dans la courbe $c_p(T)$ bien avant la fusion puisqu'à $T_c = 208.62$ K.

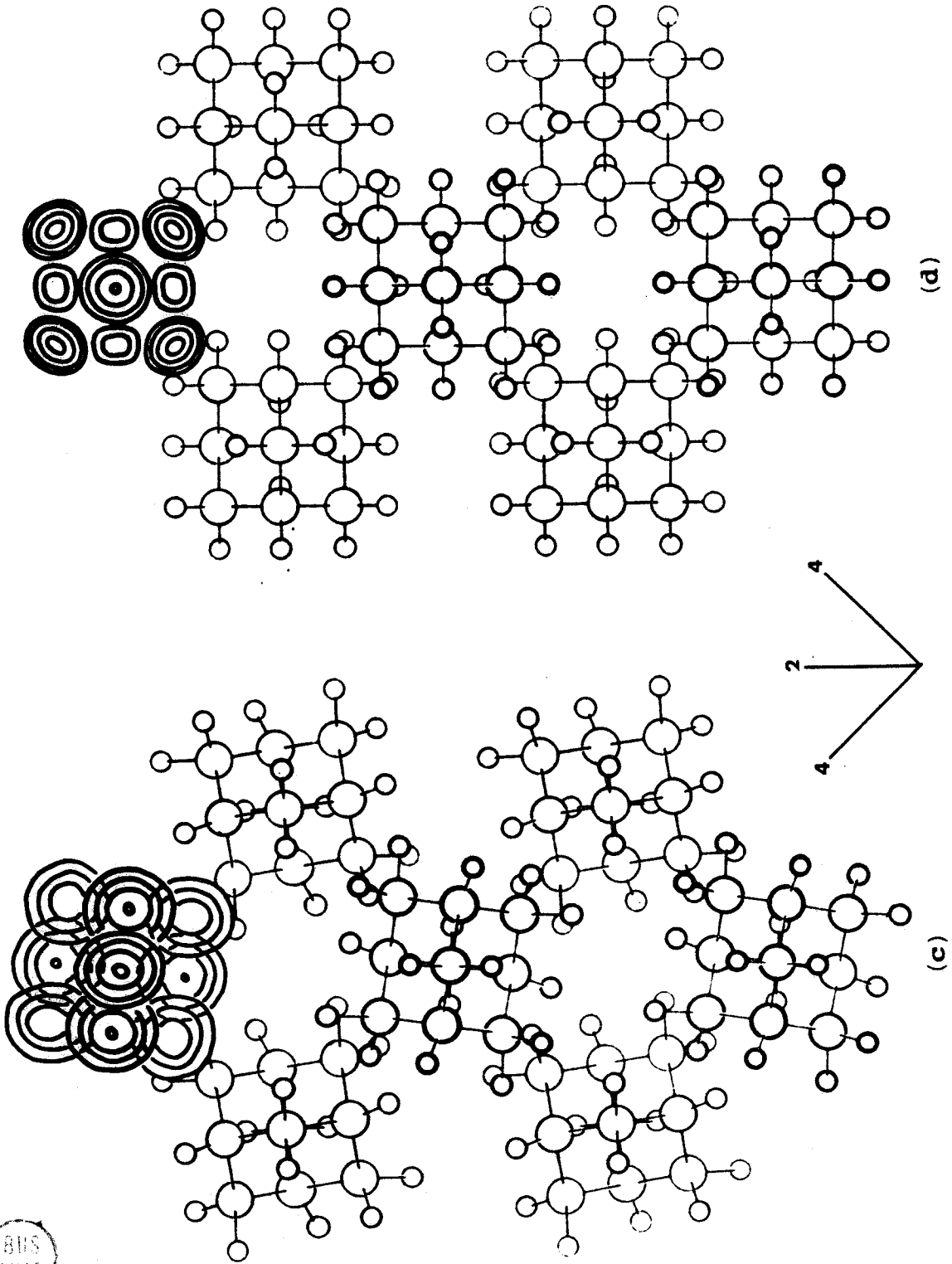
Cette transition est accompagnée d'une variation importante de l'entropie isotherme ($\Delta S = 3.87 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$) ; elle suppose évidemment une modification du réseau cristallin et des degrés de liberté de la molécule.

Une valeur de ΔS aussi importante laissait supposer que dans la phase cristalline stable à température ambiante, un certain désordre moléculaire n'avait jusqu'alors pas été détecté. C'est ce que confirmait une étude en RMN par *Mac CALL & DOUGLASS (1960)*.

NORDMAN & SCHMITKONS (1965) reprennent donc l'étude de la structure dans les deux phases ainsi mises en évidence. En phase basse température, ils attribuent à l'adamantane un réseau quadratique à corps centré appartenant au groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$ avec $Z = 2$ et des paramètres

$$a = 6.60 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 8.81 \text{ \AA} \quad \text{à} \quad T = 163 \text{ K}$$

Le coefficient de reliabilité obtenu par affinement par moindres carrés est de 8 %. Par rapport à l'arrangement de la phase haute température, les molécules ont subi une rotation de 9° par rapport aux axes a et b (Fig. 2c, d).



Figures 2c, d :
Structure de l'adamantane dans les deux phases (axe c vertical)
(c) phase ordonnée (d) phase désordonnée

En phase haute température ces auteurs confirment le réseau cubique à faces centrées avec $Z=4$ et $a=9.45\text{Å}$ mais penchent pour un groupe spatial $Fm\bar{3}m$ correspondant à une structure désordonnée, les molécules pouvant occuper deux orientations distinctes (+ et -) par rotation de 90° autour de $\bar{4}$.

Leur affinement conduit cependant, en phase basse température, à des positions atomiques correspondant à une molécule aplatie donc déformée et ne présentant pas la symétrie cubique.

Cette anomalie incite *DONOHUE & GOODMAN (1967)* à reprendre l'affinement ; ils confirment le groupe spatial mais trouvent, pour des positions atomiques conformes à la symétrie cubique, un facteur de reliabilité nettement plus faible que le précédent.

De leur côté, *BRATTON & SZILARD (1967)* complètent les mesures calorimétriques en mesurant l'enthalpie de sublimation à la transition :

$$H(T_c) = 14.9 \text{ k cal.mole}^{-1}$$

et comparent leurs résultats à ceux qu'avaient obtenus *KITAIGORODSKY & MIRSKAYA (1962)*. Utilisant les résultats théoriques établis à propos de l'adamantane par *BIEM (1963)* puis par *CHEN & DVORAK (1968)*, plusieurs expérimentateurs essaient alors de résoudre le problème du comportement dynamique.

STOCKMEYER & STILLER (1967 - 1968 - 1969) établissent par diffusion neutronique que la molécule effectue des sauts de réorientation (fréquence voisine de $0.8 \cdot 10^{11}$ Hz) qui sont responsables du désordre dynamique. Ils proposent également une courbe de distribution de fréquences. Une étude analogue a été reprise par *LECHNER et HEIDEMANN (1976)* qui ont confirmé les résultats précédents.

RESING (1969) puis *LIU & DOWNS (1972)* reprennent les études en RMN afin de préciser la diffusivité des molécules en phase plastique, le temps de relaxation et les énergies d'activation.

A partir d'hypothèses sur les potentiels d'interaction, *SNYDER & SCHACHTSCHNEIDER (1965)* calculent les fréquences des vibrations internes et en proposent une attribution. Leur travail expérimental reste toutefois incomplet.

Ces mesures sont complétées par *WU, HSU & DOWS (1971)* en IR, par *BAILEY (1971)* en IR et en Raman puis par *THOMAS (1975)* en diffusion neutronique. Aucune de ces études n'a cependant été réalisée sur monocristal et la comparaison

entre fréquences calculées et mesurées laisse encore apparaître quelques difficultés au niveau des attributions.

S'appuyant sur les résultats expérimentaux de *STOCKMEYER, LUTY* (1970) propose une interprétation théorique complète de la dynamique, aussi bien en phase plastique qu'en phase ordonnée. Il calcule toutes les courbes de dispersion de fréquences ainsi qu'un histogramme de densité d'états. Ne disposant cependant ni de la fréquence principale de libration (dont aucune des expériences précédentes n'avait pu confirmer l'existence ni donner la valeur) ni des constantes élastiques de l'adamantane ni d'une analyse correcte de la symétrie par la théorie des groupes, cet auteur bâtit un modèle a priori peu réaliste et que ne vérifiera d'ailleurs aucune des mesures ultérieures.

2.2. LIGNE DIRECTRICE DE CETTE ÉTUDE

Telles étaient donc, à quelques omissions mineures près, les informations disponibles au début de ce travail dont le but était l'étude de la dynamique d'un cristal moléculaire plastique.

Familiarisés avec les problèmes relatifs aux cristaux moléculaires (*DAMIEN 1970*) et de l'HMT en particulier, ceux spécifiques des cristaux plastiques nous étaient peu ou pas connus.

L'intention initiale a donc été de mener cette étude par analogie avec celles qui avaient été faites sur HMT afin d'apprécier dans quelle mesure des hypothèses de travail valables pour un cristal moléculaire ordonné pouvaient encore s'appliquer à ce cristal désordonné de structure moléculaire et de symétrie cristalline très voisines.

Afin de s'en faire une idée aussi précise que possible, nous avons donc cherché à acquérir des informations expérimentales nombreuses et dans des domaines variés. Du point de vue théorique, l'approche de la dynamique de l'adamantane s'est faite dans le cadre d'hypothèses harmoniques dont nous avons essentiellement cherché à savoir de quels résultats expérimentaux elles permettaient de rendre compte. Une telle méthode devait inévitablement montrer sa limite ; il ne nous a malgré tout pas paru inutile de découvrir où passait cette limite et bien sûr, dans la mesure du possible, pourquoi.

|| 3 - FABRICATION DE MONOCRISTAUX ||
D'ADAMANTANE ||

3.1. MÉTHODES DE FABRICATION

Pour les cristaux moléculaires, trois méthodes de préparation peuvent être envisagées :

- la cristallisation en solution obtenue sur un germe aux dépens d'une solution saturée, soit par élimination de solvant soit par abaissement de température,
- la méthode de Bridgman - Stockbarger où le produit fondu se solidifie en franchissant très lentement un gradient de température très localisé,
- la condensation sur un point froid de la vapeur du produit lorsque la sublimation est importante (méthode de transport en phase vapeur).

De ces trois méthodes la première nécessite un transfert de solution saturée assez délicat (*DAMIEN - DEVOS - MORE 1973*) mais fournit directement un monocristal présentant des faces naturelles dont la planéité est très utile pour des expériences de propagation d'ondes ultrasonores ou de diffusion de la lumière.

La seconde suppose une grande stabilité du composé à une température nettement supérieure à la fusion. Elle nécessite en général un démoulage du cristal avant l'utilisation mais permet aussi des cristallogénèses in situ dans des conteneurs de formes particulières. La troisième suppose une pression de vapeur saturante importante à des températures facilement accessibles et contrôlables avec précision. Le cristal doit également être démoulé et manipulé avant l'utilisation.

3.2. ESSAIS RÉALISÉS

Habitué à la méthode de croissance en solution nous avons logiquement essayé de l'utiliser pour l'adamantane. Pour que cette méthode conduise à de bons résultats il faut trouver un solvant (ou un mélange de solvants) actif mais sans excès.

Des solvants trop actifs donnent en effet des solutions trop riches en soluté et le germe, dont la surface est faible en début d'expérience, est incapable de fixer la trop grande quantité de produit que libère un abaissement de température si faible soit-il. Il apparaît alors des défauts de croissance

sur les faces du cristal. Souvent aussi de nombreux parasites se développent sur les parois du thermostat et finissent rapidement par bloquer la croissance du germe. On observe également la formation de touffes d'aiguilles cristallines.

Dans le cas de l'adamantane, les solvants existent (C_6H_6 , hydrocarbures benzéniques, CCl_4 , C_2Cl_4 ...) mais ce sont tous des solvants extrêmement actifs.

Seul le méthanol est faiblement solvant de l'adamantane mais plusieurs essais n'ont permis d'obtenir que des germes de mauvaise qualité ou trop petits.

Avec les autres solvants tous les essais de fabrication de germes ont échoué.

Des essais de croissance d'un monocristal à partir d'adamantane fondue ont également été tentés.

Il est en effet possible de fondre l'adamantane en opérant en tube scellé sous vide ou sous gaz inerte.

Dans ces conditions, on obtient à $T_f \approx 541$ K un liquide fort réfringent en équilibre avec la vapeur d'adamantane dont la pression, à cette température, est voisine de 8 bars !

Une telle pression nécessite un sérieux blindage des ampoules qui perturbe gravement le gradient que le liquide est censé franchir. En outre les coefficients de dilatation du pyrex et de l'adamantane liquide et solide semblent fort différents car nous avons régulièrement constaté que le cristal éclatait lors du refroidissement. La température de fusion de l'adamantane est en effet l'une des plus élevées pour un composé organique et il faut faire varier la température de l'échantillon de près de 250 degrés pour le ramener à l'ambiante. Si on opère trop rapidement il y a choc thermique, si on opère lentement la durée du retour à la température ambiante est prohibitif.

Ces deux méthodes n'ayant pas conduit à des résultats satisfaisants, nous avons alors cherché à tirer parti de la forte sublimation de l'adamantane même à température ambiante (FLORIAN - 1968).

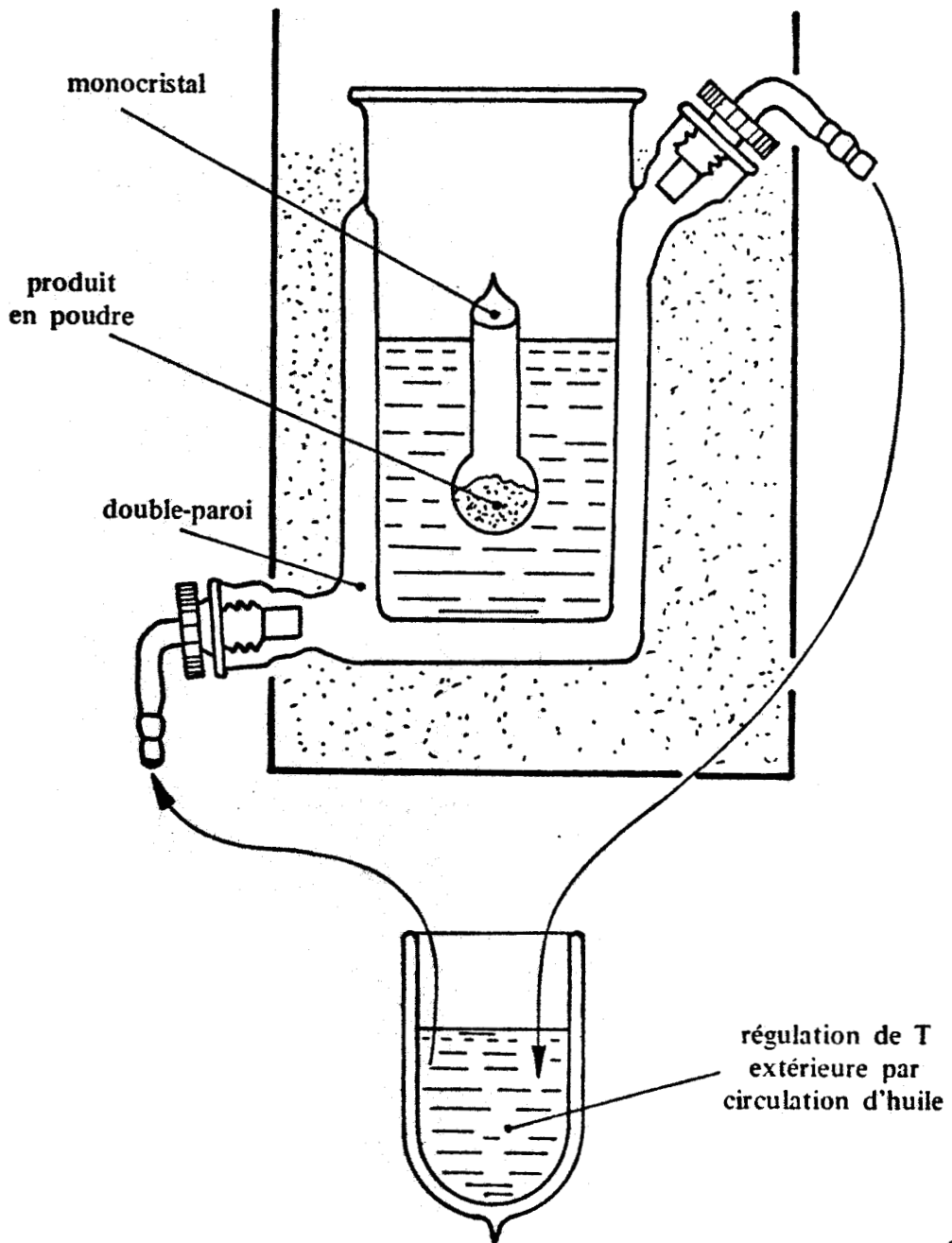


Figure 3a :
Thermostat à bain d'huile.



3.3. MÉTHODE DE TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

Deux appareils différents ont été successivement utilisés. Ils ont donné l'un et l'autre de bons résultats.

3.3.1. Thermostat à bain d'huile

La pression de vapeur très importante susceptible d'exister dans l'ampoule de croissance pour une température peu élevée et le prix relativement important de l'adamantane incitaient à choisir des conditions de croissance où les risques de bris étaient minimisés. Nous avons donc opté pour une température correspondant à une tension de vapeur voisine de 0.1 Bar c'est-à-dire 70°C.

Cette température interdit d'utiliser l'eau comme fluide thermostatique car l'évaporation serait considérable. C'est l'huile de vaseline qui remplit cet office.

Un ensemble de régulation comprenant un thermomètre à contact, une résistance chauffante et une pompe à palettes est logé dans un vase Dewar. La pompe fait circuler de l'huile dans la double paroi d'un thermostat cylindrique (Fig. 3a) contenant lui-même de l'huile qui se trouve ainsi régulée en température si le débit est suffisant.

Des mesures de stabilité thermique en un point donné du thermostat ont été faites. Elles montrent (Fig. 3b) qu'en émergeant lentement à l'air libre la pointe de l'ampoule de croissance au centre du thermostat on crée un point froid au niveau de cette pointe. Grâce à la grande inertie thermique de ce thermostat qui contient environ deux litres d'huile, la température est régulée à mieux que 1/10 de degré autour de 70°. De telles variations sont difficilement admissibles pour une croissance en solution mais conviennent tout à fait ici car elles n'influencent que sur la température du point froid en modifiant de façon minime la pression donc le nombre de molécules d'adamantane dans l'atmosphère de l'ampoule.

Les ampoules de croissance sont des tubes de Pyrex ou de quartz scellés sous vide et contenant de l'adamantane en poudre. Les diamètres intérieurs des tubes varient de 16 à 32 mm.

Le produit hydrogéné utilisé provenait des Laboratoires Kochlight.

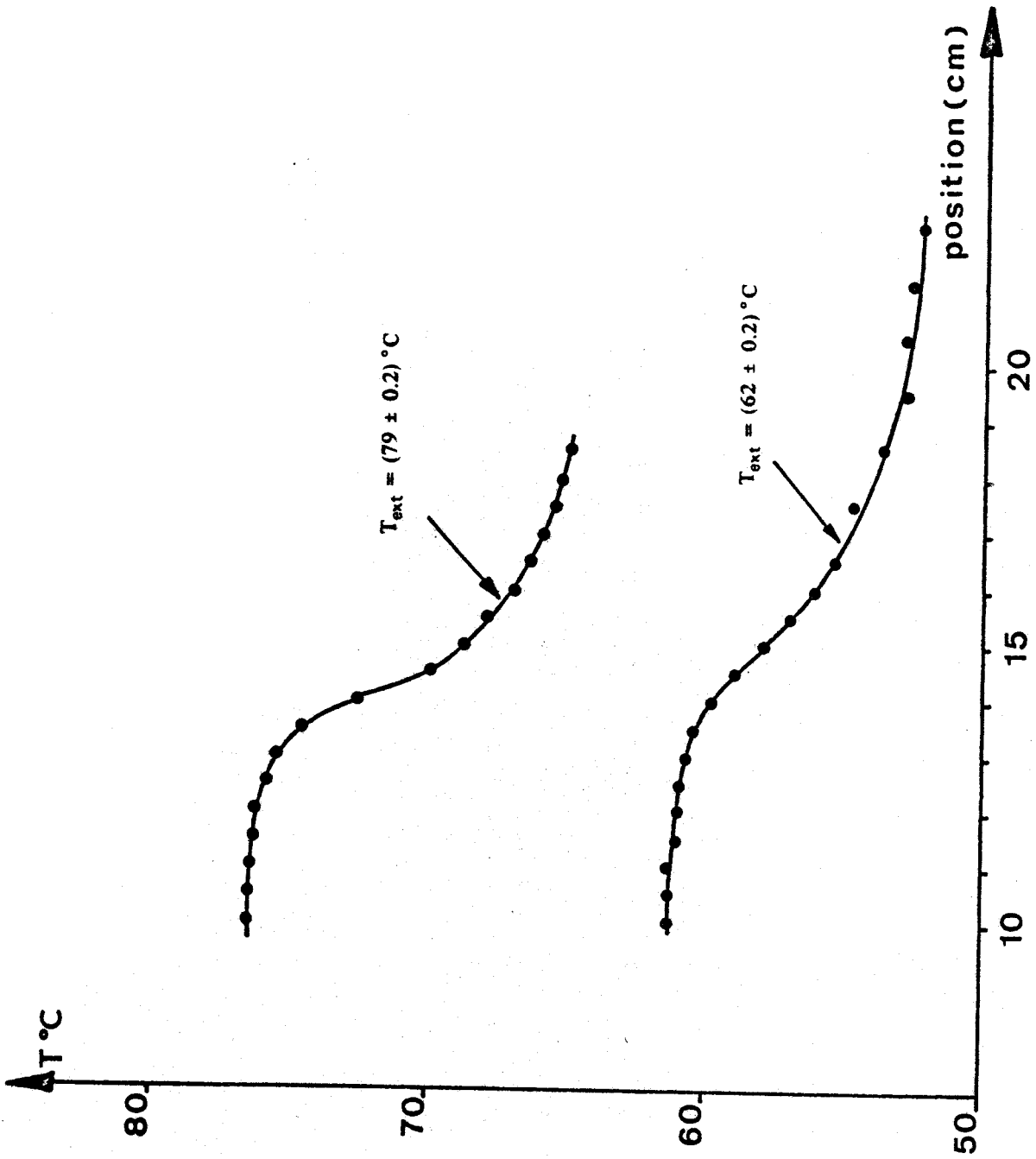


Figure 3b :

Gradient de température au voisinage de la surface.

Le plus gros monocristal que nous ayons obtenu par cette méthode a un diamètre de 32 mm et un volume de 22 cm³. Sa croissance a duré 2 mois et demi.

3.3.2. Thermostat à 2 liquides (d'après J.N SHERWOOD)

Cet appareil réalise un gradient de température entre le haut et le bas du tube central (Fig. 3c) au moyen de deux double-parois où circule la vapeur d'un liquide pur maintenu à l'ébullition par un chauffe-ballon. Le choix des deux liquides "haut" et "bas" règle l'importance du gradient. Les températures des deux parties sont donc parfaitement fixes si on excepte d'éventuelles variations de pression atmosphérique qui ne sont qu'exceptionnellement importantes et jamais brutales.

Simplicité de mise en oeuvre, pas de pièces mécaniques en mouvement, pas de vibrations importantes, températures fixes... cet appareil possède réellement de grandes qualités. Seuls un effet de cheminée qui modifie la position du gradient et une certaine difficulté à observer la nucléation dans la pointe de l'ampoule et à s'assurer de sa qualité peuvent être présentés comme de petits défauts.

Le diamètre des cellules utilisées atteint 20 mm.

Cette méthode de croissance à partir de la phase vapeur donne donc, dans le cas de l'adamantane, (ainsi d'ailleurs que pour d'autres cristaux moléculaires plastiques) d'excellents résultats.

Elle présente toutefois l'inconvénient que, dans la plupart des cas, le cristal se trouvant dans une ampoule de Pyrex ne peut pas être utilisé tel quel et doit être "démoulé". On dissout alors le verre avec de l'acide fluorhydrique et on se sert de la surpression existant entre l'air ambiant et l'ampoule pour chasser le cristal vers le fond de l'ampoule et le sortir après avoir coupé le tube de Pyrex. Ces opérations doivent être effectuées avec douceur si on veut éviter des contraintes trop fortes sur l'échantillon.

Il est possible pour certaines utilisations particulières de réaliser des monocristaux dans des ampoules sphériques en quartz. On se contente alors de les obturer afin d'éviter la sublimation du cristal vers l'extérieur et on les utilise sans démoulage par exemple pour des mesures en diffusion neutronique.

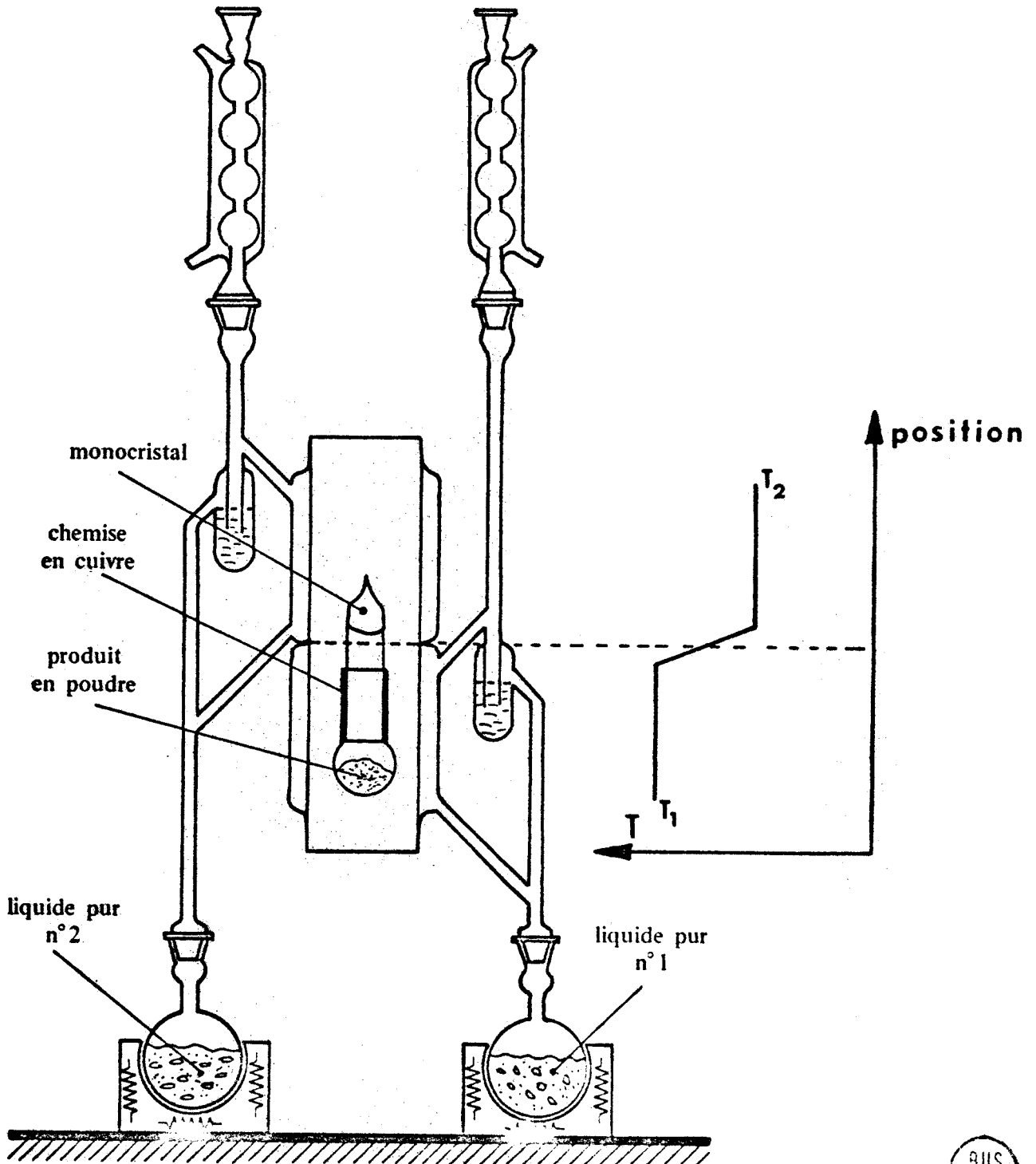


Figure 3c :

Thermostat à deux liquides (d'après J.N. SHERWOOD).

Cette technique supprime bien sûr les opérations d'usinage du cristal mais l'expérience nous a montré qu'elle était assez délicate à utiliser.

3.4. OPÉRATIONS D'USINAGE DES MONOCRISTAUX

Les monocristaux d'adamantane ainsi sortis de leur ampoule de croissance ne présentent donc ni forme propre ni faces naturelles. Il est par conséquent indispensable de repérer la position des divers éléments de symétrie.

Cette opération est réalisée en diffraction des rayons X au moyen de clichés de Laue qui permettent de repérer les axes de symétrie à mieux que 10' près.

Dans beaucoup d'expériences physiques il est nécessaire en outre de disposer de faces planes perpendiculaires à une direction donnée. Il faut donc tailler le cristal orienté.

L'appareil utilisé a fait l'objet d'une publication (DEPREZ - FONTAINE) et nous signalerons simplement les modifications indispensables à la réalisation de ces opérations de "sciage" sur l'adamantane.

Ces modifications concernent essentiellement l'apport de solvant sur le fil qui effectue la dissolution du cristal. Le solvant utilisé étant le benzène, il était indispensable, pour limiter l'évaporation du solvant d'humecter le fil aussi près que possible du cristal.

Ce problème a été résolu en adaptant sur les supports des guide-fil deux bras comportant un réservoir d'alimentation et un réservoir de récupération (car le benzène est toxique). Un système de siphon permet d'humecter un bouchon en mousse de plastique que traverse le fil.

Cette mousse, insoluble dans le benzène, se gorge de liquide. Le fil traverse donc en permanence une grosse goutte de benzène avant et après le cristal. A l'entrée il se charge donc de solvant, à la sortie il se nettoie. En réglant la hauteur des réservoirs on obtient un écoulement goutte à goutte du benzène qui

permet ainsi d'éliminer l'adamantane provenant de la coupe.

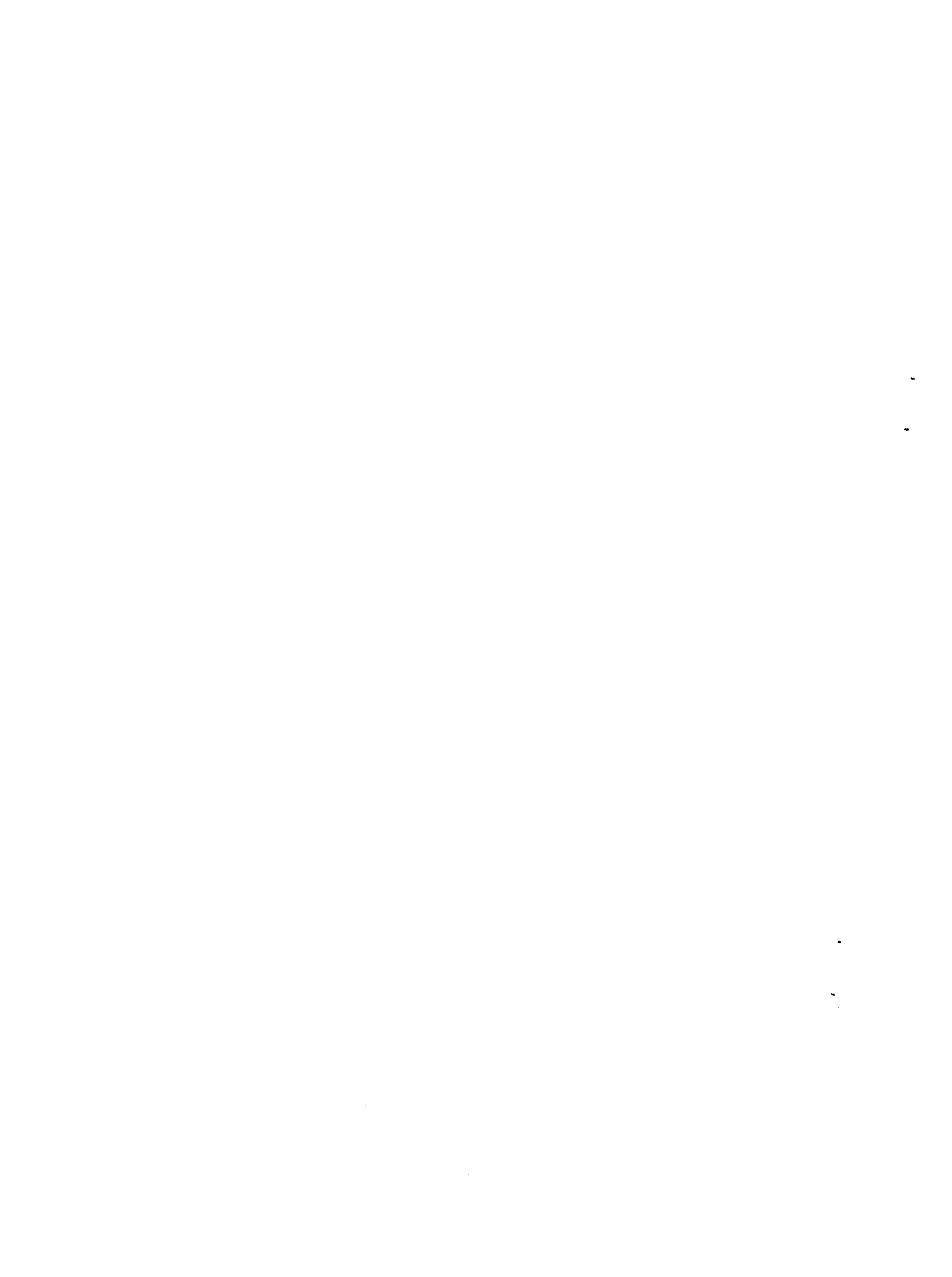
Cette adaptation a permis des coupes de bonne qualité où les défauts de planéité dus aux aller et retour du fil n'excèdent pas 0,02 mm.

L'association de cette scie à dissolution avec ^{le type} un diffractomètre à chambre de Laue permet de réaliser des faces dont l'orientation est déterminée à environ 20' près après sciage. Cette méthode de "sciage" est sans doute longue (environ 1 mm par heure pour un cristal de ϕ 15 mm) mais elle introduit certainement un minimum de perturbations dans le réseau cristallin ce qui est important en diffusion de la lumière où ces défauts induisent une importante diffusion Rayleigh parasite.

3.5. QUALITÉ DES MONOCRISTAUX OBTENUS

Un certain nombre de clichés de Laue ont été réalisés sur divers cristaux d'adamantane qui permettent d'apprécier la qualité de ces monocristaux.

Ces clichés ont en effet été réalisés en transmission au travers d'une grosse épaisseur de cristal (parfois 20 à 25 mm). On obtient dans ces conditions des taches de Bragg très allongées représentant la diffraction par toute la partie du cristal éclairée par le faisceau incident. L'aspect de ces taches, leur régularité et l'homogénéité de leur ^{le} noircissement permet donc de se faire une idée assez précise de la mosaïcité du monocristal. Nous avons couramment fabriqué des monocristaux de plusieurs cm^3 présentant des désorientations des plans réticulaires certes non mesurables par cette méthode mais certainement inférieures à 10' : de telles désorientations sont en effet mises en évidence sur les clichés de Laue en transmission.



|| 4 - MESURE DES CONSTANTES ELASTIQUES ||
|| ULTRASONORES DE $C_{10}H_{16}$ ||

Dans le but de bâtir un modèle moléculaire permettant une approche plus aisée des courbes de dispersion de fréquence en diffusion X ou neutronique, nous avons entrepris la détermination des constantes élastiques de l'adamantane. Ces constantes sont en effet liées aux pentes à l'origine des phonons acoustiques.

Leur connaissance précise simplifie la recherche de ces phonons en fournissant a priori le lieu de l'espace réciproque où doit se faire le balayage.

C'est par une méthode ultrasonore à basse fréquence que nous avons d'abord obtenu ces constantes élastiques.

4.1. PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES ÉCHOS ULTRASONORES

Les ondes ultrasonores sont obtenues par effet piézo-électrique inverse : une impulsion électrique de haute tension (1000 volts) mais très brève (durée $\approx 1 \mu\text{s}$) excite un transducteur piézoélectrique amorti mécaniquement. L'amplitude des oscillations s'annule donc très rapidement et seul un train d'ondes est transmis dans l'échantillon couplé au transducteur par un film mince d'une substance adaptée. Ce train d'ondes se réfléchit sur la face libre opposée et revient vers le transducteur qu'il excite alors par effet piézo-électrique direct. Le signal électrique de retour est reçu par le détecteur et visualisé sur un oscilloscope. Un nouveau train d'ondes ultrasonores, d'amplitude plus faible puisqu'il y a eu absorption, traverse le cristal et ce phénomène est mis en évidence tant que le signal de retour a une amplitude suffisante. La durée séparant deux échos successifs est mesurée par référence à un temps de trajet des ultrasons dans l'eau pure (méthode interférométrique).

4.2. APPAREILLAGE UTILISÉ

Nous avons utilisé un émetteur-récepteur Krautkrämer de la Société Française d'Electrophysique équipé d'un quartz piezo-électrique transducteur soit longitudinal (coupe X) soit transversal (coupe Y) de diamètre $\phi 24 \text{ mm}$.

Dans les deux cas les quartz vibraient sur le mode fondamental à 4 MHz.

Pour des vitesses de propagation d'onde de l'ordre de $2\,000\text{ ms}^{-1}$, cette fréquence correspond donc à une longueur d'onde $\lambda \approx 0.5\text{ mm}$. C'est une fréquence faible qui permet d'éviter que la mesure ne soit perturbée par les défauts de planéité des faces si le cristal est trop petit. Nous avons cependant choisi un cristal aussi gros que possible (environ 1 cm) afin de réduire au minimum cet inconvénient. Les mesures de vitesses de propagation des ultrasons se faisant par référence à l'eau utilisée comme liquide étalon, il est donc nécessaire que les températures de l'eau et du cristal soient connues avec précision.

Afin que la température du cristal soit fixe et connue, on l'a placé dans un petit thermostat à double paroi avec circulation de fluide. Cette méthode permettait en outre de faire varier cette température depuis l'ambiante jusqu'à proximité de la température de transition de phase.

La régulation de température était assurée par un régulateur Haake couplé à une sonde de platine. Cet appareil a permis de maintenir dans le thermostat des températures allant de 213 à 303 K à mieux que 0.05 K près. Le fluide de régulation était de l'alcool éthylique ; le fluide de réfrigération, de l'acétone qui circulait dans un serpentin plongeant dans un mélange (acétone + carboglace).

La mesure de température était faite au moyen d'une thermistance YSI logée dans un petit trou à proximité immédiate du transducteur et en contact thermique avec sa monture. Le volume utile du thermostat avait été réduit au minimum. Une attente de 10 minutes pour laisser la température s'établir au niveau du cristal (qui n'est pas un bon conducteur) a toujours été suffisante.

La résistance de la sonde était visualisée en permanence sur un multi-mesureur à affichage numérique. La grande sensibilité de cette thermistance dans la gamme de températures parcourue ($\approx 40\text{ k}\Omega/\text{degré}$ autour de $T = 213\text{ K}$) permettait de déceler des variations inférieures au $1/100^{\text{ème}}$ de degré et de les corriger rapidement si nécessaire. Pour la mesure des vitesses des ondes longitudinales le liant entre cristal et transducteur était du glycol, pour les ondes transverses une graisse spéciale fournie par la Société constructrice du Krautkrämer dont la composition ne nous a pas été communiquée ! Des essais comparatifs ont été faits avec succès en utilisant de l'eau pour les mesures longitudinales à température ambiante et pour les mesures transverses à basses températures. Il y a toutefois

un retard à la congélation de près de 8 degrés qui gêne les mesures au voisinage de 0°C.

Le salol a également été utilisé comme liant pour les ondes transverses et a donné des résultats comparables.

4.3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans un même monocristal d'environ 5 cm³ ont été découpés deux échantillons A et B orientés de volume (1 x 1 x 1) cm³ (Fig. 4a).

A possède un couple de faces planes parallèles entre elles et de type (111). Cet échantillon a donc servi à mesurer les vitesses de propagation relatives à l'axe d'onde 3.

B possède 4 faces planes parallèles 2 à 2 ; 2 sont de type (100) et 2 de type (110). Il a servi à la mesure des vitesses de propagation longitudinales suivant les axes d'ordre 2 et 4 et transversales suivant 4.

L'adamantane étant un cristal cubique, des 21 constantes élastiques C_{ij} du cas général seules les 3 constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont indépendantes et non nulles. On montre (J. de LAUNAY (1956) ; M.B. HUNTINGTON (1958)) qu'elles sont reliées aux vitesses de propagation dans les directions considérées par les relations suivantes où ρ représente la masse volumique :

$$\left. \begin{array}{l} (1) \quad \rho v_{L(100)}^2 = C_{11} \\ (2) \quad \rho v_{T(100)}^2 = C_{44} \end{array} \right\} \text{ suivant la direction d'ordre 4}$$

$$\left. \begin{array}{l} (3) \quad \rho v_{L(111)}^2 = \frac{1}{3} (C_{11} + 2 C_{12} + 4 C_{44}) \\ (4) \quad \rho v_{T(111)}^2 = \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) \end{array} \right\} \text{ suivant la direction d'ordre 3}$$

$$\left. \begin{array}{l} (5) \quad \rho v_{L(110)}^2 = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2 C_{44}) \\ (6) \quad \rho v_{T_1(110)}^2 = C_{44} \\ (7) \quad \rho v_{T_2(110)}^2 = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \end{array} \right\} \text{ suivant la direction d'ordre 2}$$

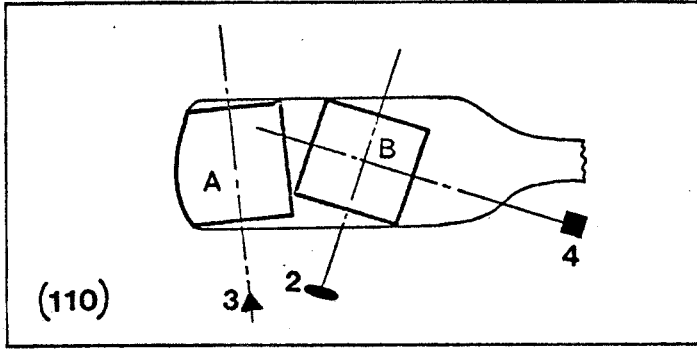
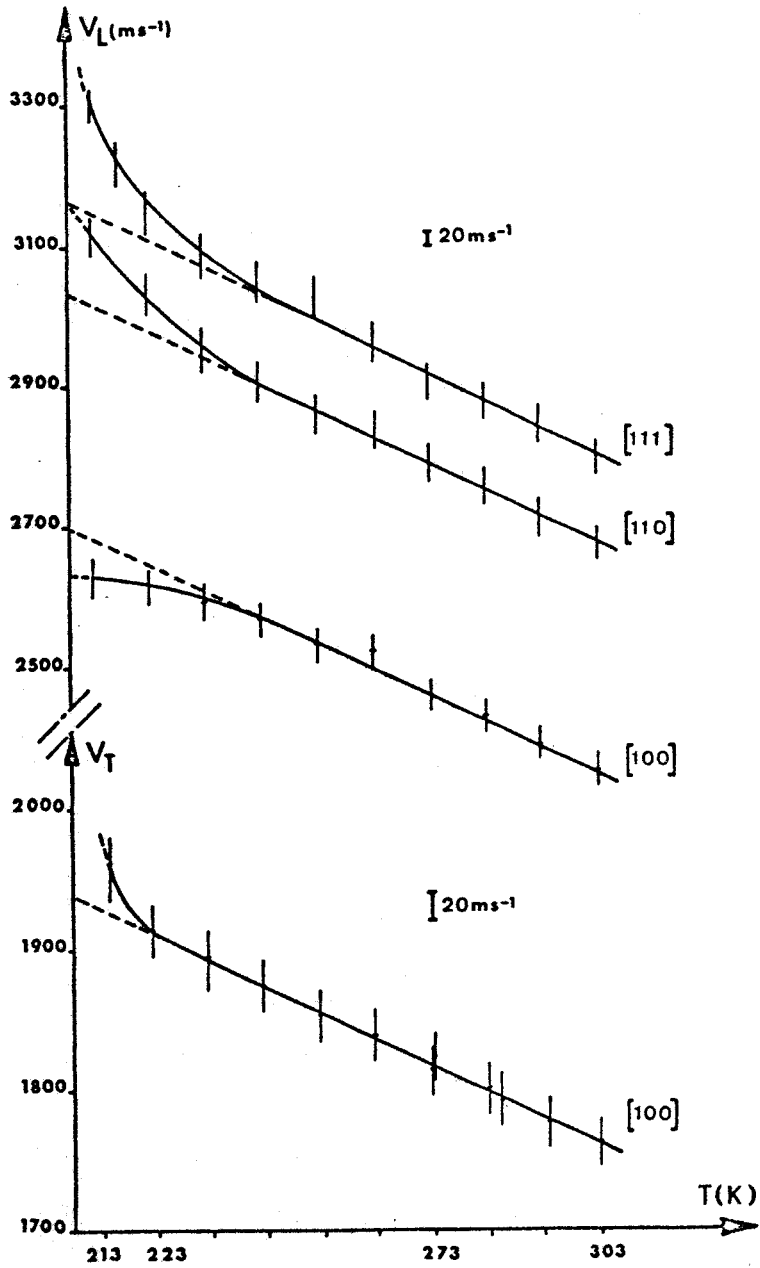


Figure 4a : Echantillons utilisés.



Figures 4b, c :
Variations avec T des vitesses ultrasonores longitudinales et transverse.



On voit d'après ces 7 relations que seules C_{11} et C_{44} sont déterminées directement à partir de la vitesse. C_{12} ne sera obtenue qu'à partir de C_{11} par exemple (relation (7)). La méthode de mesure de C_{12} a en pratique consisté à mesurer $V_{L(111)}$ et $V_{L(110)}$ de façon à obtenir 2 déterminations différentes dans 2 orientations différentes et à en tirer la valeur de C_{12} . Ce choix a été fait car le film liant est liquide dans ce cas et introduit moins de difficultés et de corrections éventuelles qu'un film solide qui sera souvent plus épais. La vitesse de propagation du son dans l'eau pure est connue avec une précision relative de l'ordre de 10^{-4} :

$$V_{H_2O} = 1483.1 \text{ ms}^{-1} \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta V_{H_2O}}{\Delta T} = 2.5 \text{ ms}^{-1}/^{\circ}\text{C} \quad \text{à } T = 293 \text{ K.}$$

On voit donc que la connaissance à 0.1°C près de la température de l'eau de la cuve interférométrique entraîne une erreur relative de 1.7×10^{-4} sur V_{H_2O} . Il était donc utile de contrôler cette température avec précision et de s'assurer de son homogénéité.

La masse volumique de l'adamantane a été déterminée sur un échantillon aussi gros que possible par la méthode du flacon :

$$\rho = 1.0730 \text{ g cm}^{-3} \quad \text{à } T = 293 \text{ K}$$

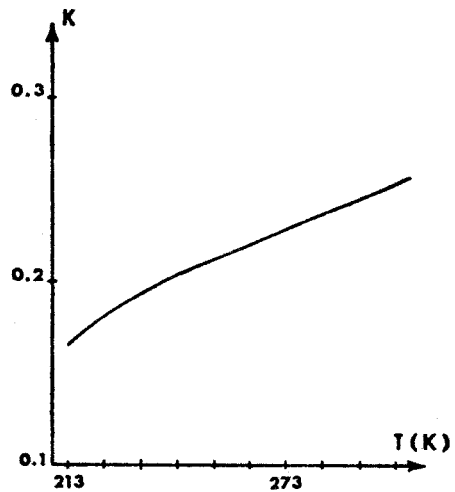
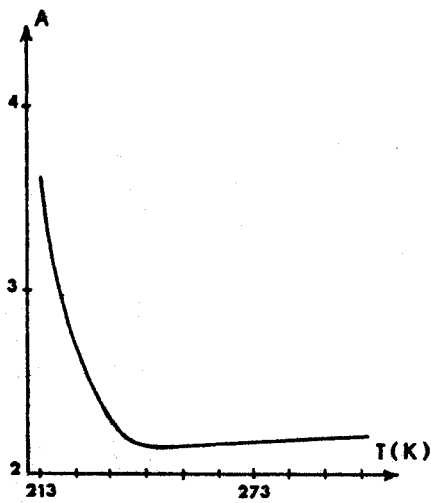
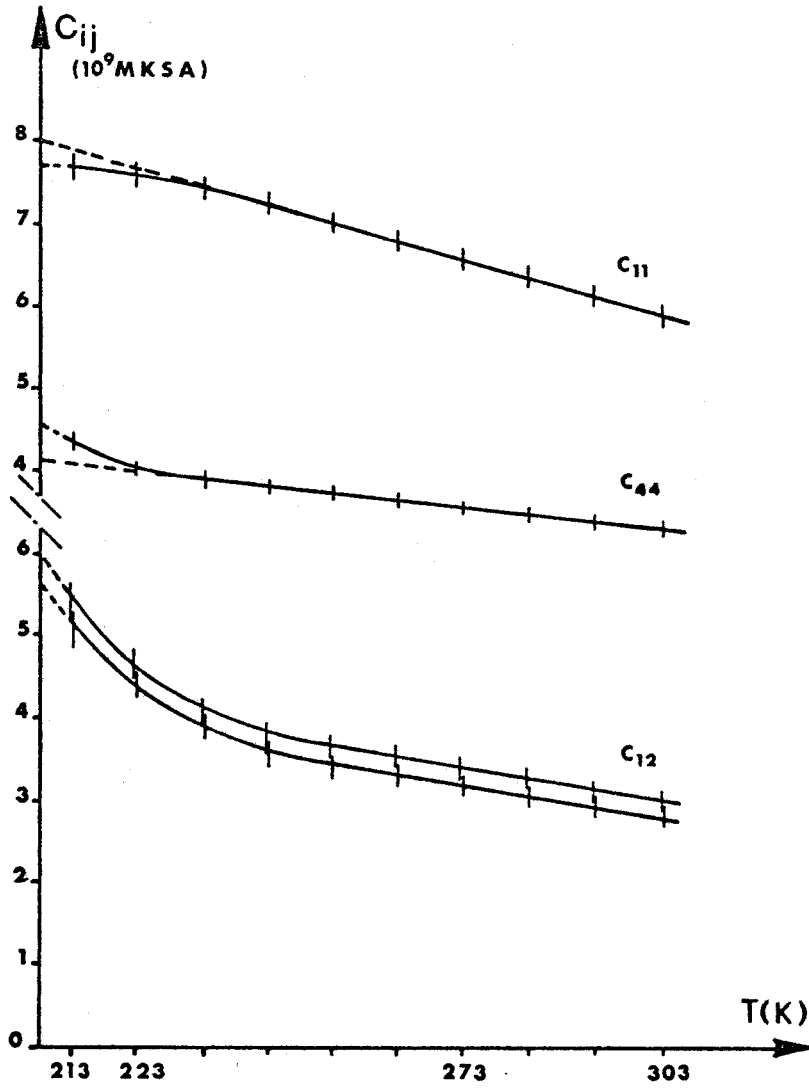
Sur les graphes 4b et c on a reporté les variations des vitesses de propagation des ondes ultra-sonores en fonction de T.

On constate que, si les variations suivent une loi linéaire aux températures voisines de l'ambiante, le comportement devient tout à fait différent en dessous d'une température voisine de -40°C et à l'approche de la transition de phase.

Les graphes 4d montrent les variations avec T des trois constantes élastiques de l'adamantane ainsi que celles du facteur d'anisotropie

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{C. KITTEL}) \quad \text{et du coefficient de compressibilité adiabatique}$$

$$K = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} .$$



Figures 4d :

Variations avec T des constantes élastiques, du coefficient d'anisotropie A et du coefficient de compressibilité K .

A doit normalement tendre vers l'unité lorsque T s'approche du point de fusion. Il n'est cependant pas anormal, dans le cas de l'adamantane, que cette tendance n'apparaisse pas car le point de fusion en tube scellé est très au-dessus de l'ambiante ($T_f \approx 541$ K) et il n'y a pas fusion sous la pression atmosphérique mais sublimation.

On peut remarquer la valeur anormalement élevée du coefficient A qui est ici toujours supérieur à 2 ainsi que sa brusque augmentation en dessous de 238 K et jusqu'à la transition. Pour le succinonitrile qui est un autre cristal moléculaire plastique, ce coefficient vaut 0.858 à $T = 293$ K (H. FONTAINE 1968) et 0.851 pour l'hexaméthylène tétramine qui est moléculaire, non plastique certes mais dont la molécule est très semblable à $C_{10}H_{16}$.

Dans les parties linéaires des graphes précédents, les pentes ont les valeurs :

$$\frac{\partial C_{11}}{\partial T} = - 0.0223 \times 10^9 \text{ MKSA} \quad \frac{\partial C_{44}}{\partial T} = - 0.00925 \times 10^9 \text{ MKSA}$$

et

$$\frac{\partial C_{12}}{\partial T} = - 0.0124 \times 10^9 \text{ MKSA}$$

Les valeurs expérimentales des vitesses de propagation sont reportées dans le tableau 4 (A) ci-dessous :

T(K)	213	223	233	243	253	263	273	283	293	303
$V_L(100)$	2630	2618	2600	2572	2536	2500	2464	2428	2394	2356
$V_L(110)$	3110	3020	2954	2905	2866	2830	2792	2756	2720	2684
$V_L(111)$	3288	3156	3086	3036	2996	2958	2920	2884	2845	2808
$V_T(100)$	1982	1912	1892	1873	1854	1836	1818	1799	1780	1762

Tableau 4 (A)

Compte tenu de l'imprécision sur la vitesse du son dans l'eau, sur la température, sur l'épaisseur des échantillons, sur le paramètre de l'adaman-tane (C.E. NORDMAN - D.L. SCHMITKONS 1965) et sur son coefficient de dilatation thermique (KITAÏGORODSKY et al. 1965) les incertitudes sur ces vitesses de propagation sont de 1 % soit respectivement :

$$\Delta V_{L(100)} = \pm 24 \text{ ms}^{-1} ; \Delta V_{L(110)} = \pm 27 \text{ ms}^{-1} ; \Delta V_{L(111)} = \pm 28 \text{ ms}^{-1} ; \Delta V_{T(100)} = \pm 18 \text{ ms}^{-1}$$

Les incertitudes correspondantes sont donc de 2 % sur C_{11} et C_{44} et 4 % sur C_{12} .

Les valeurs expérimentales de ces constantes élastiques sont repor-tées dans le tableau 4 (B) :

T (K)	213	223	233	243	253	263	273	283	293	303
C_{11} (10 ⁹ MKSA) (10 ¹⁰ CGS)	7.70	7.59	7.45	7.26	7.03	6.80	6.60	6.36	6.15	5.93
C_{44} (id.)	4.37	4.05	3.95	3.85	3.76	3.67	3.58	3.49	3.40	3.32
C_{12} (id.)	5.27	4.58	4.01	3.68	3.55	3.42	3.28	3.17	3.04	2.94
K (id.)	0.165	0.179	0.194	0.205	0.212	0.220	0.228	0.236	0.245	0.254
A	3.604	2.693	2.295	2.150	2.160	2.170	2.171	2.190	2.183	2.213

Tableau 4 (B)

4.4. COMMENTAIRES SUR CETTE EXPÉRIENCE

Nos mesures ultrasonores ont été réalisées en 1974. Les valeurs obtenues à $T = 293$ K ne pouvaient donc, à cette date, être comparées qu'avec une estimation théorique faite par LUDWIG (1967) à partir d'un modèle de forces centrales du type Van der Waals entre molécules.

Une étude de la diffusion Brillouin de l'adamantane par W. KRASSER *et al.* (1973) devait permettre, compte tenu d'une loi de dispersion des vitesses donc des C_{ij} avec la fréquence, de confirmer les ordres de grandeur des mesures ultrasonores. Pour des raisons mal déterminées ces mesures faites à 10 GHz sont apparues en désaccord complet avec les mesures faites à 4 MHz comme le montre le tableau 4(C) et il est donc devenu indispensable de refaire les mesures des vitesses de propagation hypersonores et de leur dispersion afin de trancher avant d'entreprendre les expériences de diffusion neutronique.

Origine	Ultrasons (4 MHz)	Estimation (LUDWIG)	Diffusion Brillouin (10 GHz)
C_{11}	6.15×10^9 MKSA	8.6×10^9 MKSA	0.99×10^9 MKSA
C_{44}	3.40×10^9 MKSA	4.3×10^9 MKSA	0.27×10^9 MKSA
C_{12}	3.02×10^9 MKSA	4.3×10^9 MKSA	0.23×10^9 MKSA
$C_{44} - C_{12}$	0.38×10^9 MKSA	?	-0.66×10^9 MKSA

Tableau 4 (C)

Dans ce tableau, on a reporté la valeur $(C_{44} - C_{12})$ dont l'écart à zéro représente l'écart à la relation de Cauchy. On sait que dans un cristal cubique il existe une seule relation de Cauchy ($C_{44} = C_{12}$) qui est vérifiée lorsque les interactions peuvent être décrites par des forces centrales. Cette relation semble être ici assez bien vérifiée. Dans le tableau 4 (D) nous avons reporté les constantes élastiques à $T = 293$ K de l'adamantane, de quelques cristaux plastiques à symétrie cubique ainsi que de HMT cristal ordonné.

Si on utilise HMT comme référence, on constate qu'à température ambiante, l'adamantane est le seul cristal plastique de ce tableau, à ne pas

présenter de valeur particulièrement faible des constantes élastiques de cisaillement. Ceci explique sans doute ses propriétés mécaniques et sa plasticité relativement faible.

cristal $c_{ij} (10^9 \text{ Nm}^{-2})$	HMT non plastique HAUSSUHL (1958)	Adamantane DAMIEN (1975)	Succinonitrile FONTAINE (1968)	Acide Pivalique BIRD (1973)	KCN HAUSSUHL (1973)
c_{11}	16.43	7.59	5.07	3.43	19.16
c_{44}	5.15	3.44	0.65	0,653	1.41
c_{12}	4.33	4.55	3.54	1,54	11.97

Tableau 4 (D) : Constantes élastiques de cristaux moléculaires à symétrie cubique

De ce point de vue l'adamantane semblerait alors beaucoup plus proche de HMT, cristal moléculaire ordonné, que par exemple de KCN où l'on sait que le couplage translation-libration est sans doute important, expliquant (MICHEL et NAUDTS 1977) la faiblesse de C_{44} mise en évidence par HAUSSÜHL.

Si toutefois on examine en détail les résultats de l'étude en fonction de T, on constate que lorsque la température s'approche de T_C , si la constante élastique C_{44} conserve une valeur importante, au contraire la constante transverse $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ voit sa valeur diminuer fortement, expliquant d'ailleurs l'augmentation brutale de A (Fig. 4.e).

Pour expliquer ce comportement, qui semble fréquent dans les cristaux plastiques, nous avons alors utilisé une approche différente de celle de MICHEL et NAUDTS (bien que ce genre d'interprétation puisse sans aucun doute s'étendre à l'adamantane) qui est la transposition au cas du cristal plastique moléculaire d'adamantane d'un développement écrit par WAGNER et SWIFT (1970) pour expliquer le comportement d'un cristal magnétique. Cette approche correspond au modèle de Ising compressible, le but étant de prouver qu'il existe un terme de couplage entre translations et réorientations.

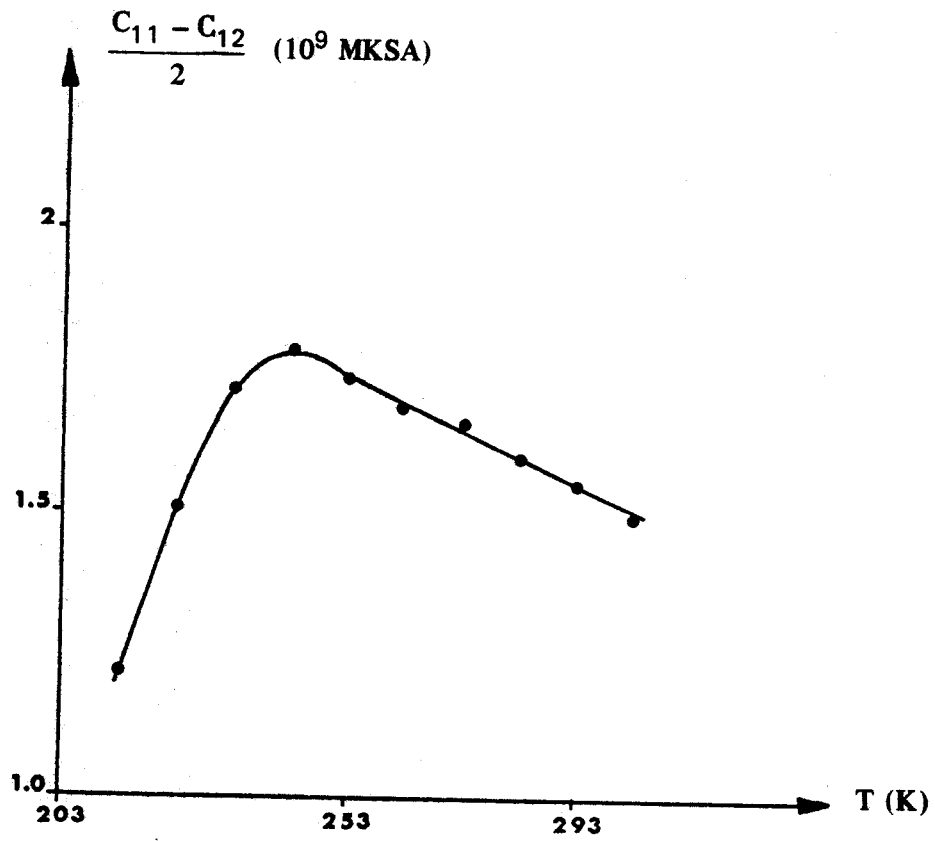


Figure 4e :
Variation de $(C_{11} - C_{12})/2$ avec T .



A un instant donné nous considérons que le cristal désordonné est caractérisé par sa configuration (s_1, s_2, \dots, s_N) qui varie lentement (par rapport aux vibrations) au cours du temps. Cette évolution se fait avec le temps de corrélation τ des réorientations. Les molécules vibrent autour de positions d'équilibre vraies dépendant de la configuration et différentes des positions d'équilibre de la molécule moyenne. De ce fait, le cristal se trouve en permanence dans un état de déformation inhomogène qui varie au cours du temps avec les réorientations et auquel correspond une énergie élastique emmagasinée dans le cristal. En première approximation et puisque l'on s'intéresse ici aux seules constantes élastiques, nous négligerons dans la suite les rotations autour des centres de gravité (librations). Le fait que les orientations varient de façon aléatoire introduit dans l'énergie potentielle du cristal un terme de couplage entre vibrations de translation et réorientations.

Si on repère en effet les déplacements des molécules à partir des noeuds du réseau moyen, le hamiltonien total du cristal en présence de forces extérieures \vec{F} et pour une configuration donnée s'écrira

$$H_{\text{total}} = H - F_{\alpha}^{\ell} u_{\alpha}^{\ell} = \frac{1}{2} \sum_{\ell\alpha} \frac{P_{\alpha}^{\ell} P_{\alpha}^{\ell}}{M} + V(s_1, s_2, \dots, s_N) - \sum_{\ell\alpha} F_{\alpha}^{\ell} u_{\alpha}^{\ell}$$

avec

$$V = V_0 + V_1 + V_2 + \dots$$

V_2 : énergie potentielle du second ordre analogue à celle que l'on trouve dans un cristal harmonique

$$V_2 = \sum_{\ell\alpha} \sum_{\ell'\beta} \left[\phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} + s(\ell) s(\ell') \psi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} \right] u_{\beta}^{\ell'} u_{\alpha}^{\ell}$$

V_1 : terme d'interaction entre déplacement et orientation caractérisée par s .

$$V_1 = \sum_{\ell\alpha} \left[\phi_{\alpha}^{\ell} + \sum_{\ell' \neq \ell} s(\ell) s(\ell') \psi_{\alpha}(\ell\ell') \right] u_{\alpha}^{\ell} = \sum_{\ell\alpha} \left[\phi_{\alpha}^{\ell} + \psi_{\alpha}^{\ell} \right] u_{\alpha}^{\ell}$$

V_0 : énergie d'interaction du système d'Ising considéré comme rigide.

$$V_0 = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'} \phi_0(\ell, \ell') + s(\ell) s(\ell') \psi_0(\ell, \ell')$$

Pour une configuration donnée, les molécules sont déplacées de leur position moyenne de quantités $\vec{u}^{el}(\ell)$ et vibrent autour de ces positions d'équilibre vraies pour cette configuration avec des déplacements $\vec{u}^v(\ell)$.

On peut montrer en écrivant que le terme linéaire en $\vec{u}^v(\ell)$ est nul que ce déplacement élastique est donné, pour une configuration donnée, par la relation

$$\vec{u}^{el} = \vec{G} \cdot (\vec{\phi} + \vec{\psi} - \vec{F})$$

où \vec{G} est au signe près la matrice inverse du tenseur $(\vec{\phi} + \vec{\psi})$ et où les vecteurs $\vec{\phi}$, $\vec{\psi}$ et \vec{F} ont pour composantes ϕ_α^ℓ , ψ_α^ℓ et F_α^ℓ .

On peut écrire qu'en moyenne le déplacement élastique est nul (ce qui justifie par parenthèse l'existence du cristal moyen)

$$\langle \vec{u}^{el} \rangle_F = 0$$

soit
$$\langle \vec{G} \cdot (\vec{\phi} + \vec{\psi} - \vec{F}) \rangle_F = 0$$

L'onde acoustique a pour effet de déformer le cristal. Pour établir les expressions des constantes élastiques on applique donc une déformation homogène faisant passer des positions R_α^ℓ à $(R_\alpha^\ell + \sum_\beta \epsilon_{\alpha\beta} R_\beta^\ell)$ et obtenue en faisant varier de \vec{f} les forces superficielles. On montre que la relation liant la déformation élastique aux forces appliquées prend alors la forme

$$(\epsilon R) = (-\vec{D} + \frac{1}{k_B T} \vec{D} \vec{Q} \vec{D}) \vec{f}$$

Dans cette expression $\vec{D} = \langle \vec{G} \rangle$

et \vec{Q} est tel que $Q_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \langle \left[\psi_\alpha^\ell - \langle \psi_\alpha^\ell \rangle \right] \left[\psi_\beta^{\ell'} - \langle \psi_\beta^{\ell'} \rangle \right] \rangle$

Dans le cas particulier considéré, on trouve pour les constantes élastiques les expressions suivantes

$$\left. \begin{aligned} 2(C_{11} - C_{12}) &= \frac{2(C_{11}^0 - C_{12}^0) + P}{1 + \frac{Q_{11} - Q_{12}}{C_{11}^0 - C_{12}^0 + P}} - P \\ 2C_{44} &= \frac{2C_{44}^0 + P}{1 - \frac{Q_{44}}{2C_{44}^0 + P}} - P \end{aligned} \right\} \text{Modules de cisaillement}$$

L'expression du module de rigidité isotherme B_T est alors

$$B_T = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) = \frac{1}{\kappa_T^0} \frac{1 - \frac{2}{3} \kappa_T^0 P}{1 + \kappa_T^0 \frac{Q_{11} + 2Q_{12}}{3 - 2\kappa_T^0 P}} + \frac{2}{3} P$$

Dans les expressions précédentes,

les C_{ij}^0 sont les constantes élastiques du cristal cubique lorsque les Q_{ij} sont nuls,

P est la pression appliquée au cristal,

κ_T^0 est la compressibilité isotherme du cristal.

Les Q_{ij} sont obtenus selon la notation de Voigt à partir des valeurs

$$Q_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{(\kappa_B^0) V} \sum_{\ell\ell'} R_{\alpha}^{\ell} Q_{\beta\gamma}(\ell\ell') R_{\delta}^{\ell'}$$

(V est le volume du cristal)

On voit donc que l'on pourrait interpréter la variation dramatique de $(C_{11} - C_{12})$ comme étant due à un brutal accroissement de $(Q_{11} - Q_{12})$ lié à la mise en ordre des orientations des molécules à l'approche de la transition de phase.

Cette interprétation récente d'une expérience déjà ancienne et à coup sûr incomplète mériterait d'être confirmée par une étude soignée des variations des C_{ij} avec T que l'on pourrait alors comparer aux résultats du calcul.

C'est un prolongement évident de ce travail qui sera entrepris dans un avenir proche.

|| 5 - ETUDE DE LA DIFFUSION BRILLOUIN DANS ||
|| L'ADAMANTANE A TEMPERATURE AMBIANTE ||

5.1. PRINCIPE ET POSSIBILITÉS DE LA DIFFUSION RAYLEIGH-BRILLOUIN

L'analyse des spectres de la lumière diffusée par un milieu matériel permet d'obtenir de nombreuses informations sur le comportement physique de ce milieu.

Les figures (5-a, b et c) reproduisent l'aspect des spectres obtenus avec une radiation excitatrice de fréquence ν_0 .

La raie centrale est la raie Rayleigh centrée sur la fréquence ν_0 . Les raies symétriques par rapport à ν_0 sont les doublets Brillouin ($\nu_0 \pm \Delta\nu_B$). Au nombre de 2 pour gaz et liquides, elles sont au maximum 6 pour les solides. L'interprétation habituellement donnée de cette diffusion de la lumière fait intervenir des fluctuations du vecteur $\vec{P}(P_i(\vec{r}, t))$ de polarisation du milieu créé par le champ électrique $\vec{E}(E_i(\vec{r}, t))$.

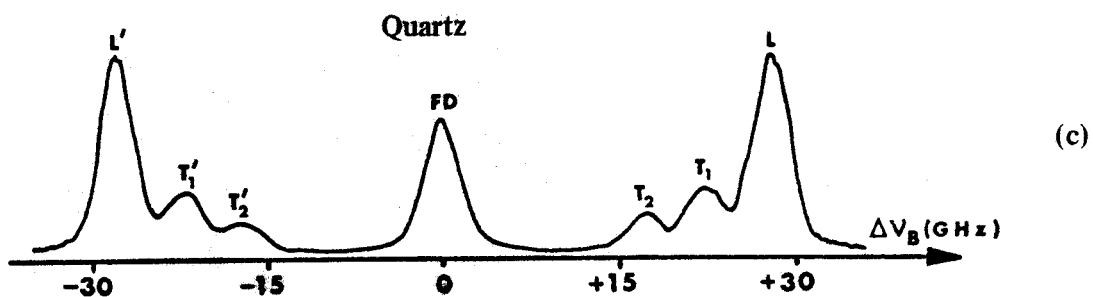
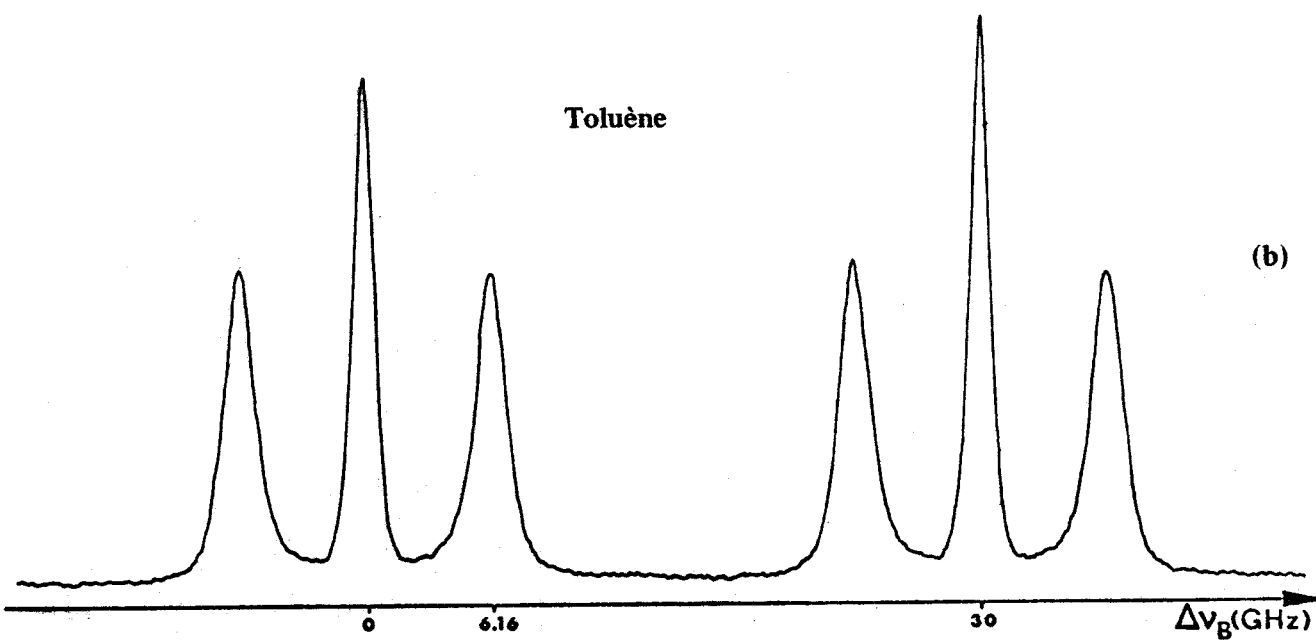
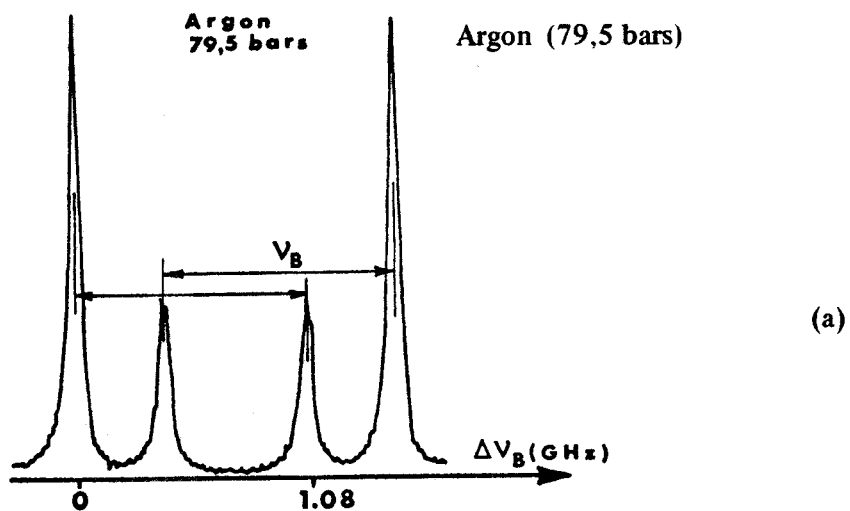
Si l'on excepte les champs intenses créés par les lasers déclenchés, il est généralement suffisant de considérer une loi linéaire pour cette densité de polarisation :

$$P_i(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}(\vec{r}, t) E_j(\vec{r}, t)$$

Le champ diffusé est donc sensible aux variations du tenseur susceptibilité diélectrique $\chi_{ij}(\vec{r}, t)$. Si l'on considère un milieu matériel parfait, χ_{ij} est indépendant de \vec{r} et de t . On montre aisément que dans ce cas le champ diffusé par un tel milieu est nul dans toutes les directions de l'espace à l'exception de celle du faisceau incident.

Le milieu matériel parfait ne diffuse pas la lumière.

Or, l'expérience montre que cette diffusion existe pour les milieux réels, elle est donc due aux imperfections statiques (dislocations, lacunes, atomes dopeurs...) ou dynamiques (fluctuations d'entropie, de concentration pour les liquides, fluctuations thermiques, ondes mécaniques internes...). Les fluctuations statiques sont responsables de la diffusion élastique sans changement de fréquence. Les secondes sont liées à l'agitation thermique qui crée des modi-



BUS
LILLE

Figures 5a, b, c :
Spectres de diffusion Brillouin dans les trois états
de la matière ($T = 21^\circ\text{C}$).

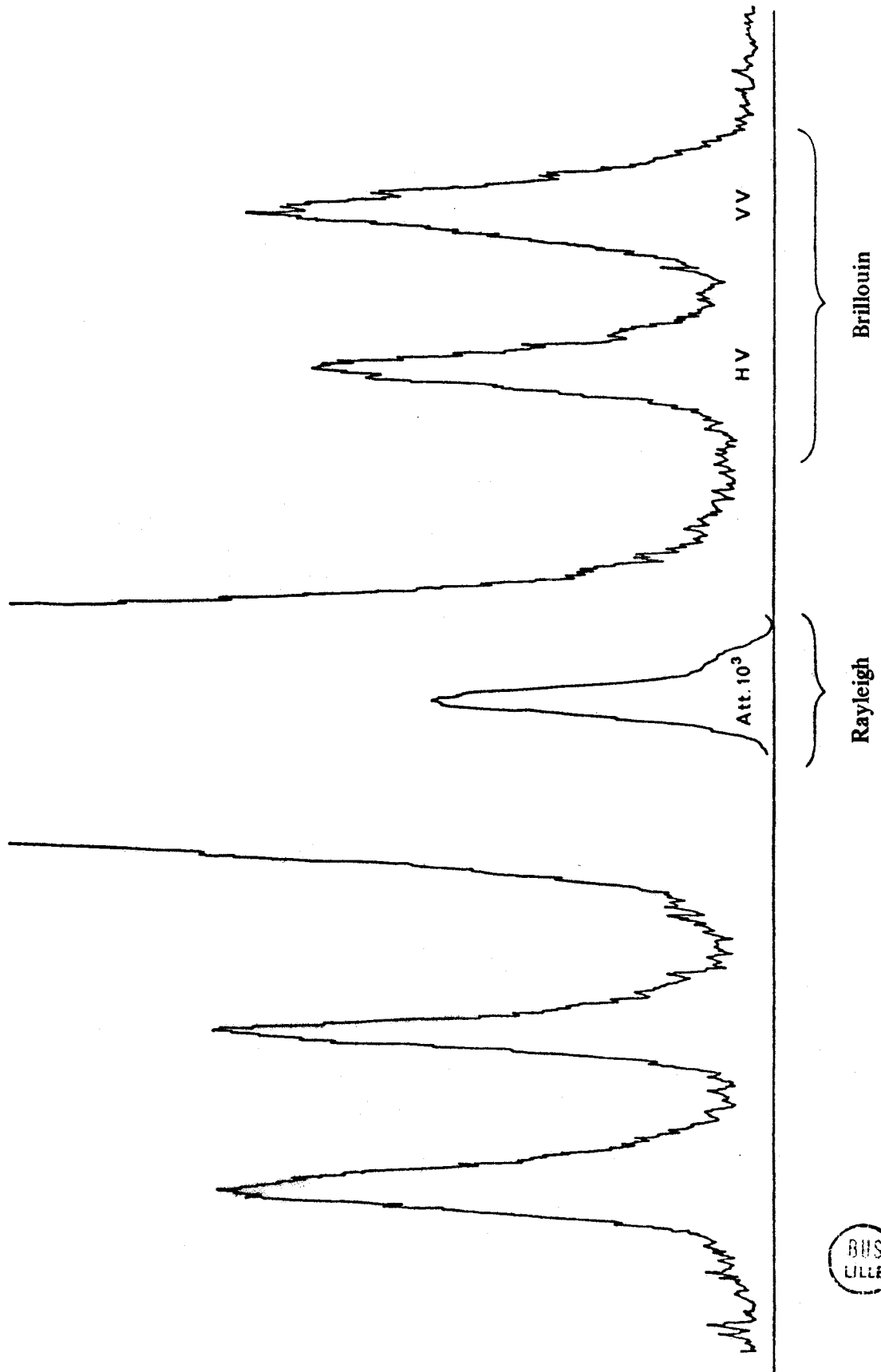


Figure 5c' :
Spectre de diffusion Brillouin dans l'adamantane ($T = 21^\circ\text{C}$).
Polarisation à 8° de HV pour faire apparaître VV.



fications locales de la permittivité diélectrique et induit la diffusion de la lumière par le milieu.

Si ces modifications ne se propagent pas la diffusion est alors quasi-élastique. C'est le cas des fluctuations d'entropie, d'indice ou de concentration qui sont associées à l'existence de la raie Rayleigh.

S'il existe une propagation (ondes de spin, ondes thermiques, ondes de vibration du réseau cristallin) la diffusion associée est affectée par effet Döppler : c'est la diffusion inélastique.

Si les modes vibratoires sont les phonons optiques ou les modes de vibration intra-moléculaires, les glissements en fréquence sont de quelques THz : c'est la diffusion Raman. Si les modes vibratoires sont les phonons acoustiques de basse fréquence, les glissements atteignent quelques GHz : c'est la diffusion Brillouin.

Comme les fréquences des fluctuations d'origine thermique (de l'ordre de 10^{12} Hz) sont très inférieures aux fréquences des ondes lumineuses utilisées pour les détecter (de l'ordre de 5×10^{14} Hz), on peut admettre que ces fluctuations peuvent être décomposées en ondes planes de vecteur d'onde

$$\vec{k}_f = \frac{2\pi}{\lambda_f} \vec{s}$$

où λ_f est la longueur d'onde de la fluctuation et $h\nu_f$ l'énergie du phonon associé, \vec{s} est le vecteur unitaire de la direction de propagation.

A un instant donné le milieu soumis à l'action de l'onde de déformation présente une structure stratifiée où alternent des plans de densité maximale et minimale. Pour la lumière ces plans jouent alors un rôle analogue aux plans de Bragg pour les rayons X.

Par analogie avec la loi de Bragg on obtient donc la condition d'interférence :

$$\lambda = 2d \sin \frac{\theta}{2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\lambda_0}{n} = 2 \lambda_f \sin \frac{\theta}{2}$$

Bragg Brillouin

λ_f , longueur d'onde de la fluctuation joue bien le rôle de la distance réticulaire. $\frac{\lambda_0}{n}$ est la longueur d'onde de la lumière dans le milieu d'indice n .

Les plans diffusants étant en mouvement avec une vitesse V , la lumière diffusée subit, par effet Doppler un glissement en fréquence $\pm \Delta\nu_B$ tel que :

$$\Delta\nu_B = 2n \nu_0 \frac{V}{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

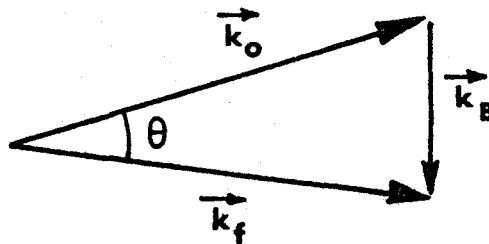
On peut aboutir au même résultat en adoptant un point de vue corpusculaire au lieu de l'aspect ondulatoire que nous venons de développer.

On peut considérer l'interaction inélastique entre photons lumineux incidents et phonons acoustiques d'origine thermique dans le milieu.

Le photon incident peut donner lieu à un phénomène de création ou d'annihilation d'un phonon. On rend compte de la cinétique de cette interaction en assurant la conservation de l'énergie et de l'impulsion soit :

$$\begin{cases} h\nu_0 = h\nu_f + h\nu_B \\ \hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}_f + \hbar\vec{k}_B \end{cases}$$

La seconde relation conduit au diagramme classique de tous les phénomènes de diffusion :



L'examen des ordres de grandeur permet d'apprécier les avantages spécifiques des études de dynamique des réseaux cristallins par diffusion Brillouin et par diffusion inélastique des neutrons.

Les neutrons thermiques ont une énergie de l'ordre du meV. Si l'on admet que l'on peut déceler des variations d'énergie du neutron de l'ordre de 1% on pourra donc étudier des excitations mettant en oeuvre des énergies de l'ordre de 0,1 meV avec une précision de l'ordre de 10 %.

Il leur correspond des fréquences de l'ordre de 30 GHz.

Ces chiffres permettent de se rendre compte qu'il sera impossible d'étudier les courbes de dispersion entre l'origine du réseau réciproque et $1/10^{\text{ème}}$ environ du rayon de la zone de Brillouin.

Avec les interféromètres de Fabry-Pérot on mesure des énergies voisines de 0.1meV avec une précision de 0.1 % et des énergies de 10^{-4} meV à 10 % près.

La diffusion Brillouin paraît donc bien adaptée à l'étude des ondes hypersonores dont les fréquences seront voisines de 20 MHz.

La distribution angulaire de l'intensité diffusée permet de connaître la distribution spatiale des fluctuations de densité.

Le spectre de fréquences de la lumière diffusée permet de connaître le spectre d'énergie des fluctuations.

Un spectre de diffusion Brillouin permet en pratique la mesure de l'écart en fréquence des raies Brillouin ainsi que l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies Brillouin et Rayleigh. Par l'étude de la diffusion élastique on accède au coefficient de dilatation cubique grâce à l'intensité de la raie, à la diffusivité thermique du milieu, au temps de relaxation, à l'énergie d'activation grâce à la largeur de la raie ou grâce à son évolution. Par l'étude de la diffusion inélastique on obtient la mesure de la vitesse de propagation des hypersons et leur atténuation.

La mesure des vitesses dans un nombre suffisant d'orientations permet de calculer les constantes élastiques hypersonores du milieu.

Des mesures de vitesses à angle de diffusion θ variable permettent de déterminer la loi de dispersion des vitesses en fonction de la fréquence des fluctuations.

L'étude de la largeur et du profil de la raie inélastique permet en principe d'établir la loi de l'atténuation des phonons acoustiques conduisant au temps de relaxation.

Le profil de raie est généralement considéré comme lorentzien du moins en première approximation. L'amplitude de l'onde acoustique décroît exponentiellement avec le temps

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t) = \vec{u}_0 \exp(-\Gamma t) \cdot \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t)$$

Avec certaines précautions sur les valeurs des termes négligés, on peut, en première approximation relier cette atténuation temporelle Γ à une atténuation spatiale α telle que

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp(-\alpha r) \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t)$$

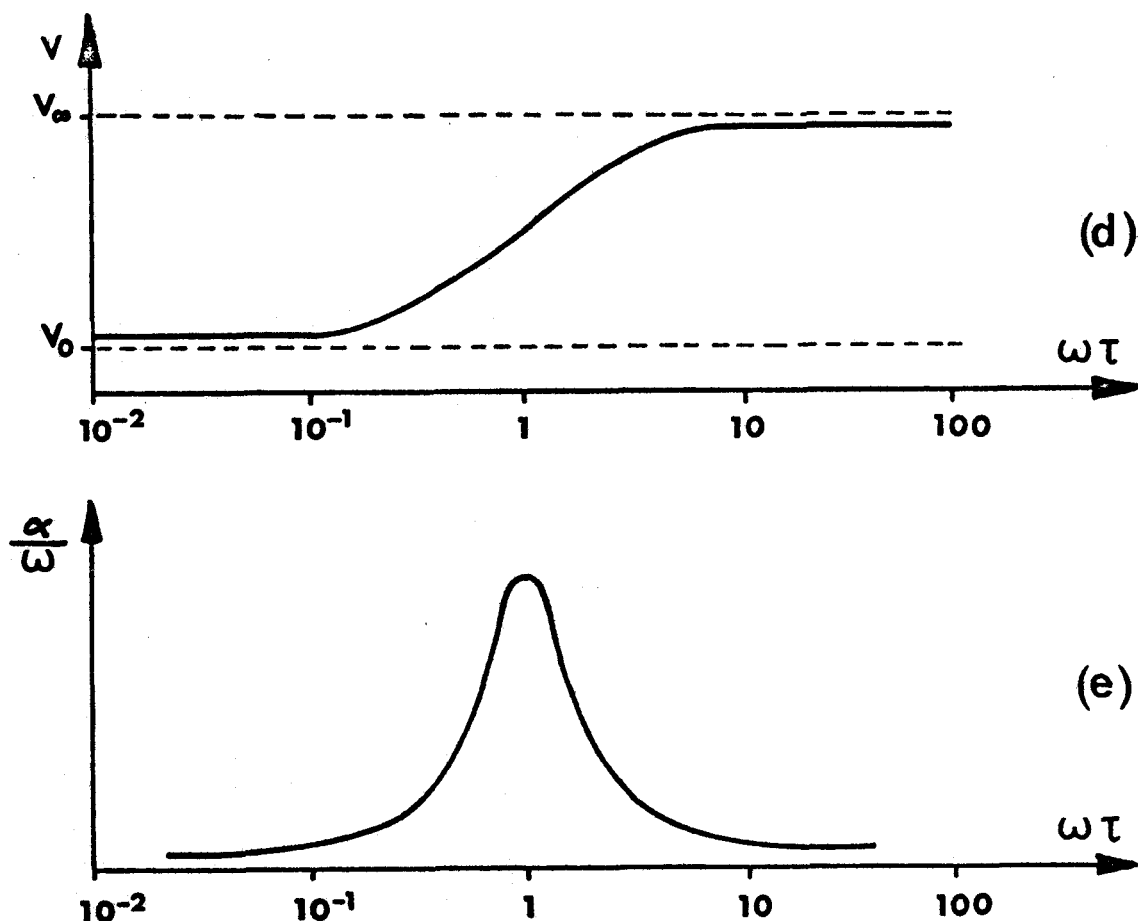
On a alors $\Gamma = \alpha V$

Si pour rendre compte de l'atténuation et de la dispersion des ondes sonores on utilise un modèle à un seul temps de relaxation τ (K.F. HERZFELD-T.A. LITOVITZ-1959) on obtient alors des lois de la forme :

$$v_{\omega}^2 = v_0^2 + (v_{\infty}^2 - v_0^2) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\alpha_{\omega} v_{\omega} = \Gamma_{\omega} = \frac{v_{\infty}^2 - v_0^2}{2V} \cdot \frac{1}{\omega} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

v_0 est la vitesse ultrasonore de propagation de la fluctuation, v_{∞} la vitesse hypersonore. Les graphes (5d et e) donnent l'allure de ces lois en fonction de la variable réduite $\omega \tau$. C'est une hypothèse de ce type que nous avons cherché à vérifier dans le cas de l'adamantane.



Figures 5d, e :
Variations avec la fréquence de la vitesse hypersonore
et de la largeur de raie Brillouin.

5.2. RÉALISATION PRATIQUE DU MONTAGE

5.2.1. Choix du montage - Caractéristiques générales

La diffusion Rayleigh dans un solide comme l'adamantane étant habituellement intense par rapport à la diffusion Brillouin, il était utile de disposer d'un montage à grand contraste. Une étude théorique montre que ce problème se résoud en associant plusieurs interféromètres ou, ce qui est équivalent mais moins onéreux, en faisant traverser plusieurs fois le même interféromètre par le faisceau. C'est la technique du multipassage (SANDERCOCK - 1971) réalisée au moyen de coins de cube convenablement disposés.

Dans le cas d'un Fabry-Pérot simple passage, idéal et éclairé par une source monochromatique étendue on a une fonction de transmission.

$$\tau_1 = \frac{\tau_{\max}}{1 + m \sin^2 p\pi} \quad \text{où } \tau_{\max} = \frac{T^2}{(1-R)^2} \quad \text{est la transmission maximale, } T \text{ et } R \text{ les pouvoirs de transmission et de réflexion des lames, } p \text{ est l'ordre d'interférence.}$$

Dans l'hypothèse où les q passages successifs se font dans les mêmes conditions on a pour un Fabry-Pérot à q passages :

$$\tau_q = (\tau_1)^q$$

On obtient alors un contraste réflecteur

$$C_q = (C_1)^q = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^{2q} \quad \text{au lieu de } C_1 \text{ et une finesse réflectrice}$$

$$FR_q \# \frac{\pi \sqrt{R}}{1-R} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^{1/q}-1}} = FR_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2^{1/q}-1}} \quad \text{au lieu de } FR_1 .$$

En négligeant les défauts de planéité des lames et les réflexions entre interféromètres on montre donc (C. DUFOUR 1957) que les caractéristiques d'un Fabry-Pérot à q passages correspondent à un léger gain en finesse réflectrice (de 1,55 pour $q = 2$ à 2,59 pour $q = 5$) et à un gain considérable sur le contraste (élévation à la puissance q) (Fig. 5m).

En pratique on peut même affirmer que ce gain en finesse est illusoire car il est calculé à mi-hauteur de la raie Rayleigh alors que la mesure des raies Brillouin dans les solides n'intéresse que le pied de cette raie : les intensités respectives des deux phénomènes ne permettent en effet de détecter une raie Brillouin que là où la raie Rayleigh a été suffisamment atténuée. Au contraire le gain en contraste est considérable si on veille à garder une bonne luminosité.

L'étude des caractéristiques d'un interféromètre permettant d'obtenir le meilleur compromis entre finesse, contraste et luminosité montre que

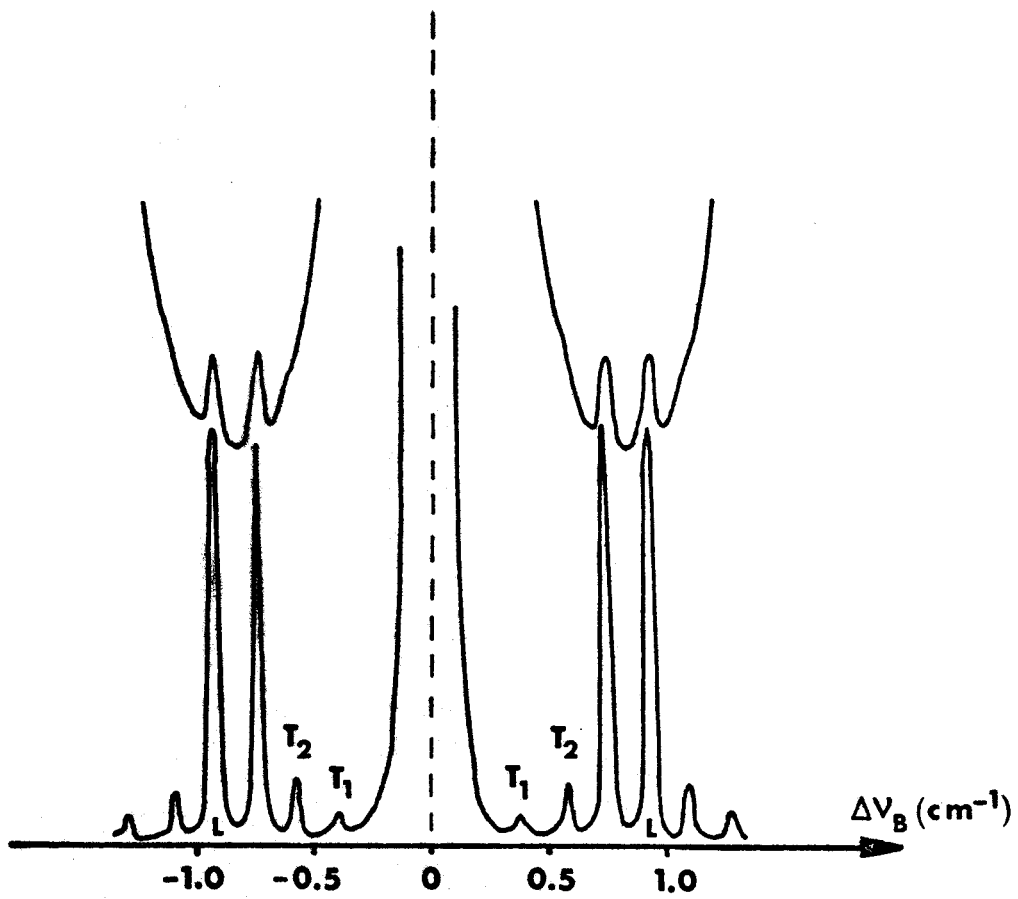


Figure 5m :

Spectre de rétro-diffusion Brillouin de SbSI
(d'après SANDERCOCK).

Les pics longitudinaux pour des ordres adjacents se recouvrent. L'échelle verticale est linéaire.



pour un F.P. à 1 passage constitué de lames de planéité $\frac{\lambda}{m}$ on doit choisir un traitement de surface des lames donnant une finesse réflectrice $FR_1 = \frac{m}{2}$.

En utilisant pour l'analyse par photo-multiplicateur un trou explorateur d'ouverture angulaire

$$\alpha \leq \sqrt{\frac{2}{p \cdot FR_1}}$$

on n'introduit pas d'élargissement appréciable de la raie et la finesse effective est alors $F \# FR_1/\sqrt{2}$.

Dans un interféromètre à q passages pour obtenir une finesse réflectrice analogue il suffit d'assurer un pouvoir réflecteur R_q tel que

$$1 - R_q = \frac{1 - R}{\sqrt{2^{1/q} - 1}}$$

5.2.2. Caractéristiques pratiques

Les caractéristiques techniques du montage que nous avons utilisé ont déjà été décrites (SIAMOVA - 1974), nous les rappelons :

lames à $\frac{\lambda}{100}$

q = 2 (utilisation en double passage)

$R_1 = 0.91$ cales d'épaisseurs 5 ou 10 mm soit un intervalle spectral libre de 30 ou 15 GHz.

Finesse réflectrice mesurée FR $\left\{ \begin{array}{l} \# 26 \text{ pour l'interféromètre de } 30 \text{ GHz} \\ \# 40 \text{ pour l'interféromètre de } 15 \text{ GHz} \end{array} \right.$

Contraste mesuré $\approx 1.5 \text{ à } 2 \times 10^5$

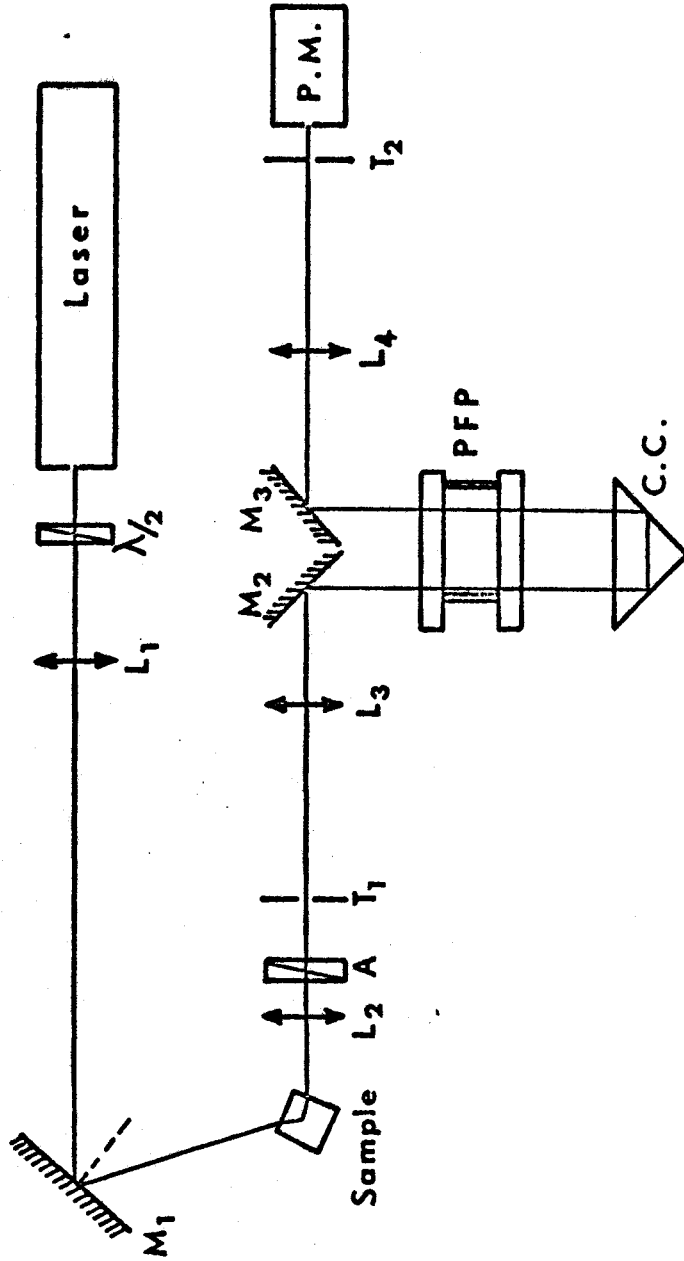


Figure 5f :
Montage de diffusion Brillouin à double passage.

Plusieurs déterminations du temps de relaxation relatif à l'adamantane avaient été faites (*STOCKMEYER-STILLER 1968 ; RESING 1969 ; LIU-JONAS 1972*) au moyen de techniques différentes et semblaient situer la zone de dispersion $\omega\tau \approx 1$ dans la région de fréquence $\nu = 100$ GHz.

Les deux interféromètres utilisés devaient donc permettre une étude complète de cette zone de dispersion (point A de la Fig 5 d). Nous verrons qu'en réalité cette région est apparue décalée vers les basses fréquences ($\nu \approx 1$ à 2 GHz) de façon telle qu'il nous était impossible de la parcourir complètement sans disposer d'un interféromètre de 5 GHz d'intervalle spectral libre (cales de 25 mm).

5.2.3. Schéma descriptif (Fig.5f)

Le montage a été construit sur une dalle de granit ($2,8 \times 1,0 \times 0,1 \text{ m}^3$) reposant sur des chambres à air posées sur des bacs à sable. Cette solution allie la rigidité du montage à l'absence de vibrations.

Des bancs d'optique en granit sont solidaires de cette table et reçoivent les supports des éléments du montage optique.

Le laser (SPECTRA-PHYSICS 165 à Argon ionisé $\lambda_0 = 4880 \text{ \AA}$) fonctionne en monomode avec une puissance de l'ordre de 350 mW occupe une position fixe dans l'axe de la table.

Le spectromètre et le système de détection occupent aussi une position fixe sur un banc parallèle au précédent.

L'échantillon est placé sur un montage permettant de modifier à volonté son orientation et sa position. La direction de diffusion reste cependant fixe.

Il est éclairé par le faisceau incident sous l'angle θ par rapport à la direction du faisceau diffusé au moyen d'un miroir M_1 mobile et orientable. Une lame demi-onde permet de modifier la direction de polarisation du faisceau incident. Une lentille L_1 permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Elle diminue les effets de la divergence naturelle du faisceau et réduit l'importance de la diffusion parasite dans le cristal en diminuant le volume diffusant.

Le doublet afocal ($L_2 L_3$) réalise la conjugaison entre l'échantillon et l'interféromètre grâce au miroir M_2 .

Après deux passages dans le Fabry-Pérot grâce au coin de cube C.C., le faisceau est réfléchi par M_3 et focalisé par la lentille L_4 dans le plan du trou explorateur T_2 d'entrée du photomultiplicateur qui est conjugué du trou T_1 . Le grandissement est choisi de façon à ce que l'image du volume diffusant couvre le trou.

5.2.4. Balayage, détection et enregistrement

Le défilement des anneaux est obtenu par variation de la pression dans la cuve contenant l'interféromètre. On procède par augmentation de pression au moyen d'une fuite calibrée asservie (SEIEM).

La cuve est à double paroi et permet le contrôle de la température du Fabry-Pérot au moyen d'une régulation externe à circulation d'eau (système HAAKE) assurant une température définie à mieux que 0.1 K près au voisinage de la température ambiante. Le balayage en pression est en principe linéaire dans le temps. Nous avons pu vérifier qu'à la condition d'éliminer le premier ordre qui défilait après la mise en route de l'appareillage, la linéarité du défilement était d'environ 2,5 %. Afin d'obtenir une précision aussi grande que possible nous avons systématiquement enregistré 3 ou 4 ordres consécutifs et pris la moyenne des mesures ainsi faites. Le détecteur est un photomultiplicateur (EMI 9502 S) refroidi par modules à effet Peltier (boîtier MUKA). La haute tension est fournie par une alimentation stabilisée ALS 302.

Le courant moyen délivré par le photomultiplicateur est mesuré par un montage électromètre à condensateur vibrant (VICTOREEN). Il est enregistré sur un appareil $Y(t)$ (HOUSTON Instrum^{ts}) après accumulation par une constante de temps appropriée (condensateurs de 0,1 à 2,2 μ F correspondant à des constantes de temps de 1 à 22 s). La non-linéarité de cet appareil n'excède pas 2‰.

5.3. DIFFICULTÉS RENCONTRÉES

En dehors des difficultés liées à la linéarité du balayage et de l'enregistrement que nous venons d'exposer, nous avons été gênés dans cette étude par le fonctionnement monomode du laser et surtout par une difficulté spécifique de l'adamantane : sa forte sublimation.

En ce qui concerne le fonctionnement du laser, l'accord de l'étalon intra-cavité permettant d'assurer un fonctionnement en mode unique est délicat. Un réglage non parfait peut faire perdre une puissance considérable.

Nous avons en outre constaté qu'à l'allumage le fonctionnement du laser était caractérisé par des sauts de mode à la cadence d'un saut toutes les 3 minutes environ. Après 2 à 3 heures de fonctionnement les sauts disparaissent et font place à une dérive très lente marquée par une ondulation de période 10 mn. environ.

Les sauts de mode du début correspondent à $\Delta\nu \approx 150$ MHz, l'ondulation résiduelle à $\Delta\nu \approx 20$ MHz mais difficile à mesurer avec précision.

Comme les balayages en pression sont lents, ces différentes fluctuations pouvaient influencer sur les résultats et il nous a fallu multiplier les mesures pour éliminer ce type d'erreur.

La rapide sublimation de l'adamantane même à température ambiante a été une source de difficultés plus grandes. Cette sublimation provoque en effet une rapide altération du poli optique des faces taillées dans les monocristaux. Ces faces se dépolissent très vite et induisent alors une diffusion Rayleigh parasite intense qui masque totalement la diffusion Brillouin. Toute mesure devient rapidement impossible avant même que le cristal ne subisse de modifications géométriques appréciables.

Il a donc été nécessaire de supprimer cette sublimation en immergeant le cristal dans un liquide non solvant.

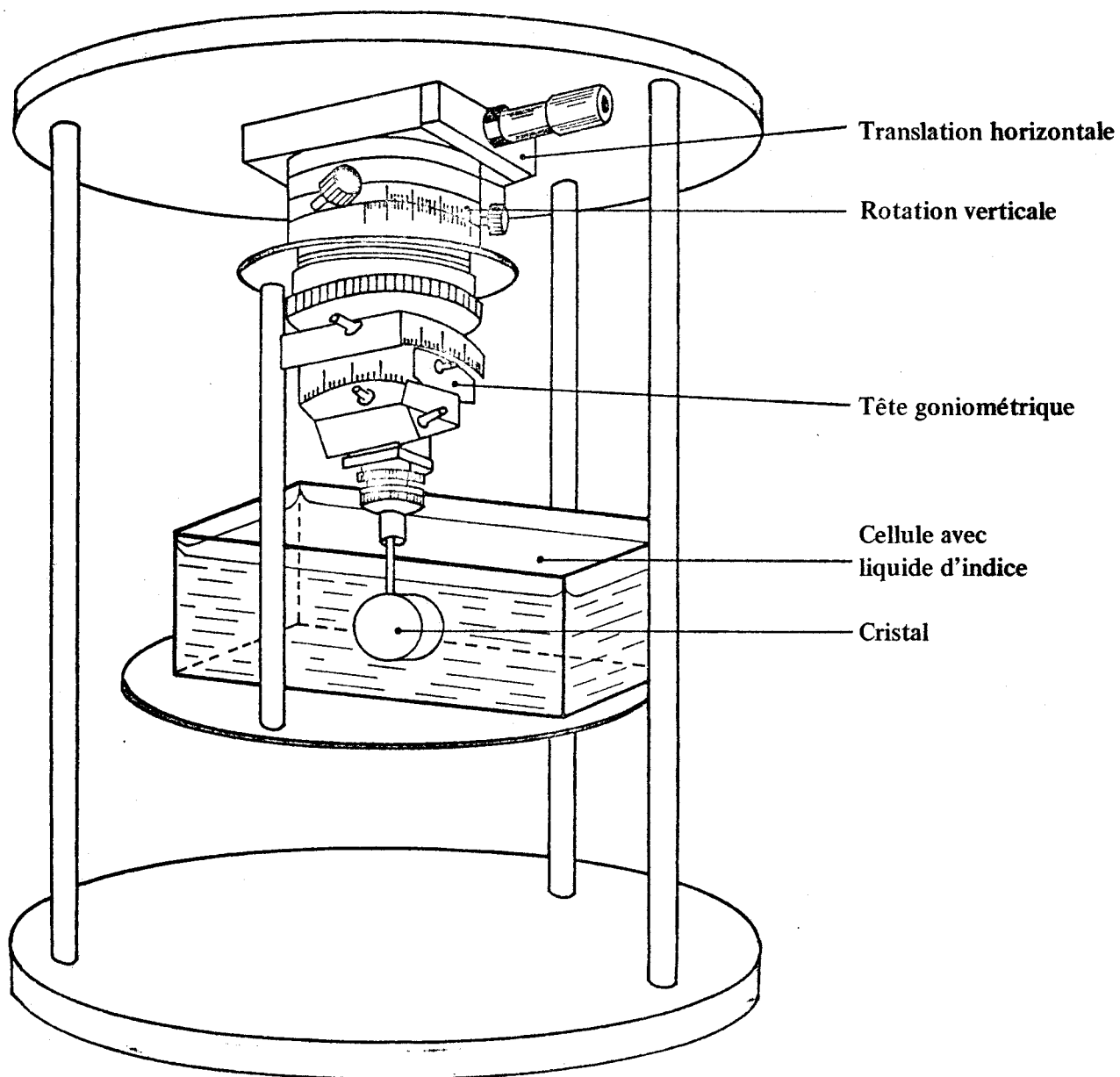


Figure 5g :

Montage expérimental pour l'étude de l'adamantane.

Le cas idéal aurait évidemment consisté à utiliser un liquide d'indice qui aurait eu le double avantage d'éviter la sublimation tout en supprimant l'existence des dioptries limitant le cristal. Cette solution n'a pu être adoptée car tous les dérivés halogénés du benzène ou du toluène utilisés pour fabriquer les liquides d'indice sont des solvants énergiques de $C_{10}H_{16}$.

Compte tenu de l'indice de réfraction élevé de l'adamantane pour la radiation utilisée, nous avons choisi le glycérol ($n_{4880} \approx 1.48$ à $T = 295$ K).

Le cristal devait pouvoir être orienté à volonté et être immergé en permanence. Nous avons donc réalisé un montage original (Fig.5g) associant une cuve à faces parallèles et un ensemble d'orientation (tête goniométrique montée tête en bas) et de positionnement (1 translation H horizontale + 1 rotation RV autour d'un axe vertical). L'utilisation d'une cuve parallélépipédique présente, par rapport aux cuves cylindriques parfois utilisées dans des montages antérieurs, l'avantage de permettre, grâce à l'autocollimation sur les faces, une orientation très précise des faisceaux incident et diffusé (1 à 2').

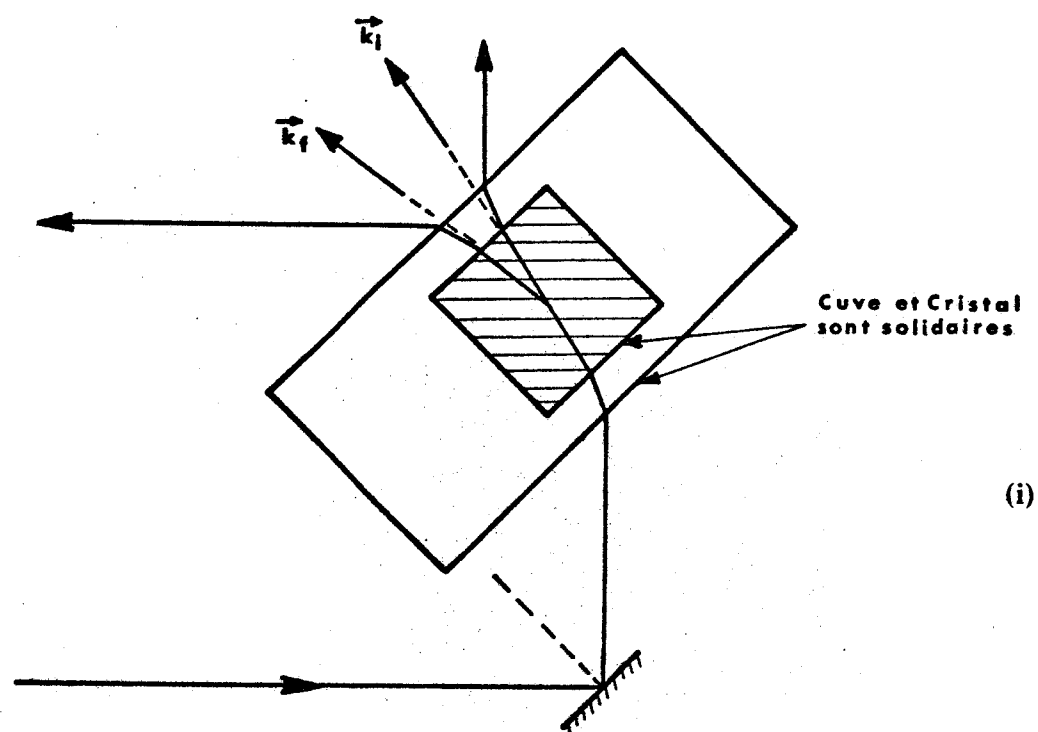
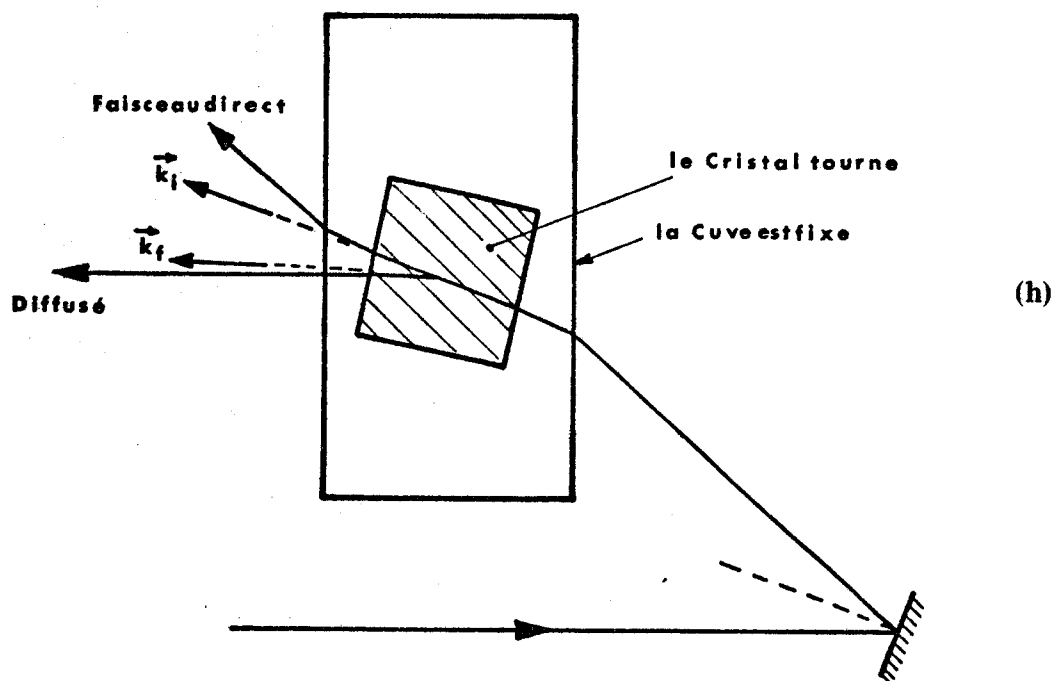
5.4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats obtenus grâce à cette étude portent sur la mesure de l'indice de réfraction de l'adamantane, sur la détermination de la dispersion en fonction de la fréquence des vitesses de propagation des ondes hypersonores longitudinales et transverses et sur la détermination de l'atténuation en liaison avec la largeur des raies Brillouin. Pour des raisons pratiques évidentes cette étude n'a été réalisée qu'à température ambiante $T = 295.7$ K.

5.4.1. Mesure des indices de réfraction

L'impossibilité, déjà évoquée, de réaliser pour l'adamantane un liquide d'indice supprime une bonne méthode de mesure de l'indice de ce corps.

Nous avons donc effectué cette mesure au moyen du réfractomètre de Pulfrich et en utilisant la déviation du faisceau laser par un prisme d'adamantane immergé dans la glycérine. Bien qu'elle nécessite la connaissance de l'indice du glycérol pour λ_0 , la seconde méthode s'est avérée la plus reproductible et la plus précise.



Figures 5h, i :
Géométries de diffusion (h) à cuve fixe,
(i) symétrique.

Elle a conduit, à la température de l'expérience, aux résultats suivants :

glycérol $n_{4880} = 1.478_9$

adamantane $n_{4880} = 1.571_4$

5.4.2. Mesures de la dispersion des vitesses acoustiques

Les tableaux (5 A-D) donnent les angles de diffusion, le déplacement Brillouin Δv_B , les vitesses de propagation et les largeurs de raies qui ont été mesurées.

Des mesures ont été faites dans deux directions de haute symétrie du cube : l'axe d'ordre 2 et l'axe d'ordre 4 pour les ondes longitudinales et transverses.

Certains déplacements Δv_B ont pu être réalisés dans deux géométries différentes :

- géométrie à cuve fixe, l'orientation convenable étant obtenue en tournant seulement le cristal (Fig. 5h),

- géométrie "symétrique" où cristal et cuve sont solidaires (Fig. 5i). On voit aisément que dans ce cas les indices de la glycérine et de l'adamantane n'interviennent pas dans le calcul de Δv_B .

La comparaison entre ces deux mesures était donc un moyen de vérifier la précision de la détermination de ces indices et les mesures des déplacements Δv_B en général.

Tableau 5 (A) : Direction $\langle 110 \rangle$ - Mode L

T = 295.7 K

θ	Δv_B (GHz)	$v_{\langle 110 \rangle}^L$ ms $^{-1}$	$\Gamma/2 \pi$ (MHz)
18°20'	3.0132	2936.4	32 ± 60
20°08'	4.1278	2944.8	80 ± 60
37°06'	6.0548	2954.8	113 ± 50
53°29'	8.6021	2968.3	135 ± 50
71°58'	11.1875	2976.4	112 ± 40
90°00'	13.5624	2975.8	
108°35'	15.5732	2976.0	
161°25'	18.9158	2976.2	

$$v_o^L \langle 110 \rangle \approx 2710 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_\infty^L \langle 110 \rangle \approx 2976 \text{ ms}^{-1}$$

Tableau 5 (B) : Direction $\langle 110 \rangle$. Modes T_1 et T_2

θ	$\Delta v_B^{T_2}$ (GHz)	$v_{\langle 110 \rangle}^{T_2}$ (ms $^{-1}$)	$\Delta v_B^{T_1}$ (GHz)	$v_{\langle 001 \rangle}^{T_1}$ (ms $^{-1}$)
37°06'	2.4584	1199.7		
53°29'	3.4283	1183.0	5.2124	1798.6
65°19'	4.1295	1188.1		
66°08'			6.3112	1796.1
90°00'			8.2068	1802.2

$$v_o^{T_2} \langle \bar{1}10 \rangle = ?$$

$$v_o^{T_1} \langle \bar{1}10 \rangle \approx 1780 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_\infty^{T_1} \langle \bar{1}10 \rangle \approx 1796 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_\infty^{T_2} \langle \bar{1}10 \rangle \approx 1190 \text{ ms}^{-1}$$



Tableau 5 (C) : Direction $\langle 100 \rangle$ - Mode L

T = 295.7 K

θ	Δv_B (GHz)	$v_{\langle 100 \rangle}^L$ (ms^{-1})
20°12'	2.9840	2552.3
31°12'	4.5592	2632.2
45°02'	6.5086	2638.8
71°25'	9.9806	2655.3
90°00'	12.1193	2661.3
108°35'	13.9091	2659.7
161°25'	16.8921	2657.8

$$v_o^L \langle 100 \rangle \approx 2384 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_\infty^L \langle 100 \rangle \approx 2660 \text{ ms}^{-1}$$

Tableau 5 (D) : Direction $\langle 100 \rangle$ - Mode T₁

θ	$\Delta v_B^{T_1}$ (GHz)	$v_{\langle 100 \rangle}^{T_1}$ (ms^{-1})
21°27'	2.1525	1796.4
25°03'	2.5127	1798.7
27°01'	2.6929	1790.1
31°12'	3.0837	1780.4
38°16'	3.7750	1788.4
45°02'	4.4104	1788.2
72°40'	6.8605	1797.8
146°20'	11.0870	1798.6

$$v_o^T \langle 100 \rangle \approx 1780 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_\infty^T \langle 100 \rangle \approx 1793 \text{ ms}^{-1}$$

Dans ces quatre tableaux l'indication $\langle hkl \rangle$ située à droite de la vitesse v correspond à la direction de polarisation de l'onde considérée ; par exemple $v_{\langle 110 \rangle}^{T_2}$ correspond à la vitesse de l'onde acoustique transverse se propageant dans la direction d'un axe d'ordre 2 et polarisée dans la direction d'un axe d'ordre 2, $v_{\langle 001 \rangle}^{T_1}$ à la vitesse de l'onde transverse se propageant suivant un axe d'ordre 2 mais polarisée suivant un axe d'ordre 4. Sur le côté des tableaux, on a indiqué les valeurs "o" et " ∞ ", à fréquence ultrasonore ou hypersonore, des vitesses dans chaque direction. On constate immédiatement que

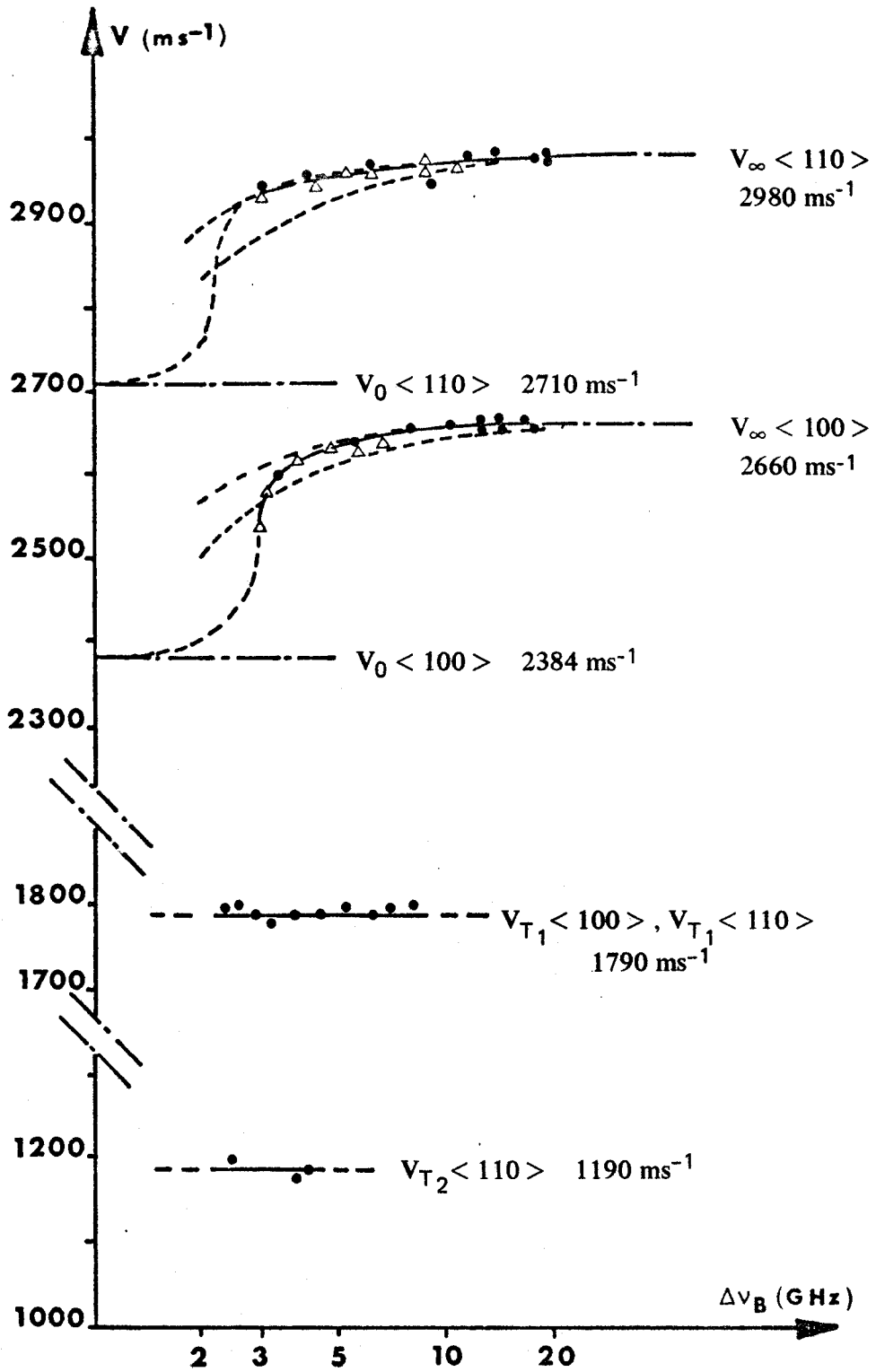


Figure 5j :
Courbes de dispersion de vitesse en fonction du déplacement Brillouin.

si la dispersion existe pour les ondes longitudinales, elle est pratiquement nulle pour les ondes transverses. Ces résultats sont reportés sur la Fig. 5j et correspondent à un temps de relaxation voisin de 0.9×10^{-10} s.

Afin de s'assurer que cette dispersion correspond bien à une réalité physique et non à un défaut dans l'orientation cristallographique du cristal, on a mesuré le déplacement Brillouin Δv_B à θ constant ($\theta = 90^\circ$) en fonction de l'orientation du cristal autour d'un axe d'ordre 4. Les résultats sont regroupés sous forme de graphe dans la Fig. 5k où l'angle ϕ mesuré fait apparaître que les extrema des courbes sont situés en position $\phi = 0$ où $\phi = 45^\circ$, c'est-à-dire suivant un axe d'ordre 4 ou d'ordre 2.

5.4.3. Constantes élastiques hypersonores

Ces mesures de vitesses hypersonores permettent, en utilisant les relations (1) à (7) du chapitre 4, de déterminer les constantes élastiques hypersonores de l'adamantane à $T = 295.7$ K. Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau 5 (E) où apparaissent aussi les constantes élastiques ultrasonores et la dispersion $\frac{C_\infty - C_0}{C_0}$ en fonction de la fréquence.

Fréquence C_{ij} $10^9 \text{Nm}^{-2} (10^{10} \text{CGS})$	$v \# 0$ (ultrasons)	$v \# \infty$ (hypersons)	Dispersion $\frac{C_\infty - C_0}{C_0}$
C_{11}	6.15 ± 0.09	7.592 ± 0.015	20 %
C_{12}	3.02 ± 0.09	4.551 ± 0.018	50.7 %
C_{44}	3.40 ± 0.05	3.438 ± 0.007	1.1 %
$(C_{\text{eff}})^*$	7.985	9.510	19.1 %
$(C_{11} - C_{12})/2$	1.565	1.521 ± 0.009	- 2.8 %

Tableau 5 (E)

On retrouve évidemment au niveau des constantes élastiques le comportement signalé à propos des vitesses : C_{44} et $\frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ qui sont directement liées à des vitesses transversales ne présentent pas de dispersion alors

* $C_{\text{eff}} = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$

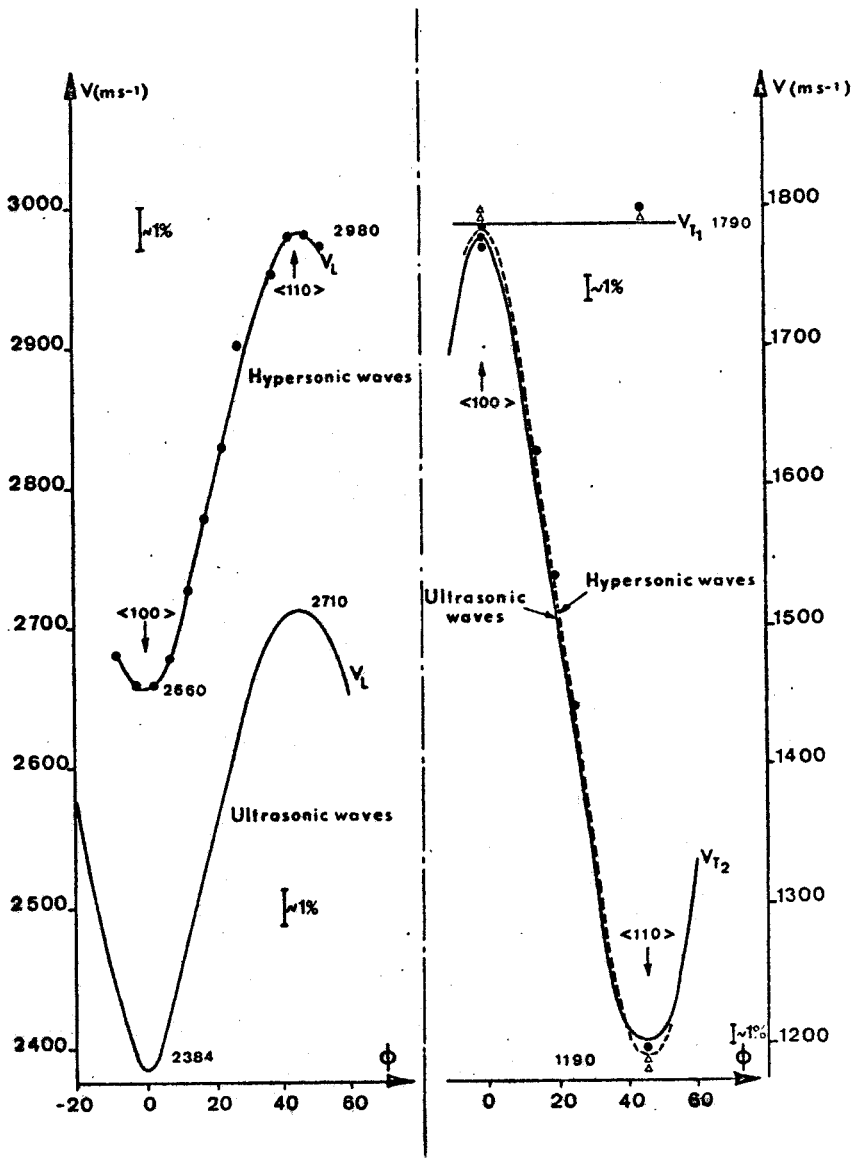


Figure 5k :
 Courbes de dispersion en fonction de l'orientation ϕ à angle de diffusion constant ($\theta = 90^\circ$).

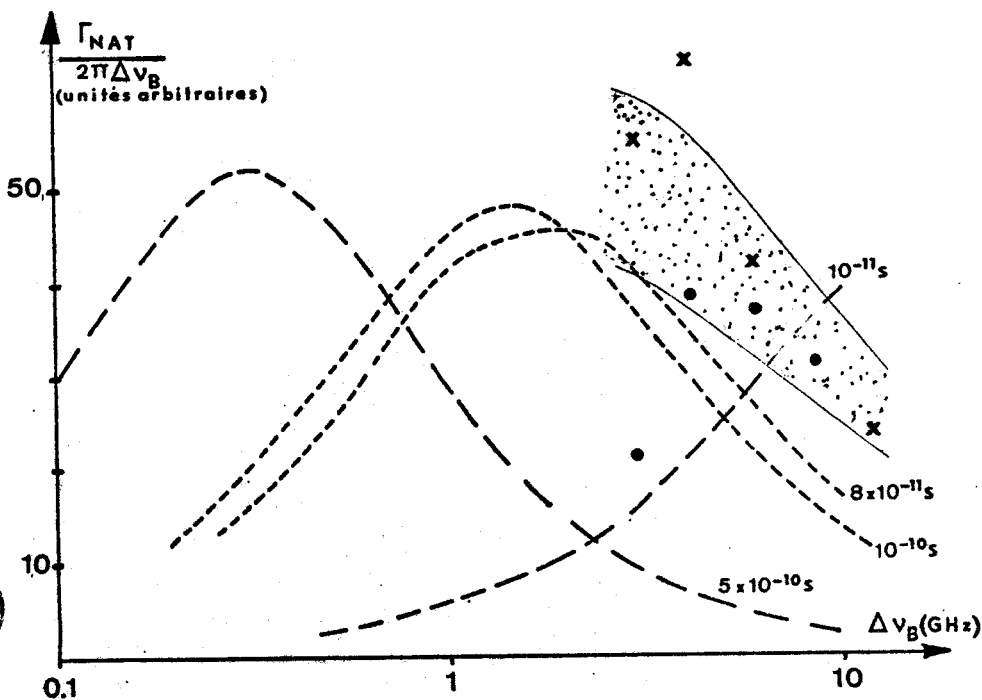


Figure 5l :
 Atténuation des hypersons en fonction du déplacement (mode L $\langle 110 \rangle$).

BUS LILLE

que C_{11} , C_{12} et C_{eff} qui sont liées à des vitesses longitudinales présentent une forte dispersion.

Ces constantes élastiques hypersonores ont constitué une information essentielle pour la poursuite de l'étude de l'adamantane. Les expériences de diffusion neutronique se font, en effet, à fréquence plus proche des fréquences Brillouin que des fréquences ultrasonores et le modèle théorique de dynamique a pu être modifié grâce à ces constantes hypersonores afin de le rendre plus plausible que dans sa première version. La seconde information que l'on peut en déduire est d'essayer d'interpréter cette dispersion par un modèle à un temps de relaxation τ comme nous l'indiquons au début de ce chapitre.

Deux approches sont possibles avec les mesures que nous avons faites : rendre compte de la loi de dispersion de la vitesse, ou rendre compte de l'évolution de la largeur de raie avec la fréquence.

5.4.4. Largeurs des raies Brillouin

Sur la Fig. 5j, nous avons reporté les mesures effectuées par des symboles reliés par un trait plein et en traits pointillés les courbes obtenues pour diverses valeurs du temps de relaxation.

Pour l'ensemble des trois courbes, le meilleur accord est obtenu pour la valeur $\tau = 0.9 \times 10^{-10}$ s. Il est évident qu'il aurait été de loin plus commode de déduire la valeur de τ si l'on avait pu obtenir des mesures pour toute la zone de dispersion qui n'est qu'ébauchée pour la direction 2 et à moitié parcourue pour la direction 4.

Nous avons déjà signalé la raison de ce manque d'informations.

A la fois pour les mesures de déplacements Brillouin très petits (de l'ordre de 1 à 2 GHz) et pour l'étude des largeurs de raies, nous avons utilisé un interféromètre de Fabry - Pérot ajustable jusqu'à 25 mm d'épaisseur. Le parallélisme était réglable par déformation au moyen de trois vis de pression d'un limbe métallique très mince.

Ce réglage devait s'effectuer cuve ouverte, c'est-à-dire pratiquement sans contrôle, ou alors avec contrôle de l'état interférentiel mais dans une cuve annexe ! Très difficile à régler en vue d'une utilisation en double passage, très sensible aux chocs ou aux manipulations, cet interféromètre s'est

avéré pratiquement inutilisable pour notre étude. Nous avons tout juste pu mettre en évidence l'élargissement de la raie Brillouin sans pouvoir mener cette étude à son terme.

Ces mesures ont été patiemment reprises plusieurs fois, ce qui améliore un peu leur mauvaise qualité apparente mais nous ne pouvons pas garantir pour τ une précision supérieure à 25%. Sur la Fig. 5 ℓ , nous avons tracé $\Gamma_{\text{NAT}}/2\pi \Delta\nu_B$ qui est une grandeur sans dimension, en fonction du déplacement Brillouin en échelle logarithmique.

En plus de l'élargissement naturel dû à l'atténuation, on doit en effet tenir compte de la largeur instrumentale et de l'élargissement additionnel dû à l'ouverture finie de la lentille L_1 de collection de la lumière.

Si l'on suppose une distribution spectrale Lorentzienne pour la radiation naturelle, un profil rectangulaire pour la contribution angulaire et si l'on fait, pour la fonction d'appareil (fonction d'Airy), l'approximation d'un profil Lorentzien, la largeur à mi-hauteur FWHM de la raie Brillouin naturelle est donnée par (ROSASCO et al. 1971) :

$$\Gamma_{\text{NAT}} = \sqrt{\Gamma_{\text{OBS}}^2 - \Gamma_{\text{ANG}}^2} - \Gamma_{\text{INST}}$$

Dans cette relation Γ_{OBS} est la largeur à mi-hauteur de la raie Brillouin observée expérimentalement,

Γ_{INST} est la fonction d'appareil mesurée pour chaque spectre sur la raie Rayleigh,

Γ_{ANG} est l'élargissement dû à l'ouverture angulaire ; il est calculé à partir de la relation de Brillouin et des caractéristiques géométriques du montage.

Dans la mesure où les trajets géométriques exacts ne sont pas connus avec précision dans une expérience de ce type, les déterminations des largeurs de raie Brillouin naturelle Γ_{NAT} sont difficiles à obtenir avec précision.

De plus, pour les petits angles de diffusion (θ petit), on a la relation :

$$\Gamma_{\text{NAT}} < \Gamma_{\text{INST}} < \Gamma_{\text{ANG}}$$

La précision avec laquelle on obtient Γ_{NAT} n'est dans ces conditions pas meilleure que ± 30 MHz au voisinage de $\Delta\nu_{\text{B}} = 15$ GHz et ± 60 MHz dans la région $\Delta\nu_{\text{B}} \approx 3$ GHz. On obtient alors pour le temps de relaxation mesuré par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, la valeur :

$$\tau \approx (0.9 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ s}$$

5.5. DISCUSSION

Par l'observation et l'interprétation de la diffusion Brillouin dans l'adamantane, nous avons donc pu déterminer à $T = 295.7$ K de façon précise la dispersion des vitesses des ondes acoustiques longitudinales ou transverses ainsi que la dispersion des constantes élastiques.

Si une onde acoustique se propage dans le cristal, elle provoque des modifications locales de densité.

Ces modifications sont d'un ordre différent selon qu'elles sont provoquées par une onde longitudinale ou par une onde transverse qui déforme le cristal perpendiculairement à la propagation mais le comprime peu.

Il apparaît de ce fait un couplage entre l'onde acoustique et les vibrations de basse fréquence du réseau cristallin qui sont des vibrations de translation : au cours d'une période de l'onde qui se propage, il y a transfert d'énergie alternativement de l'onde vers les modes de translation du réseau puis de ces modes à l'onde.

On conçoit aisément que si cette période est suffisamment longue (modes de basse fréquence donc acoustiques), le transfert d'énergie durera assez longtemps pour qu'il puisse y avoir relaxation entre les modes de translation et les modes de rotation du réseau. L'énergie que pourront restituer à l'onde progressive les modes de translation aura alors diminué d'où absorption.

On doit donc s'attendre à ce que la dispersion soit forte pour les modes acoustiques longitudinaux et faible pour les modes transverses. C'est bien ce qui est observé expérimentalement.

Si on cherche à rendre compte des mesures effectuées au moyen d'un modèle à un temps de relaxation τ , on aboutit à une valeur qui est environ 10 fois plus grande que celle obtenue en diffusion neutronique (STOCKMEYER 1969 ou LECHNER - HEIDEMANN 1976) ou en résonance magnétique nucléaire (RESING 1969 ou LIU - JONAS 1972). Cette détermination est toutefois comparable à la valeur de τ que l'on déduit de l'expérience en RMN de Mac CALL et DOUGLASS (1960) si l'on suppose que le temps de relaxation évolue avec la température en suivant une loi d'Arrhénius.

Les valeurs correspondantes de τ sont regroupées dans le tableau 5 (F) .

Tableau 5 (F)

Méthode de mesure	Expérimentateurs	T(K)	Echantillon	τ
Diffusion neutronique	<i>Stockmeyer (1969)</i>	293	Poudre	$\tau_1 \approx 1.3 \times 10^{-11}$ s
id.	<i>Lechner - Heidemann (1976)</i>	300	Poudre	$\tau_1 \approx 1.7 \times 10^{-11}$ s
RMN	<i>Mac Call - Douglass (1960)</i>	208	Poudre	$\tau_2 \approx 10^{-8}$ s (*)
id.	<i>Resing (1969)</i>	293	Poudre	$\tau_2' \approx 1.86 \times 10^{-11}$ s
id.	<i>Liu - Jonas (1972)</i>	293	Poudre	$\tau_2' \approx 2.99 \times 10^{-11}$ s
Diffusion Brillouin	<i>Damien - Deprez (1976)</i>	295.7	Monocristal	$\tau_3 \approx 0.9 \times 10^{-10}$ s

(*) Si on suppose que τ_2 varie avec T suivant une loi d'Arrhénius, on obtient pour τ_2 à T=295K la valeur $\tau_2 \approx 1.5 \times 10^{-10}$ s qui est plus proche de τ_3 que des valeurs τ_1 ou τ_2' .

Il est certes toujours possible d'émettre des critiques sur telle mesure ou telle interprétation qui en est donnée. En l'occurrence, il paraît

bien difficile d'arriver à justifier un écart qui atteint presque un ordre de grandeur. On doit alors penser qu'il s'agit plutôt de mesures qui correspondent à des phénomènes physiques différents. Compte tenu des grandes différences de longueurs d'onde utilisées par les trois techniques, on peut admettre que les unes voient le comportement de la molécule isolée, d'autres le comportement moyen d'un grand nombre de molécules donc une sorte de molécule moyenne. Afin de tenter de lever le doute sur cette mesure du temps de relaxation, il n'est pas inutile de songer à effectuer une étude de l'évolution des largeurs de raie Brillouin en fonction de la température.

Techniquement, c'est une expérience délicate qui nécessite d'orienter avec grande précision un échantillon dans un cryostat à fenêtres optiques. Dans le cas de l'adamantane, on sait que cet échantillon devra, en outre, se trouver en permanence immergé dans un liquide. Il faudra donc s'affranchir des gradients d'indice dans le liquide et être capables de mesurer, avec précision, les indices à basse température.

Une expérience de diffusion quasi-élastique incohérente sur monocristal est aussi en préparation actuellement. Il est permis de penser qu'elle permettra d'améliorer la connaissance de ce phénomène de réorientation et qu'elle fournira une mesure plus précise du temps de relaxation.

|| 6 - ETUDE EN DIFFUSION NEUTRONIQUE ||
|| COHERENTE INELASTIQUE SUR C₁₀ D₁₆ ||

6.1. INTÉRÊT DES EXPÉRIENCES DE DIFFUSION NEUTRONIQUE

Parmi les "outils" dont dispose le physicien pour étudier le comportement dynamique des cristaux moléculaires, nous avons examiné quelles étaient les possibilités et les limites des radiations électromagnétiques lumineuses. A cause de leur grande longueur d'onde, elles ne permettent d'études que pour de très petits vecteurs d'onde dans la zone de Brillouin.

Un autre type de radiation électromagnétique, les rayons X, semblent mieux adaptés. Leur longueur d'onde étant de l'ordre des distances intermoléculaires, on peut donc les utiliser pour obtenir des vecteurs de diffusion correspondant aux limites de la zone de Brillouin. Ils mettent malheureusement en jeu des énergies associées considérables (leur fréquence est en effet environ 10^6 fois plus grande que celle des ondes de vibration de réseau qu'ils doivent détecter). Les transferts d'énergie sont très faibles, non mesurables directement et les mesures expérimentales doivent être fortement corrigées avant de pouvoir être exploitées.

Nombreux sont donc les expérimentateurs qui considèrent le neutron thermique comme un outil privilégié, voire idéal, dans ce genre d'étude.

Il lui correspond en effet une énergie qui a l'ordre de grandeur de celle des vibrations du réseau (voisine de 1 meV) et une longueur d'onde (environ 1 Å) qui permet des mesures dans toute la zone de Brillouin.

C'est donc logiquement par des mesures en diffusion cohérente inélastique que nous avons cherché à préciser le comportement dynamique de l'adamantane en étudiant la dispersion des fréquences des phonons dans toute la zone de Brillouin. Une telle étude se fait sur un cristal ne contenant que le minimum d'hydrogène et si possible pas du tout !

La section efficace de diffusion cohérente de l'hydrogène vaut en effet 1.79 barn, sa section de diffusion incohérente 79.7 barn. Cela se traduit pour un composé hydrogéné par la disparition quasi-totale de la diffusion cohérente dans le bruit de fond incohérent. On tourne cette difficulté en utilisant des cristaux deutériés, les sections efficaces cohérente et incohérente du deutérium étant alors 5.4 et 2.2 barn. On voit que de cette façon on augmente d'un facteur 3 la partie cohérente en réduisant d'un facteur 35 la partie incohérente.

Pour expliciter la fonction qui est mesurée expérimentalement en diffusion neutronique dans un cristal à désordre orientationnel comme l'adaman-tane, nous nous sommes inspirés de l'article de *SOKOLOFF et LOVELUCK (1973)* consacré à l'étude du désordre orientationnel dans les halogénures d'ammonium.

Dans ce qui suit nous supposerons que les déplacements de transla-tion et de vibration sont suffisamment petits pour que l'on puisse appliquer l'approximation harmonique à un cristal désordonné. On peut écrire la section efficace différentielle de diffusion cohérente sous la forme

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_C = \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (6.A)$$

où $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ est le vecteur de diffusion, \vec{k}_i et \vec{k}_f les quantités de mouvement du neutron incident et diffusé.

$F(\vec{Q}, t)$ est une fonction dont l'expression complète est

$$F(\vec{Q}, t) = \sum_{lk} \sum_{l'k'} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ll'}} \langle a'_{lk} a'_{l'k'} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ll'k'k'}} \cdot e^{\langle \vec{Q} \cdot \vec{u}_{lk}(t) \cdot \vec{Q} \cdot \vec{u}_{l'k'}(0) \rangle_T} \rangle_C \quad (6.B)$$

où $\langle \dots \rangle_T$ indique une moyenne thermique et $\langle \dots \rangle_C$ une moyenne sur les configurations,

l, l' repèrent la molécule,

k, k' repèrent l'atome,

$\vec{u}_{lk}(t)$ est à l'instant t le déplacement de l'atome (lk) depuis sa position d'équilibre,

a'_{lk} est la longueur de diffusion cohérente corrigée du facteur de Debye-Waller pour l'atome (lk) ,

$\vec{R}_{ll'} = \vec{R}_l - \vec{R}_{l'}$ est un vecteur qui repère la molécule l' par rapport à la molécule l ,

$\vec{r}_{ll'k'k} = \vec{r}_{lk} - \vec{r}_{l'k'}$ est un vecteur qui repère l'atome $(l'k')$ par rapport à l'atome (lk) .

Les indices l et l' identifiant la molécule sont nécessaires car un même atome k peut avoir des positions différentes dans des molécules différentes qui peuvent avoir des orientations différentes.

Avant d'expliciter le facteur de structure, nous pouvons remarquer que le principe consiste à développer l'exponentielle qui figure à droite dans 6.B

$$e^{\langle \dots \rangle_T} \approx 1 + \langle \dots \rangle_T$$

Le terme 1 conduit à la diffusion élastique, le second à la diffusion inélastique du premier ordre.

Par intégration, on en déduit que la section efficace différentielle de diffusion élastique s'exprime sous la forme

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{lk} a'_{lk} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_{lk})} \right|^2 \right\rangle_C \quad (6.C)$$

puisque pour obtenir la diffusion du premier ordre nous devons bien prendre la moyenne $\langle \dots \rangle_C$ sur toutes les configurations de la fonction $F_1(\vec{Q}, t)$ correspondant à une configuration soit

$$F_1(\vec{Q}, t) = \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\beta} Q_\alpha Q_\beta \langle a'_{lk} a'_{l'k'} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_{ll'} + \vec{r}_{lkl'k'})} \langle u_{lk\alpha}(t) u_{l'k'\beta}(0) \rangle_T \rangle_C \quad (6.D)$$

Cette fonction F_1 est de nouveau transformée en séparant les déplacements en translation et rotation

$$\vec{u}_{lk} = \vec{u}_l + \vec{A}_{lk} \vec{\theta}_l$$

On peut alors faire apparaître des facteurs de structure F_l qui correspondent à la définition habituelle et des $F_{l\alpha\beta}^R$ qui sont des facteurs de structure de rotation.

Les expressions peuvent se simplifier formellement en introduisant les déplacements généralisés

$$v_\epsilon(l, t) = \begin{cases} u_\gamma(l, t) & \text{pour } \epsilon = 1, \dots, 3 \\ \theta_\gamma(l, t) & \text{pour } \epsilon = 4, \dots, 6 \end{cases}$$

Pour obtenir la section efficace de diffusion d'ordre 1, on doit prendre la transformée de Fourier de F_1 et on obtient alors

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_C^{(1)} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \epsilon\epsilon'}} Q_\alpha Q_\beta F_{\alpha\epsilon} F_{\beta\epsilon}^* N \sum_{\ell} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v_\epsilon(\ell, t) \cdot v_{\epsilon'}(\ell', 0) \rangle_T e^{-i\omega t} dt \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell\ell'}} \quad (6.E)$$

où N est le nombre de molécules du cristal, $F_{\alpha\epsilon}$ un facteur de structure moyen tel que

$$(F_\ell)_{\alpha\epsilon} = \langle F \rangle_{\alpha\epsilon} + s(\ell) \cdot \Delta F_{\alpha\epsilon}$$

soit
$$(F_\ell)_{\alpha\epsilon} = F_{\alpha\epsilon} + s(\ell) \cdot \Delta F_{\alpha\epsilon}$$

suivant les valeurs de ϵ on introduit alors soit le facteur de structure de translation F_ℓ soit le facteur de structure de rotation ; en effet

$$\begin{aligned} (F_\ell)_{\alpha\epsilon} &= F_\ell \cdot \delta_{\alpha\epsilon} & \text{si } \epsilon &= 1 \dots 3 \\ \text{et } (F_\ell)_{\alpha\epsilon} &= F_{\ell, \alpha\gamma}^R & \text{si } \epsilon &= 4 \dots 6 \\ & & \text{avec alors } \gamma &= \epsilon - 3 \end{aligned}$$

On voit sur cette relation que lors d'une expérience de diffusion neutronique, ce qui est effectivement mesuré est la transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction $\langle \dots \rangle$ qui est la fonction de corrélation déplacement - déplacement.

Ce sont donc les résonances de cette fonction que l'on pointera.

Si l'on adopte la terminologie de GÖTZE et MICHEL (1974) on peut convenir d'appeler phonons ces résonances.

La transformée de Fourier sur la variable ω de cette fonction de corrélation peut être reliée simplement à la partie imaginaire de la fonction de Green à un phonon du cristal désordonné $G(\vec{Q}, \omega)$ par la relation

$$\sum_{\ell'} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell\ell'}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v_\epsilon(\ell, t) \cdot v_{\epsilon'}(\ell', 0) \rangle_T e^{-i\omega t} dt = \frac{\text{Im}[G(\vec{Q}, \omega)]}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \quad (6.F)$$

L'intérêt de cette formulation apparaît si l'on explicite la forme de la fonction de Green

$$\text{Im}[G(Q, \omega)] = \frac{\text{Im}[\Sigma(\omega)]}{\left[\omega^2 - \omega_{qj}^2 - \text{Re}[\Sigma(\omega)] \right]^2 + \left[\text{Im}[\Sigma(\omega)] \right]^2}$$

qui n'est autre qu'une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Sigma(\omega)$ qui est la self-énergie de la fonction et centrée au point $(\omega_{qj}^2 + \text{Re}[\Sigma(\omega)])^{1/2}$. Comme la diffusion est commandée par les facteurs de structure moyens $F_{\alpha E}$ et $F_{\beta E}$, on retrouve donc, même dans un cristal désordonné, les grandes lignes du comportement de ces facteurs. Sur la Fig. 6a nous avons reporté les variations des facteurs $Q^2 F^2$ pour les directions de haute symétrie du cristal d'adamantane. On voit en particulier sur ce schéma que l'intensité diffusée suivant l'axe $\bar{4}$ est pratiquement nulle partout et que l'on peut dès à présent prévoir des difficultés pour effectuer les mesures relatives aux ondes longitudinales dans cette direction.

Les principes théoriques et expérimentaux de la diffusion neutronique par les cristaux moléculaires ont été longuement explicités par LÉFEBVRE (1976). Il n'apparaît donc pas indispensable de les préciser à nouveau dans ce chapitre. Nous nous bornerons donc à l'exposé des méthodes et des conditions spécifiques de l'étude sur l'adamantane.

6.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Pour réaliser les diverses expériences que nous décrivons dans ce chapitre, nous avons utilisé alternativement deux monocristaux d'adamantane per-dutéiée $C_{10}D_{16}$.

Cette étude aux neutrons s'est effectuée en deux temps :

- d'abord au C.E.A. à Saclay au moyen d'un cristal de 2.5 cm^3 sur lequel nous avons fait une recherche systématique des meilleures conditions expérimentales,
- ensuite au R.H.F. de Grenoble sur un cristal de 5.2 cm^3 où nous avons utilisé les résultats acquis précédemment pour obtenir le maximum d'informations pendant le temps qui nous était alloué.

6.2.1. Etude faite à Saclay

Au départ de ce travail, nous disposions des éléments relatifs à la structure, des constantes élastiques ultrasonores et du travail de LUTY.

Le calcul des facteurs de structure dynamiques permettait de savoir théoriquement dans quelles zones de Brillouin il était judicieux ou non de rechercher les phonons à condition bien sûr qu'ils existent.

L'expérience a été menée sur le spectromètre à 3 axes H4 du réacteur EL3 de Saclay et l'essentiel du travail a consisté à trouver les

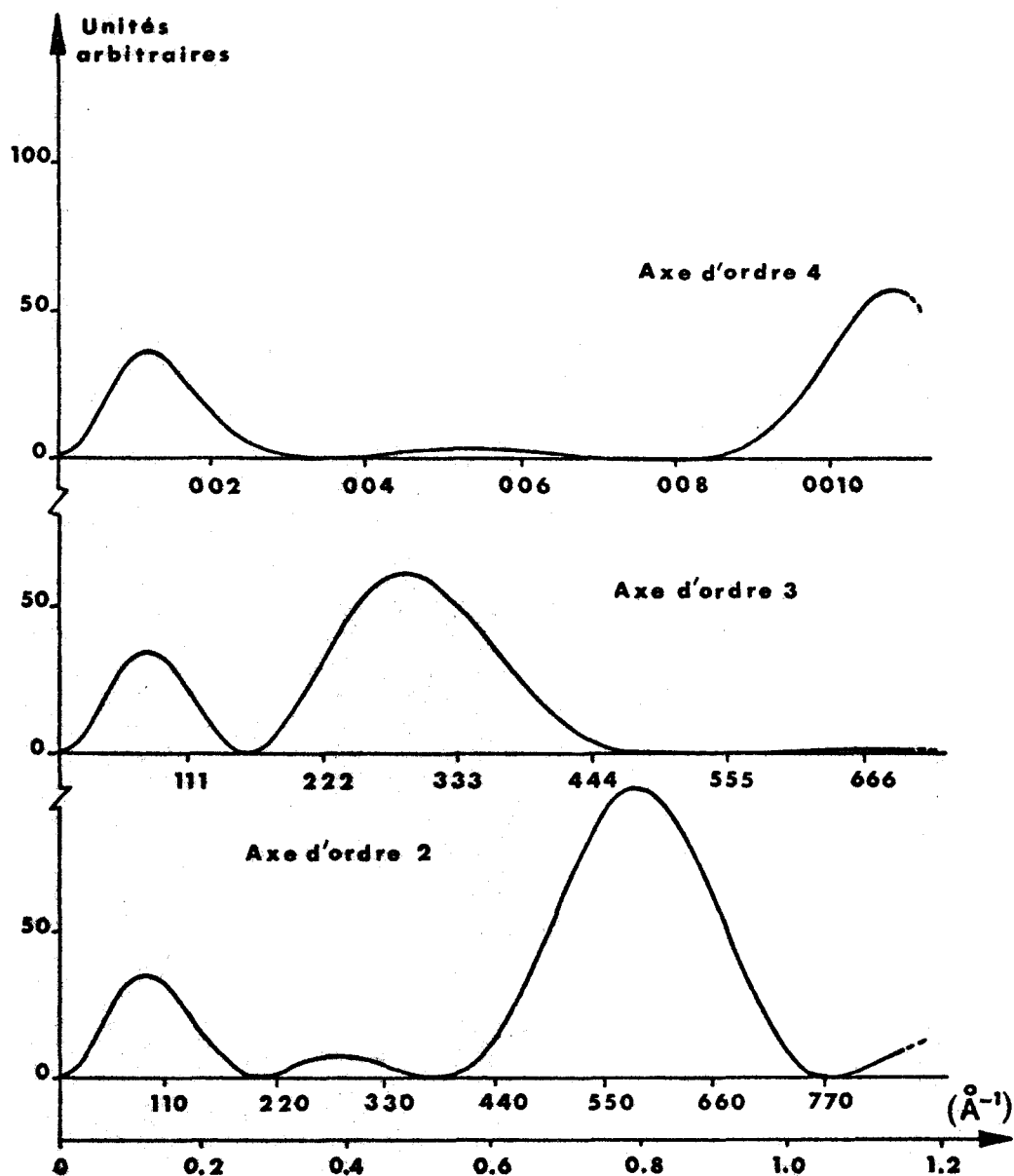


Figure 6a :

Facteurs de structure dynamiques pour $C_{10}D_{16}$ dans les 3 directions principales.

"bonnes zones", à préciser au maximum les branches de phonons acoustiques, à essayer de vérifier l'existence des phonons de libration et à étudier les méthodes de mesure les plus efficaces (k_i constant, k_f constant, ...). C'est un travail long et parfois fastidieux, qui a permis de résoudre de façon très satisfaisante les deux premiers problèmes mais qui a en partie échoué sur le troisième essentiellement par manque de flux. Le spectre de fréquences de l'adamantane est rapidement apparu limité à 2 THz au maximum. Compte tenu de la résolution de l'appareil et pour des fréquences aussi basses, les librations n'ont jamais pu être nettement caractérisées. Elles sont toujours apparues sous la forme d'un signal peu intense mais très étalé en énergie. Comme ces mesures ont été systématiquement reprises à Grenoble, nous ne les avons pas explicitées. Elles sont cependant loin d'avoir été inutiles car elles ont permis de bâtir un premier modèle dynamique grâce à la détermination de plusieurs coefficients de couplage à partir des modes acoustiques. Elles ont aussi confirmé que les librations existaient mais qu'il serait nécessaire, pour les pointer avec précision, d'utiliser une résolution plus élevée.

Certaines limitations angulaires se sont en outre avérées gênantes sur H4 où la déviation maximale ϕ entre faisceau incident et faisceau diffusé ne peut excéder 110° ce qui interdit l'accès aux noeuds éloignés du réseau réciproque avec une longueur d'onde raisonnable. La version actuelle de ce spectromètre qui, après transformation, vient d'être équipé d'un déplacement sur *tanzboden* avec miniaturisation de l'appareillage, aura certainement, sur ce point des performances nettement supérieures.

6.2.2. Etude faite à l'ILL

Le choix du spectromètre s'est porté sur IN2 pour sa bonne résolution en énergie (elle atteint 1%) compte tenu des fréquences des phonons qu'il fallait mesurer (environ 2 THz) ainsi que pour la grande valeur de l'angle ϕ réalisable sur cet appareil (153°).

Il s'agit d'un "trois-axes" classique présentant simplement deux caractéristiques :

- un double cristal monochromateur en graphite pyrolytique travaillant en réflexion sur la raie (002). Il a pour fonction de réduire au maximum le bruit de fond dû aux neutrons rapides et aux rayons γ ainsi que d'éliminer les réflexions de Bragg d'ordre supérieur.

Le monochromateur en graphite est très "lumineux", possédant un pouvoir réflecteur voisin de 0.8. Nous obtenions donc ici 0.64 et, à titre

comparatif, on peut signaler qu'un monochromateur en cuivre a un pouvoir réflecteur de 0.4, inférieur à ce que donne un double-graphite. Ceci rend évidemment très délicate l'utilisation d'IN2 sur des cristaux de petite taille lorsqu'il faut monter en énergie,

- un tube sous vide d'une longueur de 1.30 m qui évite une perte de flux par absorption du faisceau neutronique dans l'air.

Les ouvertures angulaires des faisceaux sont limitées par des montages à fentes de Soller en métal cadmié ; leur divergence est réglable par déplacement des lames mobiles.

Les valeurs que nous avons utilisées sont :

collimation en pile	$\alpha_0 = 2^\circ$
collimation monochromateur-échantillon	$\alpha_1 = 60'$
collimation échantillon-analyseur	$\alpha_2 = 40'$
collimation analyseur-détecteur	$\alpha_3 = 40'$

Ces valeurs favorisent l'observation des phonons en annihilation. Les mosaïcités des cristaux monochromateurs et analyseur étaient respectivement $\eta_M = 25'$ et $\eta_A = 30'$. Ces grandeurs sont importantes car elles interviennent pour définir la fonction d'appareil du spectromètre. Ce problème, complexe dans sa généralité, a été étudié par de nombreux auteurs (COOPER & NATHANS 1967 - ALMAIRAC 1975).

On montre que dans le cas d'une branche de phonon sans dispersion (ce qui est le cas pour une partie importante des branches de libration dans l'adamantane), la largeur à mi-hauteur Δ de la fonction d'appareil est donnée par la relation :

$$\Delta^2 = k_i^4 \cotg^2 \theta_M \left(\frac{\alpha_0^2 \alpha_1^2 + \eta_M^2 (\alpha_0^2 + \alpha_1^2)}{\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + 4\eta_M^2} \right) + k_f^4 \cotg^2 \theta_A \left(\frac{\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \eta_A^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2)}{\alpha_2^2 + \alpha_3^2 + 4\eta_A^2} \right)$$

où Δ est obtenue en THz si les α_i et les η_i sont exprimés en radians, k_i et k_f en THz.

Le calcul complet de la fonction de résolution dans un cas concret où l'on effectue une mesure sur un cristal réel se fait par convolution de la fonction de résolution avec la section efficace de diffusion cohérente. Ce calcul s'interprète au moyen de l'ellipsoïde de résolution. Sa connaissance permet de profiter des effets focalisants que sa forme entraîne lorsqu'il coupe

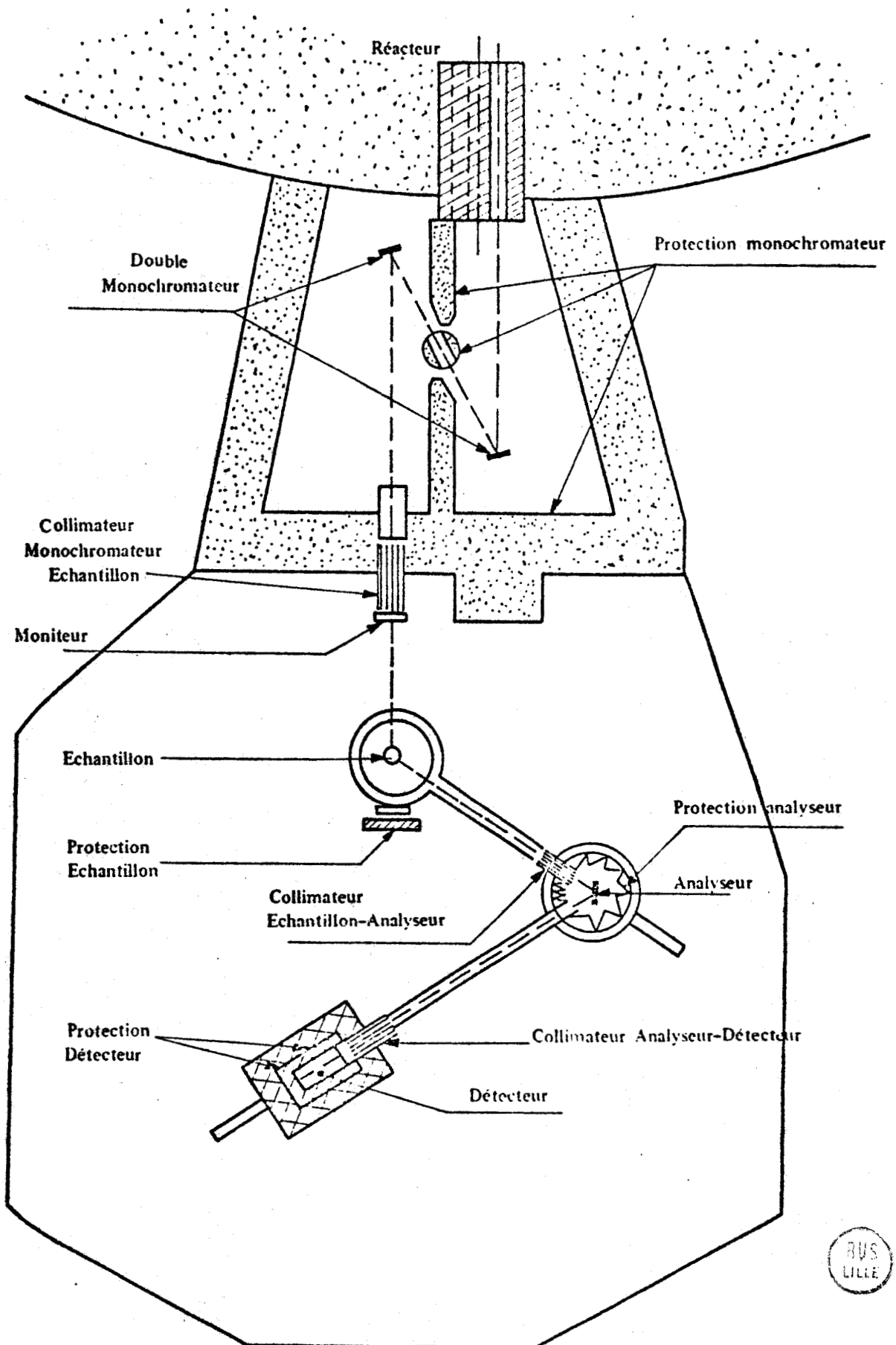


Figure 6b :
Schéma de principe du spectromètre à trois axes IN2.

correctement la surface de dispersion $\omega(\vec{q}, \ell) = c \text{ste}$. Dans le cas particulier des mesures de pentes acoustiques à basses fréquences, la connaissance de l'ellipsoïde de résolution permet aussi de corriger les mesures expérimentales.

L'angle ϕ de diffusion maximal pouvant être réalisé sur IN2 était de 153° . Sur le faisceau incident était placé un filtre en graphite pyrolytique permettant d'éliminer du flux de neutrons arrivant sur l'échantillon les neutrons provenant de réflexions d'ordre supérieur. Très efficace, ce filtre imposait cependant de travailler à longueur d'onde incidente constante λ_i telle que $|\vec{k}_i| = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ soit $\lambda_i = 2.360 \text{ \AA}$.

Les mesures sur l'adamantane ont été faites dans deux plans de diffusion différents du réseau réciproque, ceci pour avoir accès aux deux ondes transverses distinctes se propageant dans la direction de l'axe d'ordre 2. Le premier plan $(0\bar{1}1)$ contenait les trois directions de haute symétrie du cube ($\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 011 \rangle$), le second (001) situé à 45° du précédent, contenait les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Afin que le passage d'un plan de diffusion à l'autre puisse se faire sans qu'il soit nécessaire de réorienter le cristal, nous l'avions monté sur une tête goniométrique à grand débattement angulaire ($\pm 24^\circ$) en prenant la précaution de placer un des berceaux en position quasi-extrême, le plan $(0\bar{1}1)$ étant maintenu horizontal. Par rotation de 45° de ce berceau nous pouvions alors amener le plan (001) en position horizontale par simple rotation de la tête goniométrique. Ce procédé d'une grande commodité s'est avéré être un gain de temps considérable. Afin d'éliminer toute diffusion parasite, la tête goniométrique était entourée d'un fourreau en cadmium.

Pour réduire au maximum la sublimation du cristal pendant la durée de l'expérience, l'ensemble (cristal + tête + protection) était logé dans un conteneur en aluminium (AU3) étanche et de volume intérieur aussi faible que possible. L'emploi, pour la réalisation de ce conteneur, d'alliages à base d'aluminium du type duralumin est déconseillé. Ces alliages contiennent en effet une part importante de cuivre dont la section efficace d'absorption est environ 17 fois supérieure à celle de l'aluminium pur.

Outre qu'il s'agit là d'une perte de flux inutile, le cuivre présente l'inconvénient de donner par activation du matériau irradié, des isotopes radioactifs dont certains (Cu^{64} et Cu^{67}) ont des périodes respectives de 12.8 h. et 61 h. qui sont donc beaucoup plus longues que celles des isotopes de

l'aluminium (2.30 et 6.6 mn). Une manipulation du conteneur en cours d'expérience n'est jamais exclue ; elle est alors plus sûre et plus aisée quand il s'agit d'aluminium pur.

6.3. COURBES DE DISPERSION DE FRÉQUENCES À TEMPÉRATURE AMBIANTE

Les courbes de dispersion de fréquences ont été mesurées dans les trois directions de haute symétrie du cube :

$\vec{q} = (100)$ ou direction Δ d'après la notation de *KOSTER*. C'est la direction de l'axe de symétrie d'ordre 4 du cristal,

$\vec{q} = (110)$ ou direction Σ . C'est la direction de l'axe de symétrie d'ordre 2,

$\vec{q} = (111)$ ou direction Λ qui correspond à l'axe d'ordre 3.

Les conclusions de l'analyse par la théorie des groupes (voir Annexe) permettaient de prévoir les dégénérescences ainsi que les compatibilités entre les différentes branches pour ces trois directions.

La connaissance du facteur de forme dynamique permettait de prévoir la zone de Brillouin où l'intensité serait maximale.

Selon la pente de la branche à mesurer nous avons adopté la méthode du balayage à transfert de moment \vec{Q} constant ou à énergie E constante.

Quelques groupes de neutrons particuliers correspondaient à une situation où deux modes étaient simultanément actifs dans l'une ou l'autre des deux méthodes précédentes. Nous avons alors choisi de faire varier en même temps Q et E en effectuant par exemple des balayages dans l'espace réciproque de façon à suivre une courbe de dispersion déjà connue ou à la couper perpendiculairement. On peut dans ces conditions éviter de recouper cette branche ou au contraire préciser la position de l'intersection.

Cette technique a en particulier été utilisée pour préciser le sommet de la branche Σ_1 (points d'abscisse $\xi = 0.46$ et $\xi = 0.70$) ainsi que l'intersection des branches Λ_1 et Λ_3 (point d'abscisse $\xi = 0.22$).

On peut remarquer sur les courbes de dispersion de la Fig.6c que la quasi-totalité des branches a pu être mesurée. Seule en effet la branche Λ_2 de la direction d'ordre 3 ne l'a pas été : elle n'était active dans aucune des deux géométries que nous avons utilisées.

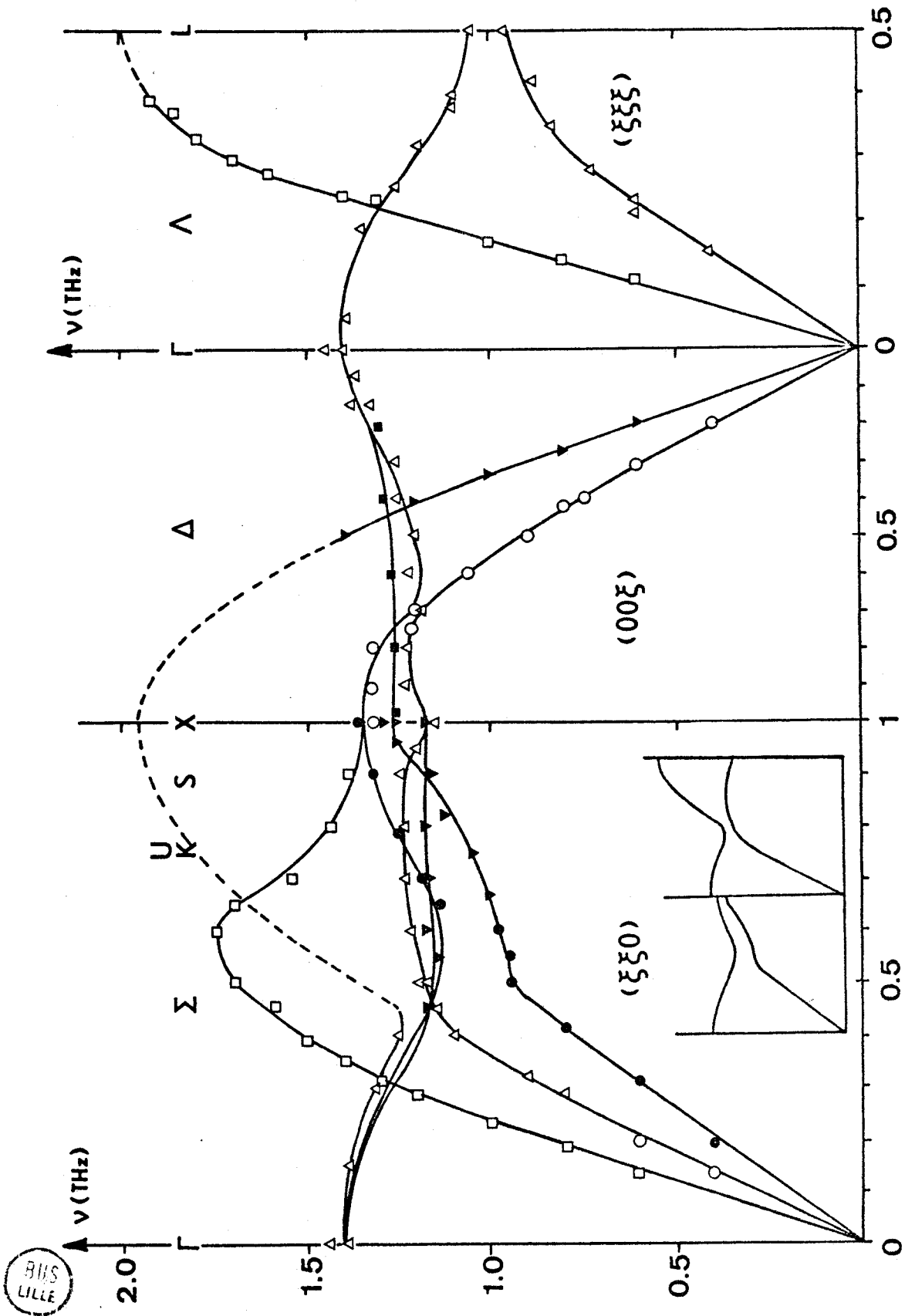


Figure 6c :
 $C_{10}D_{16}$: courbes de dispersion de fréquences expérimentales.

Les branches Σ_4 et Δ_1 n'ont été que partiellement mesurées : nous avons déjà signalé que cette difficulté était liée à la valeur particulièrement faible du facteur de forme dans la direction de l'axe d'ordre 4.

6.4. RÉSULTATS FOURNIS PAR CES MESURES

6.4.1. Fréquence principale en centre de zone

Nous avons déjà indiqué que les modes de vibration externes n'étaient actifs ni en IR ni en Raman. La mesure en diffusion neutronique de la pulsation principale ω_0 au centre de la zone de Brillouin constitue donc la première détermination expérimentale de cette grandeur physique qui commande en grande partie le comportement dynamique de l'adamantane.

On peut en effet remarquer que ω_0 apparaît explicitement dans la matrice dynamique. La fréquence ν_0 a été mesurée au voisinage de plusieurs centres de zone et la valeur moyenne donne pour l'adamantane deutériée :

$$\nu_0^D \approx 1.40 \text{ THz} \quad (46.7 \text{ cm}^{-1})$$

Cela correspondrait pour l'adamantane hydrogénée à une valeur ν_0^H telle que le produit $I\omega_0^2 = c^{\text{ste}}$ soit :

$$\nu_0^H = \sqrt{\frac{I_D}{I_H}} \nu_0^D = 1.56 \text{ THz} \quad (52 \text{ cm}^{-1})$$

I_H et I_D sont les moments d'inertie des molécules $C_{10}H_{16}$ et $C_{10}D_{16}$. Il faut noter la forte diminution de cette fréquence quand on passe de l'hexaméthylène (HMT) ($\nu_0^D \approx 2.31 \text{ THz}$ ou 77 cm^{-1}) (POWELL 1968) à l'adamantane.

Comme cette fréquence est liée au mouvement de la molécule dans le puits de potentiel on apprécie de cette façon la profonde modification qui apparaît entre les deux composés au niveau du champ cristallin.

Dans le modèle proposé par LUTY pour rendre compte de la dynamique, cette fréquence avait été placée très bas ($\nu_0 \approx 26 \text{ cm}^{-1}$ soit 0.78 THz).

En l'absence de toute détermination expérimentale de ν_0 il était impossible de porter sur cette valeur une appréciation objective bien qu'une valeur aussi basse pour l'origine des branches de libration puisse paraître a priori suspecte.

6.4.2. Largeur des "librations" - Anharmonicité

Une caractéristique permanente de tous les groupes de neutrons qui ont été mesurés est la largeur importante des phonons de "libration". Nous abandonnerons parfois les guillemets pour le terme "libration" tout en conservant présent à l'esprit le problème de fond que pose leur existence dans un cristal désordonné.

On peut constater sur la Fig. 6d, qu'indépendamment de la direction de mesure, les phonons de libration, quoique parfaitement définis, ont toujours une largeur à mi-hauteur (FWHM) supérieure à ~ 1 THz pour des valeurs de la fréquence comprises entre 1 et 1.40 THz.

Afin d'améliorer les conditions de mesure, la plupart des groupes de neutrons correspondants ont été mesurés seuls. Nous avons pour cela choisi des zones de Brillouin ou des géométries telles que les autres modes qui auraient éventuellement pu interférer avec ces librations soient inactifs ou très faibles.

Si on estime à $\frac{\text{FWHM}}{6}$ l'incertitude sur le centre du groupe de neutrons on peut alors admettre que les fréquences des librations dans l'adamantane sont connues à environ 0.25 THz près. Il faut comprendre par là qu'une mesure de libration isolée est faite avec cette incertitude. Comme les mesures ont en fait porté sur des séries de points correspondant à des géométries proches et à des bruits de fond analogues, il y a dans ces conditions un effet de moyenne sur l'ensemble des mesures et on peut admettre que l'incertitude n'excède alors pas 0.10 THz et que l'évolution de la fréquence de libration entre centre et limite de zone est bien connue.

Un certain nombre de calculs de la fonction de résolution ont été faits en utilisant comme approximation de la surface de dispersion dans l'espace (\vec{Q}, ω) au point considéré soit l'approximation linéaire du plan tangent à cette surface soit l'approximation quadratique du cône tangent.

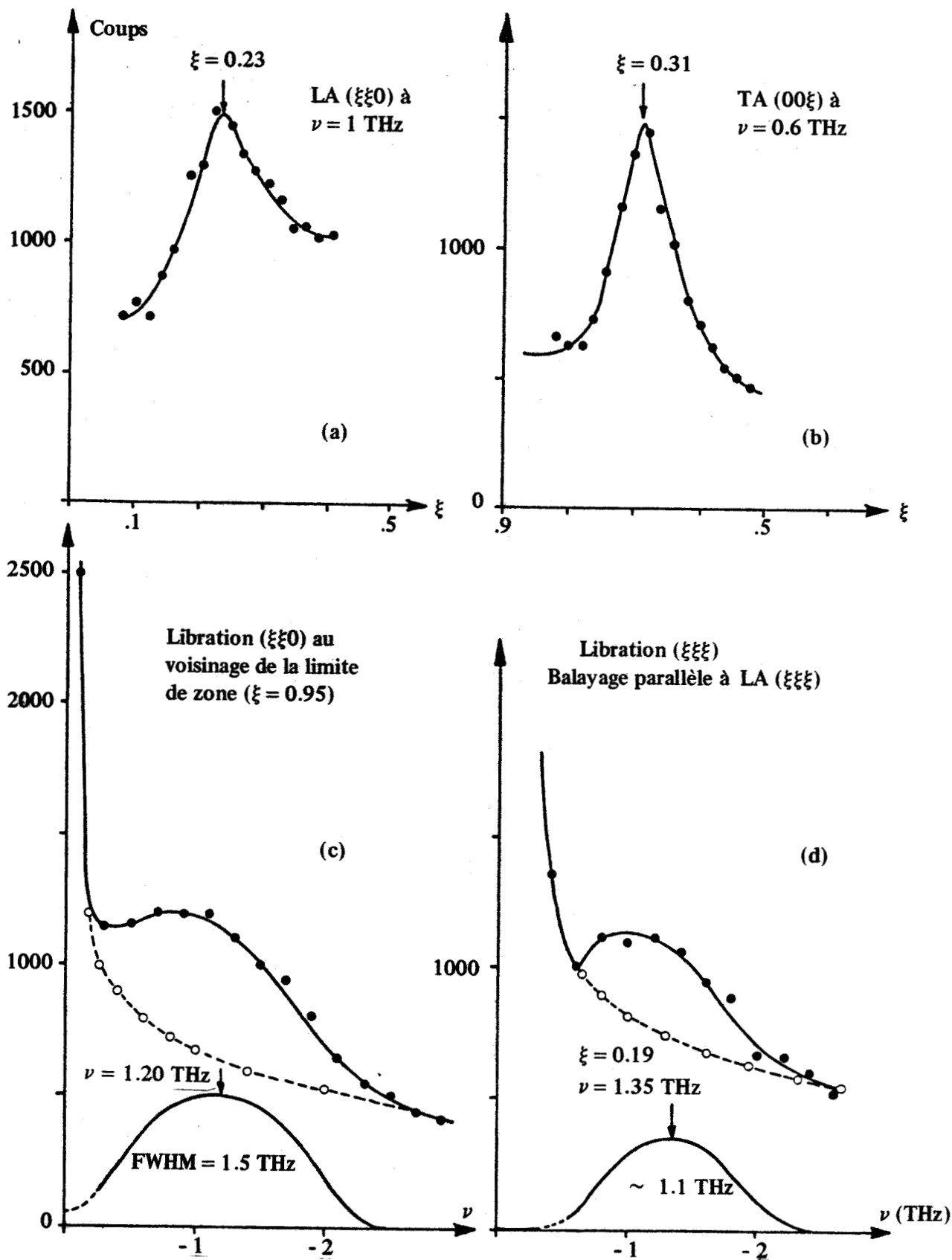
Les résultats donnent par exemple comme fonction de résolution :

$$\Delta\nu = 0.24 \text{ THz pour la libration } \Sigma_4 \text{ au point } \xi = 0.95$$

$$\Delta\nu = 0.15 \text{ THz pour le mode TA(111) au point } L_3^1$$

$$\Delta\xi = 0.06 \quad \text{pour le mode TA(001) au point } (\xi = 0.32, \nu = 0.6 \text{ THz})$$

On peut admettre qu'elle est comprise entre les largeurs obtenues dans le cas de deux lorentziennes et dans le cas de deux gaussiennes, soit :



Figures 6d :
Groupes de neutrons caractéristiques.



$$F_{\text{exp}} - F_{\text{rés}} < \text{FWHM}_{\text{propre}} < \sqrt{F_{\text{exp}}^2 - F_{\text{rés}}^2}$$

Nous obtenons dans ces conditions comme largeur propre de la libration ci-dessus $\text{FWHM}_{\text{propre}} \approx 1.42 \text{ THz}$. Cette valeur est bien sûr un peu plus faible que la largeur expérimentale ($\text{FWHM}_{\text{exp}} \approx 1.50 \text{ THz}$) mais elle en diffère fort peu. On peut donc considérer que les largeurs expérimentales des phonons représentent les largeurs réelles à quelques centièmes près.

Il est intéressant de regarder quelle est la largeur intrinsèque d'un phonon de translation pour l'adamantane. Pour le phonon TA(00ξ) par exemple, la largeur mesurée est $\Delta\xi = 0.09$ et la largeur de la fonction de résolution calculée est $\Delta\xi = 0.06$.

Ceci correspond donc à une largeur intrinsèque en énergie $\text{FWHM}_{\text{propre}} \approx 0.13 \text{ THz}$. On obtient donc une largeur propre bien plus faible que pour les librations (rapport 10 environ). L'existence, pour ces modes de vibration, d'une largeur importante peut a priori s'interpréter comme une manifestation simultanée d'effets anharmoniques et d'effets liés au désordre orientationnel régnant dans le cristal.

Sans qu'il ait jusqu'à présent été possible de savoir expérimentalement quels étaient exactement les rôles respectifs de ces deux phénomènes, nous verrons dans la suite qu'il est cependant possible de préciser ce point et de comprendre de façon plausible comment se manifeste le désordre dans le cristal d'adamantane.

6.4.3. Constantes élastiques

L'étude des pentes des branches acoustiques permet une détermination des vitesses de propagation du son dans le cristal suivant une direction et avec une polarisation données. Il est intéressant de comparer cette nouvelle détermination à celles qui ont déjà pu être faites. Les diverses mesures ont été regroupées dans le Tableau 6(A) qui reprend les valeurs données en 4.D ou 5.E en y ajoutant la nouvelle détermination et les vitesses de propagation correspondantes.

	C_{ij} (10^9 Nm^{-2})			Vitesses de propagation (ms^{-1})						
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$v_{<100>}^L$	$v_{<100>}^T$	$v_{<110>}^L$	$v_{<110>}^{T1}$	$v_{<110>}^{T2}$	$v_{<111>}^L$	$v_{<111>}^T$
$T = 293 \text{ K}$										
Ultrasons (4 MHz)	6.15	3.02	3.40	2384	1780	2710	1780		2835	
Hypersons (15 GHz)	7.592	4.551	3.438	2660	1793	2976	1796	1190		
Neutrons ($\lambda_i = 2.360 \text{ \AA}$) $C_{10} \text{ D}_{16}$	7.73	4.48	3.36	2840	1850	3000	1890	1300	3110	1440
Valeurs calculées $C_{10} \text{ H}_{16}$	7.73	4.48	3.36	2685	1750	2932	1788	1230	2942	1360

Tableau 6 (A)

On voit que les valeurs calculées pour $C_{10} \text{ H}_{16}$ à partir des mesures faites en diffusion neutronique sur $C_{10} \text{ D}_{16}$ recoupent bien les mesures obtenues en diffusion Brillouin sur $C_{10} \text{ H}_{16}$.

Il est en effet normal que les phonons de fréquences relativement importantes mesurés grâce aux techniques de diffusion neutronique et qui se propagent dans la région du son zéro ($\omega\tau \gg 1$ où ω est la pulsation et τ le temps de vie du phonon) correspondent plutôt aux mesures Brillouin faites à grand déplacement Δv_B (valeurs " ∞ ") qu'aux mesures ultrasonores. Ces dernières correspondent en effet à des phonons de basses fréquences se propageant dans la région du premier son ($\omega\tau \ll 1$) (COWLEY 1967). Dans le calcul des vitesses de propagation on suppose que le champ de forces reste identique, en première approximation, pour le cristal deutérié et pour le cristal hydrogéné et que donc les constantes élastiques restent les mêmes pour les deux composés. Comme il s'agit de vibrations de translation, les carrés des vitesses se correspondent donc dans le rapport des masses.

6.5. EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Afin de compléter cette étude de diffusion neutronique nous avons cherché à établir l'influence de la température sur les données caractéristiques mises en évidence dans l'étude précédente (valeurs des fréquences, largeurs de raies ...).

L'adamantane est un cristal mauvais conducteur de la chaleur et comme nous utilisons un cristal massif (2.5 cm^3 dans cette expérience) il y avait un double problème :

- éviter que le cristal, refroidi par sa base solidaire de la tête goniométrique, ne soit le siège d'un fort gradient thermique générateur de tensions internes risquant d'altérer la qualité du cristal voire de le casser,
- connaître avec une précision suffisante et avec le moins de retard possible la température du cristal (et non celle d'une quelconque partie métallique du cryostat).

Afin d'éviter que le cristal ne se refroidisse par sa base nous l'avons enveloppé dans une feuille d'aluminium très mince qui devait constituer une isotherme à la surface du cristal donc favoriser sa mise en température uniforme et rapide.

L'ensemble du cristal et du conteneur décrit au début de ce chapitre a été logé dans un cryostat à conduction mixte sous atmosphère d'hélium à basse pression afin d'obtenir des échanges thermiques aussi rapides que possibles entre le cryostat et le cristal, à la fois par la base et par la surface.

Le cristal adhérait à la tête goniométrique par du Vacoplast qui est un mastic spécial utilisé en technique du vide. Cette substance est elle-même mauvaise conductrice de la chaleur. Une thermistance perle YSI a été logée dans ce mastic, à proximité immédiate de l'aluminium couvrant le cristal et permettait donc de connaître la température de surface du cristal de façon très proche de la réalité. La rapidité avec laquelle évoluait la température du cristal était sans doute bien rendue par l'évolution de celle du mastic. La régulation de température du cryostat permettait une stabilité meilleure que 0.02 K et la mesure des variations de la température du cristal se faisait avec une précision supérieure à 0.01 K . Nous avons dans ces conditions pu faire évoluer la température du cristal depuis l'ambiante jusqu'à la température de transition puis franchir cette transition de phase.

6.5.1. Mesures en phase plastique pour $T_c < T < T_{amb}$

Afin de ne pas risquer de faire franchir prématurément la transition au monocristal utilisé, la température de transition de l'adamantane -d₁₆ avait été mesurée au moyen d'un enthalpimètre différentiel PERKIN - ELMER

$$T_c(C_{10}H_{16}) \approx 208.7 \text{ K}$$

$$T_c(C_{10}D_{16}) \approx 208.3 \text{ K}$$

Compte tenu de la précision des mesures effectuées (0.3 à 0.5 K) on peut admettre que les températures de transition des composés hydrogéné et deutérié sont très voisines. Des mesures ont été faites à +21, -20, -40, -50, -60, -63, -64.5 °C et portent sur le paramètre, sur les vitesses de propagation et sur les valeurs de certaines fréquences particulières en centre ou en limite de zone.

Les variations correspondantes ont été reportées sur les Fig. 6e, f et g.

On peut déduire des premières mesures que le coefficient linéaire de dilatation thermique vaut

$$\alpha \approx 0.00155 \text{ \AA K}^{-1}$$



Cette valeur doit être comparée au coefficient volumique de dilatation thermique mesuré par *KITAIGORODSKY (1965)* $3\alpha \approx 0.0044 \text{ \AA K}^{-1}$ (soit $\alpha \approx 0.0015 \text{ \AA K}^{-1}$). Les résultats obtenus montrent une variation linéaire des fréquences ou des vitesses mesurées jusqu'aux températures voisines de la transition. Il est possible que des variations plus rapides existent ensuite au voisinage de T_c mais il est très difficile de l'affirmer car les mesures manquent de sensibilité dans cette région.

En effet les librations sont larges et, si l'on note sur la Fig. 6d une diminution systématique des fréquences mesurées en-dessous de -60 °C, cette variation n'excède jamais 0.1 THz qui est la limite décelable dans de telles conditions sur IN2.

On peut dire cependant que si les librations larges et anharmoniques de la phase plastique disparaissent en phase ordonnée au profit de vibrations plus fines, cela se produit de façon brutale à la transition et non de façon progressive : nous avons en effet observé des librations qui ont presque conservé leur largeur initiale dans toute la gamme de température parcourue. Il est alors probable que l'ordre orientationnel à longue distance qui doit exister en phase ordonnée disparaît presque complètement à la transition et n'évolue ensuite que fort peu avec la température.

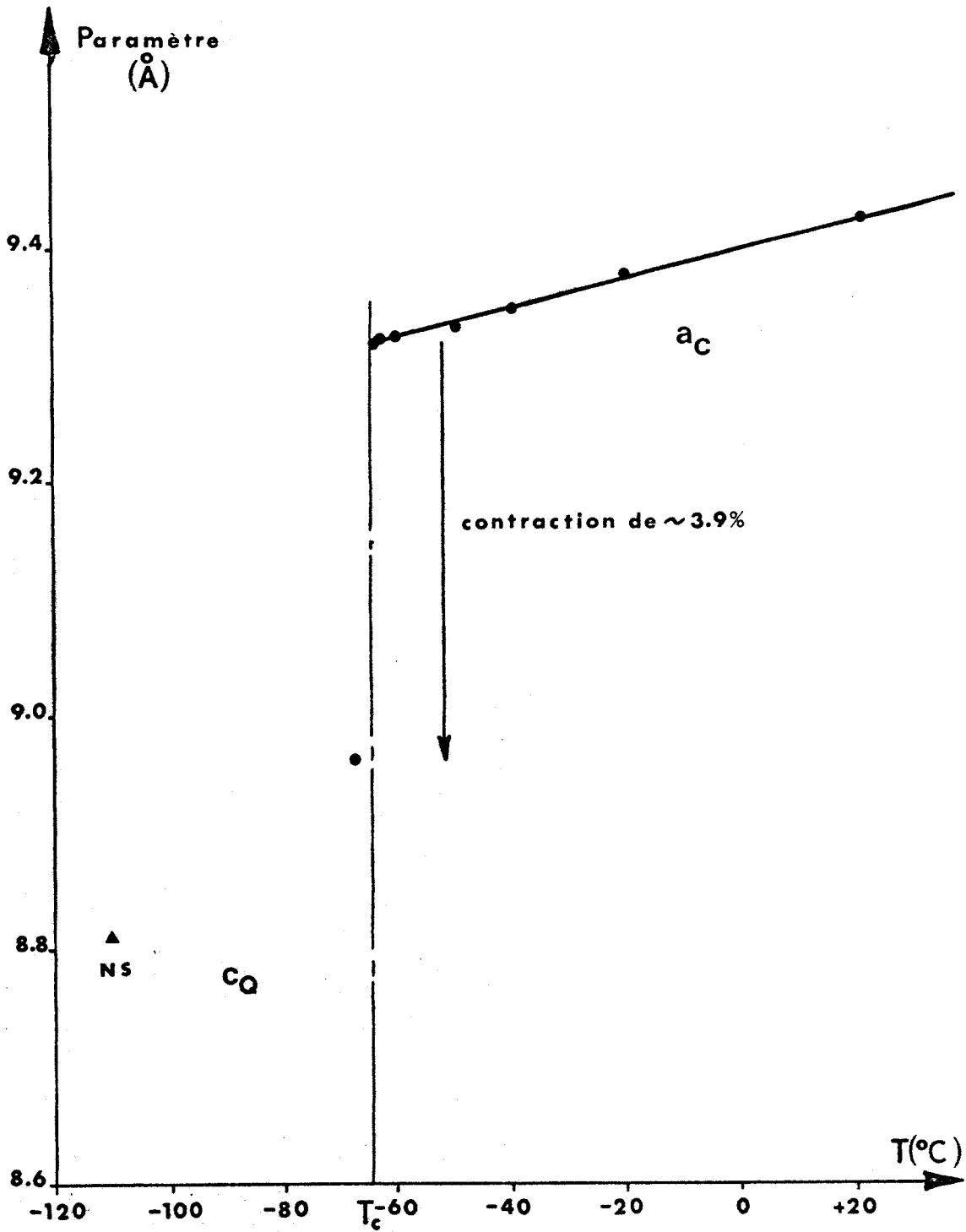
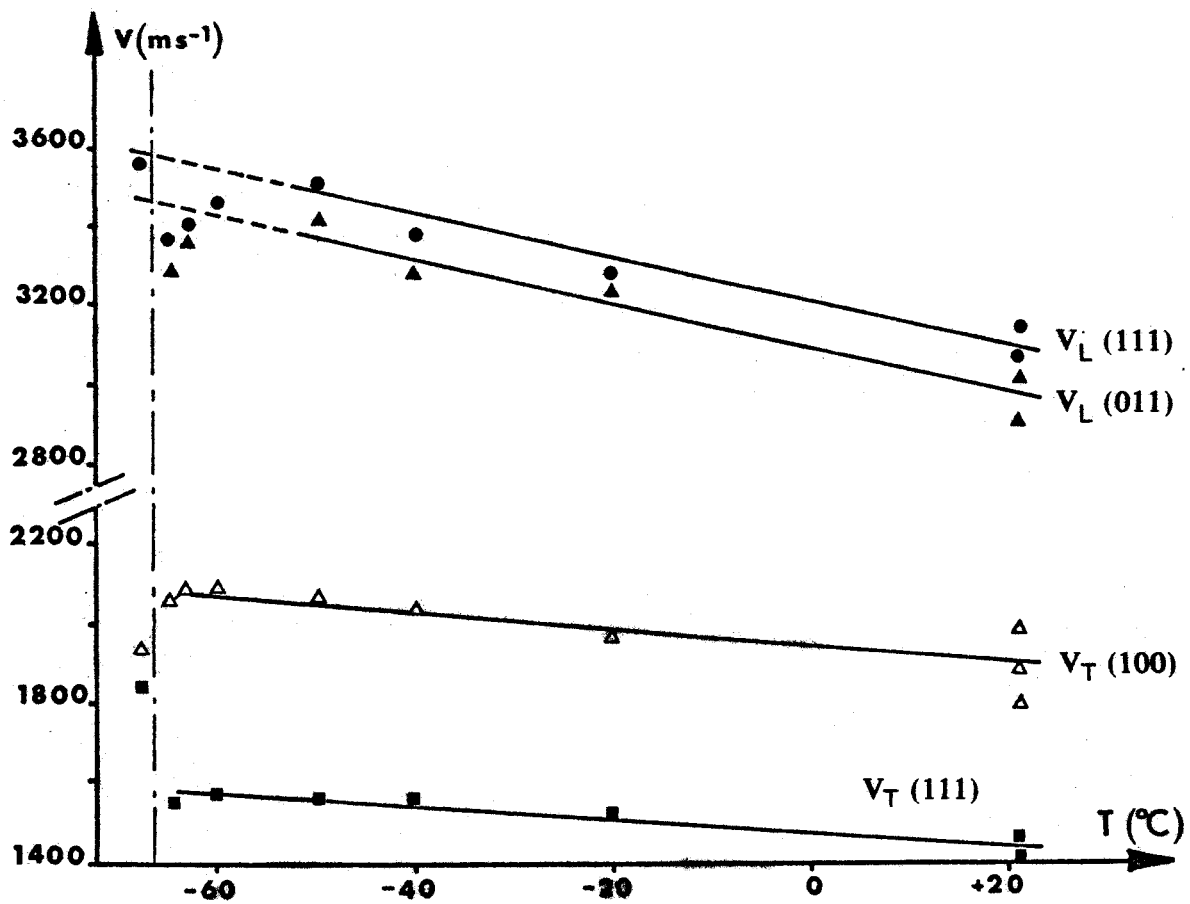


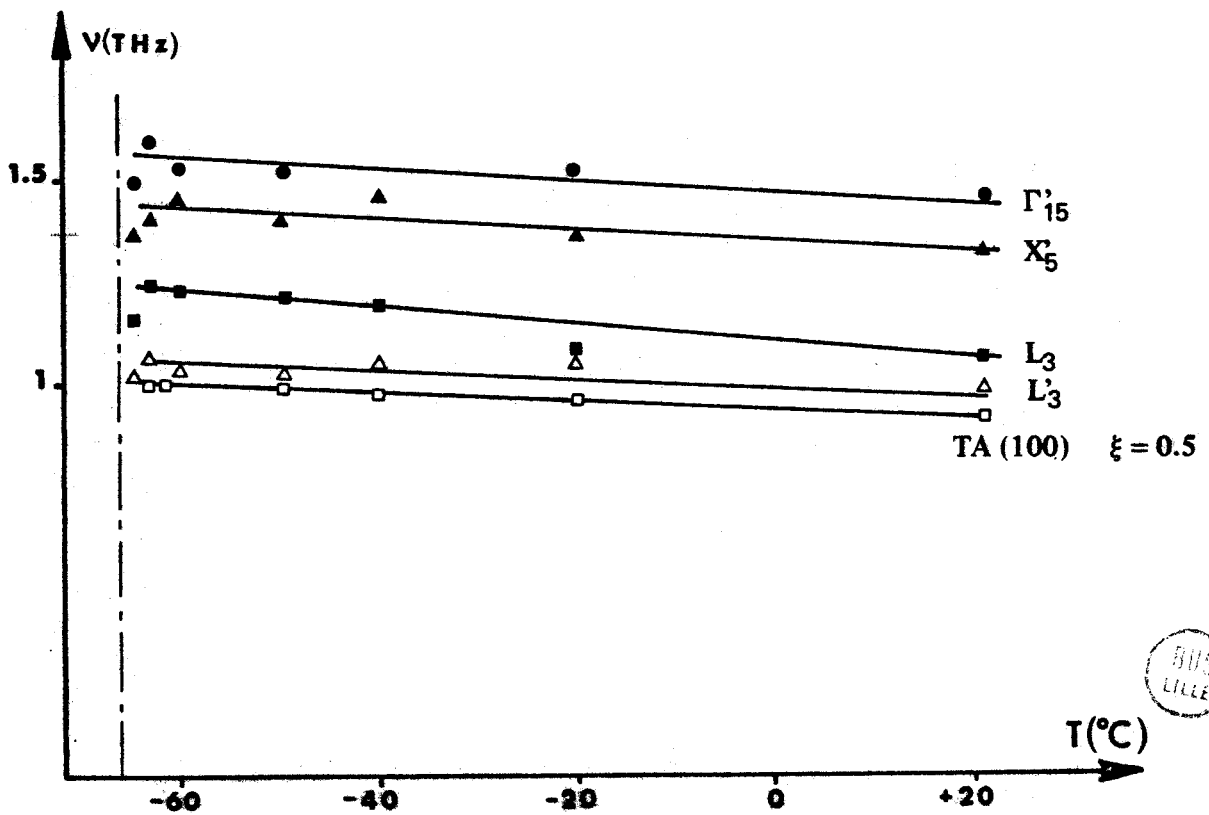
Figure 6e :

Evolution du paramètre avec la température.

BIES
LILLE



Figures 6f, g :
Evolutions avec T des vitesses et fréquences des phonons.



Pour les vitesses de propagation l'imprécision de la mesure provient du fait qu'il y a augmentation de V quand T diminue. A énergie donnée, le point où l'on coupe la courbe de dispersion se rapproche donc du centre de zone quand T diminue. Or la précision $\Delta\xi$ avec laquelle on détermine cette valeur ξ reste fixe, l'erreur relative augmente donc régulièrement. Si on cherche à s'affranchir de cette imprécision croissante en augmentant E alors il y a un risque de ne pas mesurer la pente de la courbe de dispersion si on est déjà sorti de la région linéaire. Il apparaît donc difficile d'accorder aux valeurs mesurées au voisinage immédiat de T_c le même crédit qu'aux mesures faites à T plus élevée. Certaines variations semblent en contradiction avec ce qui est observé au Chapitre 4, ce qui devra être éclairci.

6.5.2. Mesures effectuées en phase ordonnée ($T = 205.8 \text{ K} < T_c$)

En continuant à abaisser la température, nous avons ensuite cherché à franchir la transition de phase.

Il n'a malheureusement pas été possible de suivre dans le détail le passage de cette transition car une avarie mécanique sur l'entraînement du moteur de rotation ψ du spectromètre IN2 s'est produite au moment précis où avait lieu le passage de la transition.

Quand cette avarie a été réparée, la température était stabilisée à 205.8 K et le cristal n'était plus orienté.

Il est rapidement apparu que le cristal avait changé de phase mais qu'il était cassé. Il existait en particulier deux monodomains importants suffisamment désorientés l'un par rapport à l'autre pour que leurs réflexions ne se mélangent que peu et qui présentaient des orientations intéressantes.

On sait en effet que lors du passage de la transition le réseau cristallin cubique de l'adamantane devient quadratique avec comme modification essentielle une contraction du paramètre suivant l'une des trois directions d'ordre 4 du cube ; il peut donc exister dans le cas général trois types de domaines et les taches de surstructure n'existeront dans le plan de diffusion horizontal du spectromètre que si cette direction \vec{c} se trouve dans ce plan. Les valeurs mesurées à $T = 205.8 \text{ K}$ des paramètres du cristal en phase quadratique sont $a_Q = 6.633 \text{ \AA}$ et $c_Q = 8.962 \text{ \AA}$. Ces valeurs correspondent à une contraction de $\sim 3.9\%$ et il faut les comparer aux mesures de *NORDMAN et SCHMITKONS* à $T = 163 \text{ K}$ ($a_Q = 6.60 \text{ \AA}$, $c_Q = 8.81 \text{ \AA}$, contraction 6%). Le plus petit des deux domaines permettait l'étude des taches de surstructure et de la diffusion critique, le plus gros l'étude des phonons puisque le flux diffusé était plus important.

Le temps alloué à l'expérience étant épuisé il n'a pas été possible de mener plus avant l'étude des phonons dans la phase quadratique ordonnée. Quelques résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 6h.

L'étude des courbes de dispersion de fréquences en phase basse température et de l'évolution des largeurs de raie des libérations aurait permis de préciser l'importance de l'anharmonicité. Essentielle, elle devra être faite. Cette expérience, bien qu'incomplète, a permis de voir que si l'on disposait d'un cristal d'adamantane monodomaine de volume suffisant et correctement orienté, il n'y aurait pas de difficulté particulière à obtenir les groupes de neutrons dans cette phase ordonnée. Sur la Fig. 6i on a représenté l'un des phonons obtenus avec un temps de comptage de 100 s, ce sont là des conditions de mesure très confortables. Il paraît donc souhaitable d'éviter la rupture du cristal lors du franchissement de la transition car la fabrication d'un monocristal d'adamantane deutériée à -70°C est une opération très aléatoire.

Comme le passage de la transition s'effectue avec une contraction suivant l'axe \vec{c} , nous envisageons de favoriser l'un des axes d'ordre 4 du cube en appliquant une pression uniaxiale suivant cet axe. Il n'est pas impossible dans ces conditions que le cristal transite monodomaine avec l'axe \vec{c} bien orienté. Des essais préliminaires seront effectués prochainement au laboratoire afin de vérifier cette hypothèse.

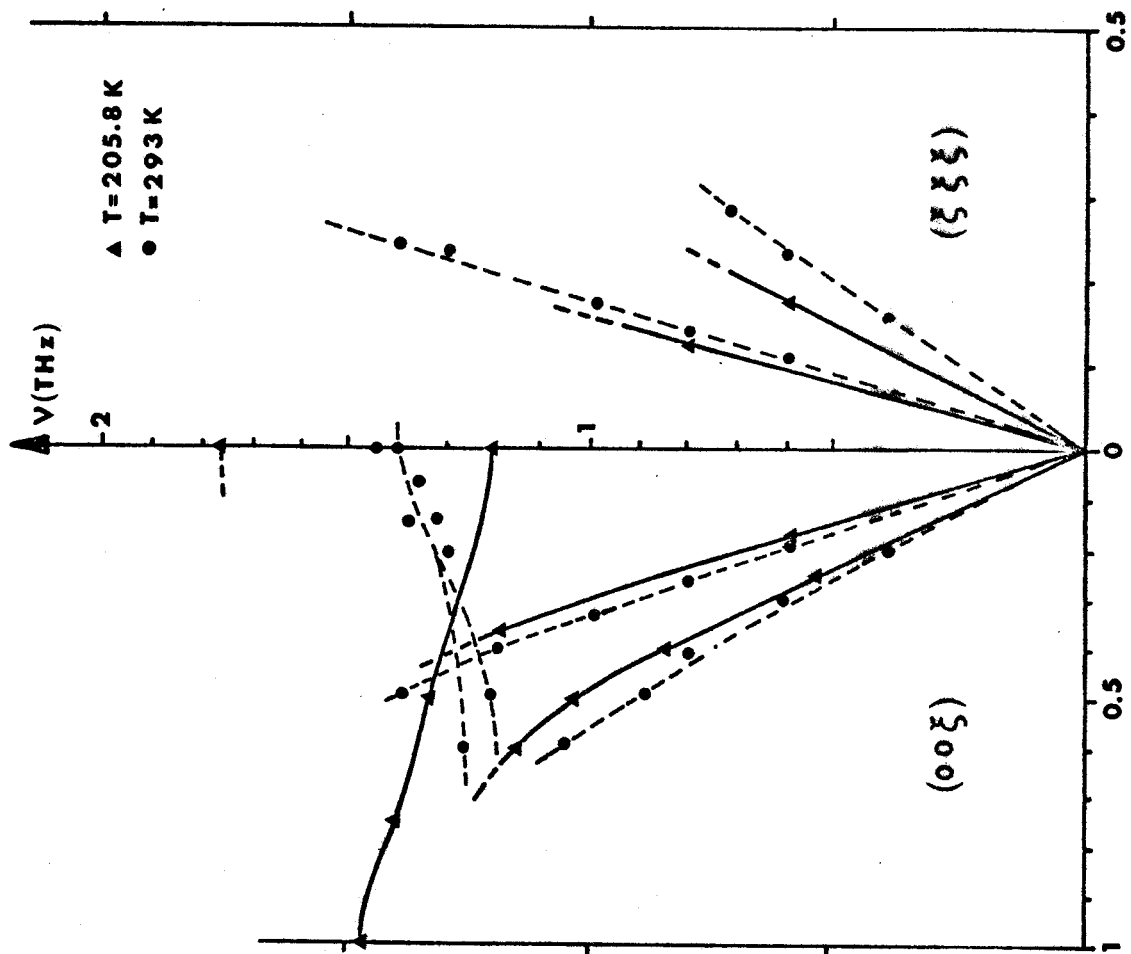


Figure 6h :
Phonons mesurés dans l'adamantane en phase ordonnée.

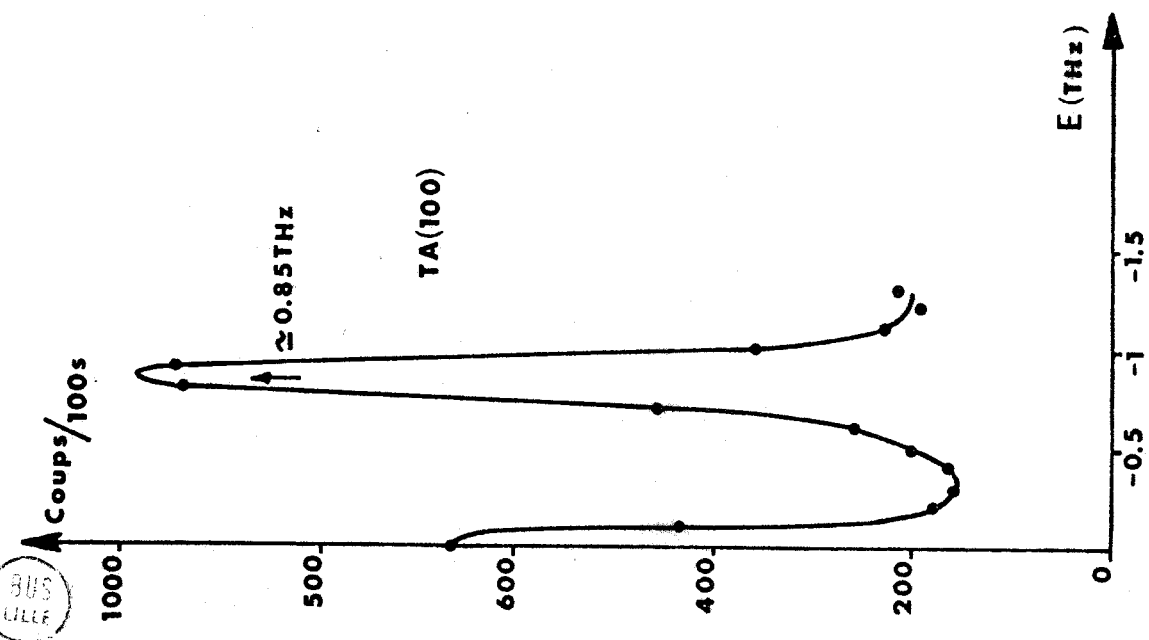


Figure 6i :
Groupe de neutrons en phase ordonnée.

BUS
LILLE

|| 7 - ETUDE DE LA DIFFUSION COHERENTE ||
ELASTIQUE DANS $C_{10} D_{16}$ ||

7.1. EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Afin de caractériser l'évolution de la diffusion avec la température, nous avons établi des cartes de flux diffusé dans une partie du réseau réciproque contenant des points Γ (noeuds de la phase HT) et des points X (noeuds de surstructure).

Ces cartes ont été dressées à +21, -60, -63 °C pour la phase HT et à -67.3 °C en phase BT (Fig. 7a, b, c, d). Leur examen permet de constater que la diffusion évolue fort peu entre -60 et -63 °C ce qui confirme les conclusions que nous avons tirées au paragraphe 6.5.1 : nous avons bien affaire à une transition de phase du premier ordre. Les Fig. 7b et c semblaient indiquer que les points K jouaient un rôle analogue à celui des points X, la diffusion semblant se renforcer autour de ces points. Comme cette hypothèse ne coïncidait pas avec la symétrie attendue en phase quadratique nous avons tracé une carte à +21 °C et complété l'étude en phase basse température.

On constate sur la Fig. 7a que le rôle particulier du point K_1 n'est probablement dû qu'à une "migration" d'une bosse de diffusion vers le point X (322) et que cette bosse est accidentellement centrée sur le point K à la température où a été faite la mesure.

A température ambiante l'intensité de la diffusion a beaucoup diminué (d'un facteur supérieur à 2) mais elle reste localisée sur le pourtour de la zone de Brillouin.

Il s'agit là d'un phénomène particulier pour lequel on peut proposer une explication simple. La diffusion cohérente élastique par un diffuseur isotrope a une intensité qui est modulée dans tout l'espace réciproque par une fonction de Bessel sphérique du type $j_0^2(|\vec{Q}|R)$ où R est le rayon d'équilibre des atomes constituant la molécule si ce diffuseur est une molécule.

Cette fonction $j_0(QR) = \frac{\sin QR}{QR}$ présente un maximum central intense et des maxima latéraux faibles d'intensités décroissantes. Le premier correspond à $QR = \frac{3\pi}{2}$. Dans le cas d'un diffuseur non isotrope comme un cristal plastique où les molécules effectuent des oscillations et des sauts de réorientation, la symétrie sphérique du cas isotrope n'est plus conservée et on ne trouvera probablement que des portions de sphère qui correspondront à un maximum de diffusion,

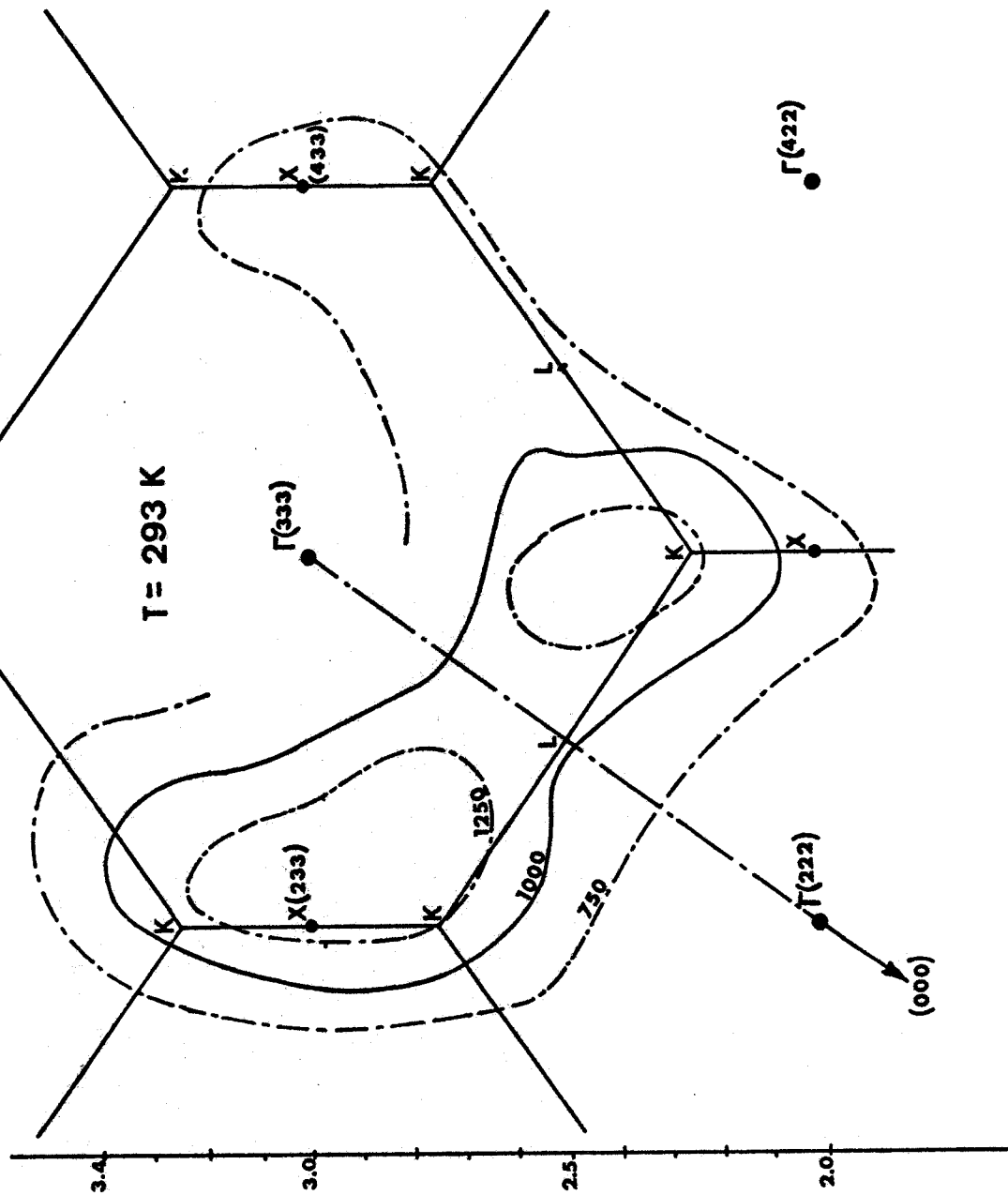


Figure 7a :
Diffusion élastique dans $C_{10}D_{16}$. Zone de Brillouin (333).

BUS
LILLE

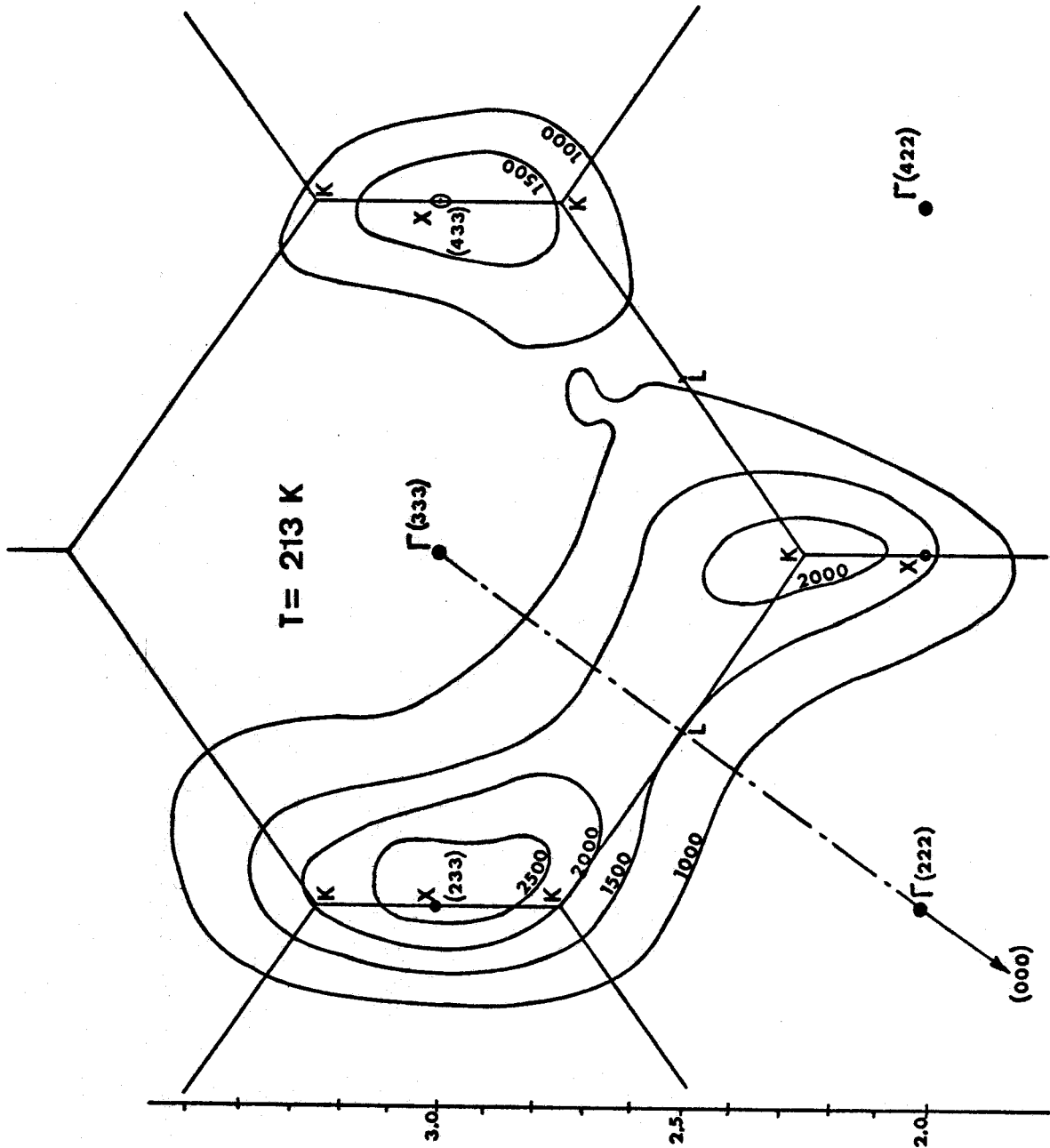


Figure 7b :
Diffusion élastique dans $C_{10}D_{16}$. Zone de Brillouin (333).



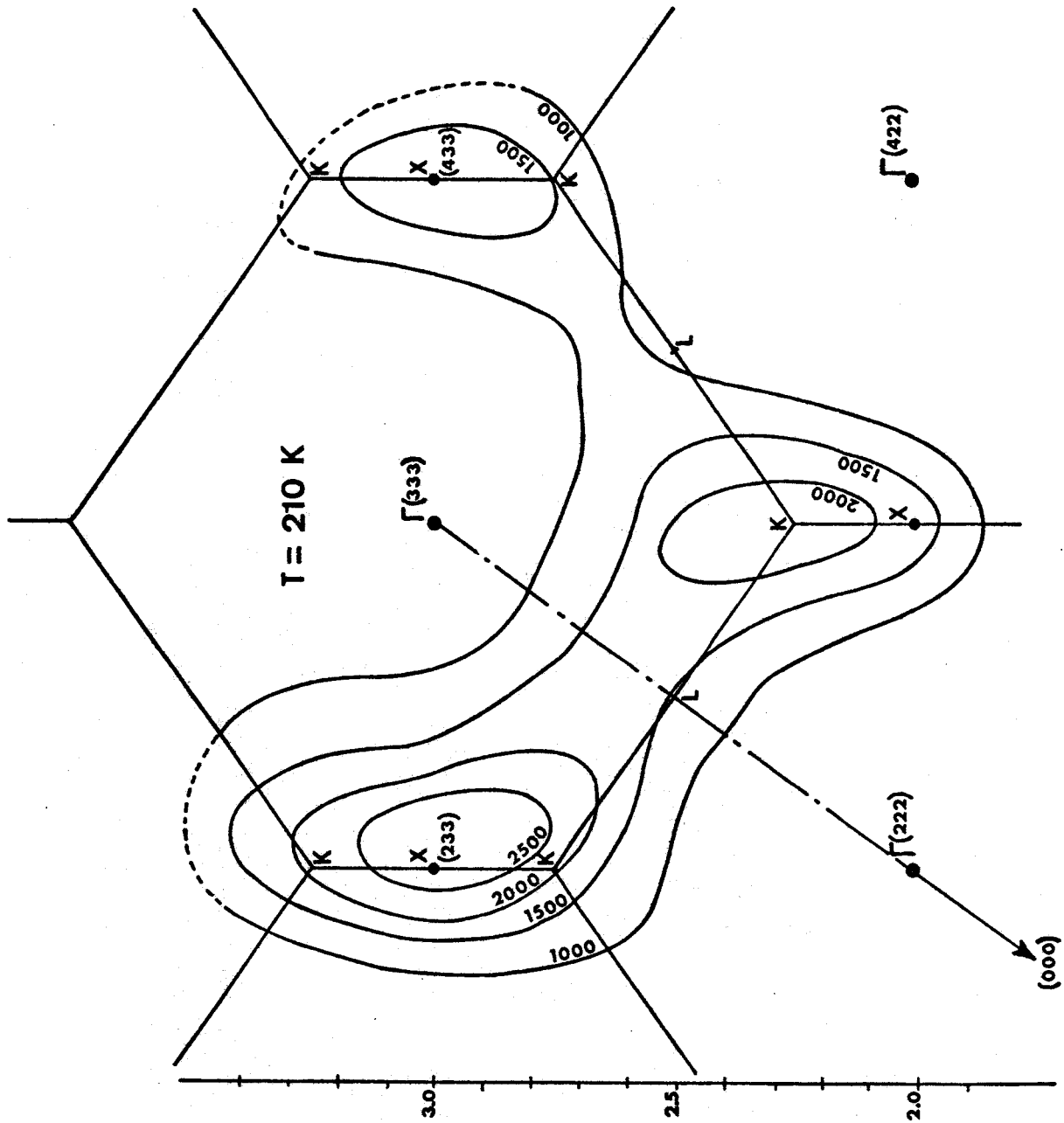
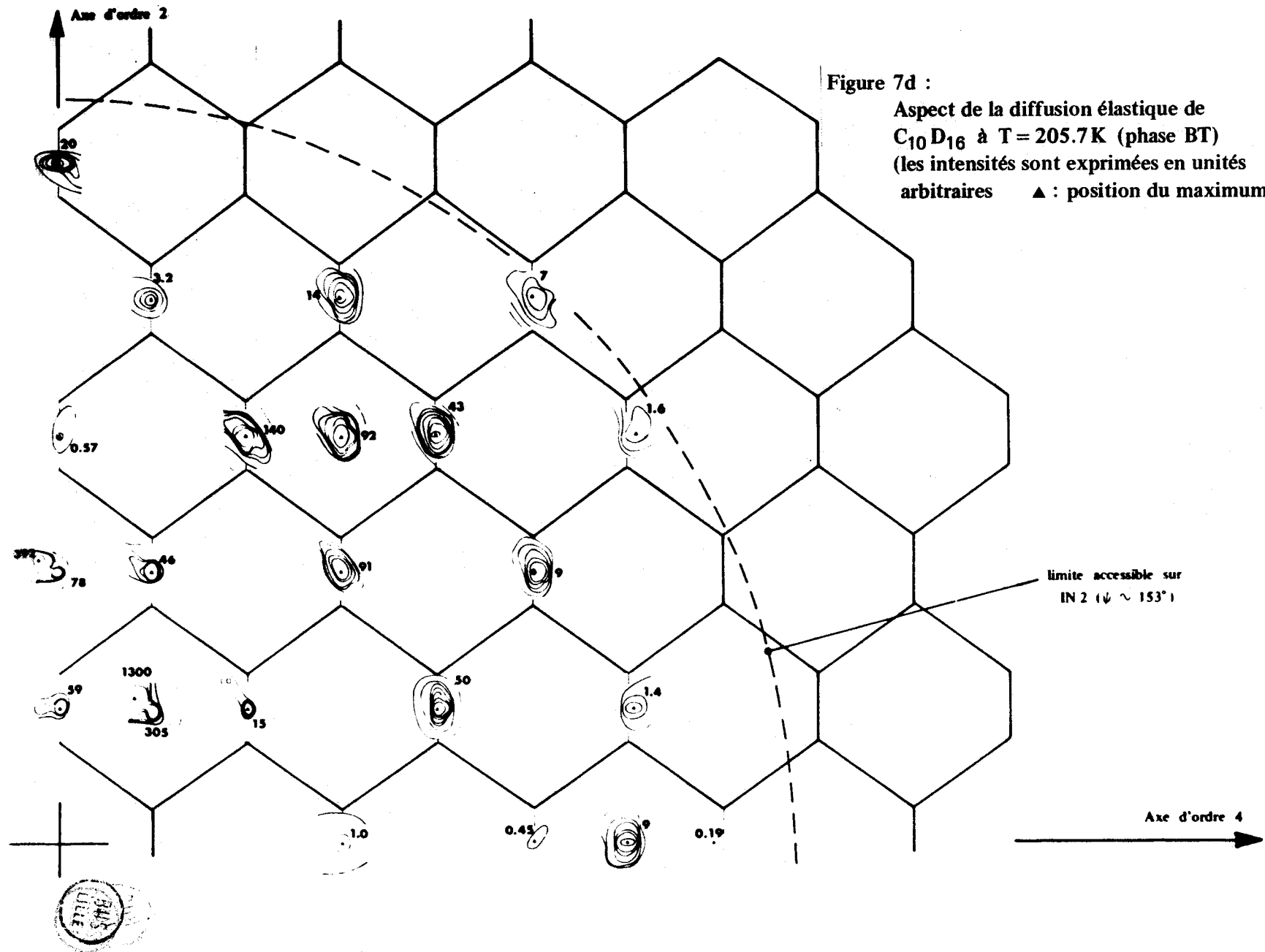


Figure 7c :
Diffusion élastique dans $C_{10}D_{16}$. Zone de Brillouin (333).



ces portions étant liées entre elles par la symétrie particulière des mouvements du diffuseur moléculaire (tout se passe donc comme si la diffusion imposait une répartition d'intensité sur une sphère, la molécule et ses mouvements non isotropes favorisant des répartitions coniques en accord avec la symétrie du problème).

Dans le cas de l'adamantane il existe quatre valeurs différentes du rayon R. On trouve en effet

$$R_1 = 1.719 \text{ \AA} \quad \text{pour les 6 atomes de carbone des groupements } > \text{CD}_2$$

$$R_2 = 1.554 \text{ \AA} \quad \text{pour les 4 atomes de carbone des groupements } \geq \text{CD}$$

$$R_3 = 2.460 \text{ \AA} \quad \text{pour les 12 atomes de deutérium des groupements } > \text{CD}_2$$

$$R_4 = 2.602 \text{ \AA} \quad \text{pour les 4 atomes de deutérium des groupements } \geq \text{CD}$$

Ces différentes valeurs conduisent à des maxima des fonctions j_0 correspondantes en des points du plan de diffusion situés sur des cercles de rayons $Q_{\text{Max}} = \frac{3\pi}{2R}$, $\frac{5\pi}{2R}$, ...

Dans le tableau 7 (A), nous avons rassemblé les éléments permettant de situer les positions des maxima des fonctions $j_0(QR)$ à la température $T = -60^\circ\text{C}$:

	Atomes D (CD)	Atomes D (CD ₂)	Atomes C (CD ₂)	Atomes C (CD)	
Rayon d'équilibre R (Å)	2.602	2.460	1.719	1.554	
1er maxi- mum dans la direc- tion (433)	$Q_{\text{Max}} (\text{Å}^{-1})$	1.811	1.916	2.741	3.032
	h	1.84	1.95	2.79	3.09
	k = 1	1.38	1.46	2.09	2.32
2e maximum	Q_{Max}	3.018	3.193	4.569	5.054
	h	3.07	3.25	4.65	5.15
	k = 1	2.30	2.44	3.49	3.86
3e maximum	Q_{Max}	4.226	4.470	6.396	7.076
	h	4.30	4.55	6.51	7.20
	k = 1	3.23	3.41	4.88	5.40

Tableau 7 (A)

On constate dans ce tableau que le point $K_1(3, 2.25, 2.25)$ de la direction (433) se trouve placé au centre de quatre maxima des fonctions j_0 (les deux maxima d'ordre 1 pour les atomes de carbone et les deux maxima d'ordre 2 pour les atomes de deutérium) et que la limite de la zone de Brillouin (333) perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 se trouve pratiquement sur la "crête" de diffusion la plus intense du plan de diffusion puisque toutes les fonctions de Bessel y passent simultanément par leur maximum.

Ces remarques expliquent donc de façon satisfaisante l'allure de la carte de diffusion à la température considérée ($T = -60^\circ\text{C}$) et l'évolution observée à $T = +21^\circ\text{C}$. A cette température, si les rayons des diverses sphères de diffusion restent les mêmes, par contre le paramètre a a augmenté ce qui entraîne une contraction de la zone de Brillouin. Au niveau du point K_1 on observe bien une migration de la crête de diffusion vers l'intérieur de la zone de Brillouin (333).

La Fig. 7d représente une étude analogue réalisée sur un monodomaine de la phase basse température. Comme prévu les points X sont bien devenus des noeuds de Bragg ainsi que le montrent les intensités mesurées en ces points.

7.2. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons utilisé les mesures d'intensité diffusée autour des points X (233) et (433) à plusieurs températures comprises entre $+21^\circ\text{C}$ et -63.95°C pour déterminer la loi de variation de l'intensité de la diffusion critique en fonction de la température.

Bien que nous ayons affaire à une transition du premier ordre nous avons cherché à déterminer les paramètres T_0 et β d'une loi du type
$$I = \frac{A}{(T - T_0)^\beta}$$
 où A est une constante. Comme $\log\left(\frac{1}{I}\right) = \beta \log(T - T_0)$ à une constante près, si la courbe correspondante est une droite, la pente déterminera β , l'abscisse à l'origine la valeur de T_0 .

Sur la Fig. 7e on constate bien que cette évolution est linéaire pour les deux points X considérés.

De ces courbes on a déduit $\beta = 0.525$, $T_0 = -75^\circ\text{C}$. On peut noter que cette valeur de β paraît a priori bien faible et qu'il aurait semblé plus satisfaisant qu'elle soit voisine voire supérieure à 1 (BROUT 1965).

Cette valeur de T_0 , qui commande effectivement la transition de phase, est très différente de la valeur $T_C \approx -65^\circ\text{C}$. Ceci explique que nous n'observons que peu de variation de $T = -60^\circ\text{C}$ à $T = -63^\circ\text{C}$.

En effet suivant que la transition est "pilotée" par la température T_C ou par T_0 , nous avons en valeur réduite

$$\left| \frac{T - T_C}{T_C} \right| = 0.08 \text{ (à } T = -60^\circ\text{C)} \text{ et } 0.03 \text{ (à } T = -63^\circ\text{C)} \text{ variation } 170\%$$

$$\left| \frac{T - T_0}{T_0} \right| = 0.20 \text{ (à } T = -60^\circ\text{C)} \text{ et } 0.16 \text{ (à } T = -63^\circ\text{C)} \text{ variation } 20\%$$

La variation relative de température est considérable si la transition est "pilotée" par T_C , elle devient beaucoup plus faible si c'est T_0 qui entre en jeu.

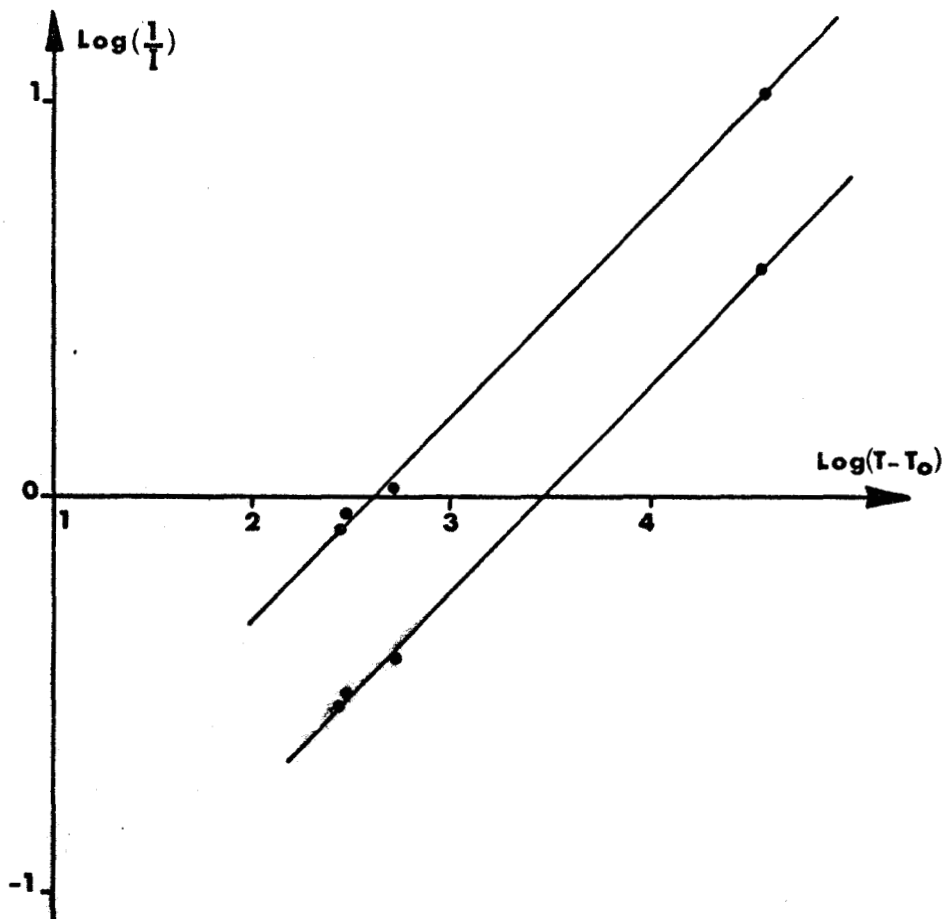


Figure 7e :
Evolution avec T de l'intensité diffusée
autour des points X(233) et X(433).

L'expression de la section efficace de diffusion élastique (6.C) peut, dans le cas d'un cristal assimilable à un modèle de Ising et dans l'approximation d'Oernstein - Zernike, être explicitée et prendre une forme permettant un calcul théorique pour peu que l'on soit capable d'exprimer les énergies d'interaction entre molécules pour les deux configurations : ψ_{+-} et ψ_{++} .

Ce développement figure dans l'article de *SOKOLOFF et LOVELUCK* et sous une forme peut être plus concrète dans celui de *SEYMOUR (1971)*. (6.C) se transforme alors de la façon suivante

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle \left| \sum_{\ell} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{\ell}} F_{\ell}(\vec{Q}) \right|^2 \rangle$$

avec

$$F_{\ell}(\vec{Q}) = \sum_k a'_k e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{\ell k}} \quad (7.A)$$

Remarquons que c'est la présence de l'indice ℓ dans (7.A) qui traduit la variation de F avec la molécule considérée et qui entraîne l'existence d'une diffusion élastique dans le cristal désordonné.

En caractérisant l'orientation de la molécule par une fonction de spin $s(\ell) = \pm 1$, on peut alors poser

$$F_{\ell}(\vec{Q}) = \langle F_{\ell}(\vec{Q}) \rangle + s(\ell) \cdot \Delta F(\vec{Q})$$

De la même façon, le hamiltonien du cristal pourra être mis sous la forme

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{\ell'} \varphi(\ell, \ell') = \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} [\bar{\varphi} - s(\ell) s(\ell') \psi_{\ell \ell'}]$$

avec

$$\psi_{\ell \ell'} = \frac{1}{2} [-\psi_{+-} + \psi_{++}]$$

En développant chaque terme en fonction des déplacements atomiques relatifs, on obtient l'intensité diffusée

$$I(\vec{Q}) = |\Delta F(\vec{Q})|^2 \cdot g(\vec{q})$$

avec

$$g(\vec{q}) = [1 - \psi(\vec{q})/kT]^{-1}$$

et

$$\psi(\vec{q}) = \sum_{\ell} \psi_{\ell \ell'} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\ell \ell'}}$$

La Fig. 7f donne en valeurs relatives l'évolution des fonctions $|\langle F_{\ell}(\vec{Q}) \rangle|^2$ $|\Delta F(\vec{Q})|^2$ et $I(\vec{Q})$ dans le plan $(0\bar{1}1)$ calculées en tenant compte des interactions entre premières et secondes voisines et en utilisant les potentiels d'interaction définis au Chapitre 8.

La localisation de l'intensité élastique diffusée autour de la zone (333) est clairement mise en évidence de même que l'aspect général de cette diffusion. Les désaccords peuvent évidemment provenir d'inexactitudes dans le calcul de $\psi(\vec{q})$ et reposent le problème des termes négligés : interactions octupolaires, énergie élastique,...

Cette interprétation reste assez qualitative à ce stade mais elle gagnerait sans doute à être affinée.

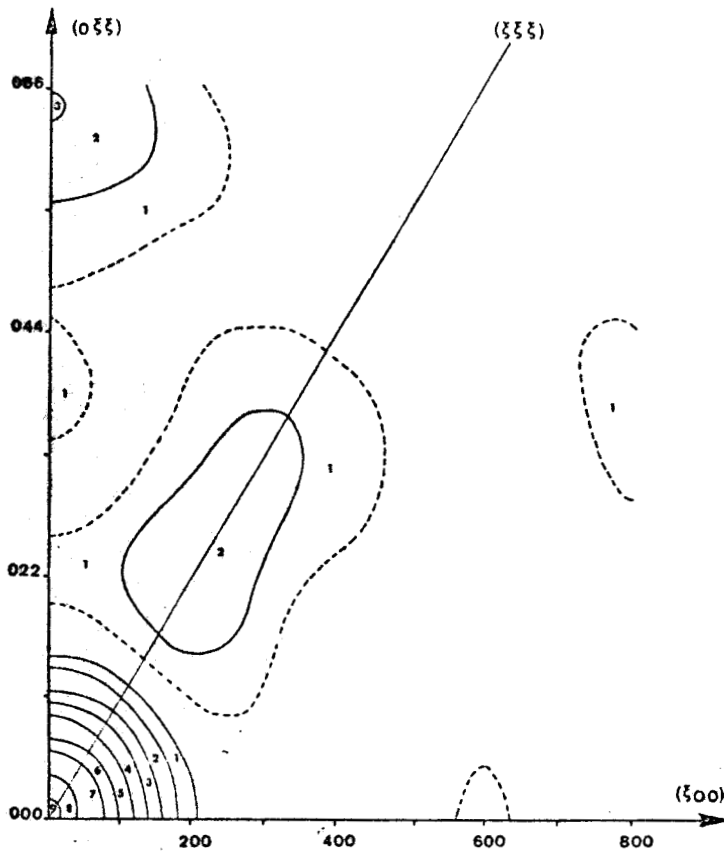


Figure 7f : Fonction $|\langle F_{\ell}(\vec{Q}) \rangle|^2$

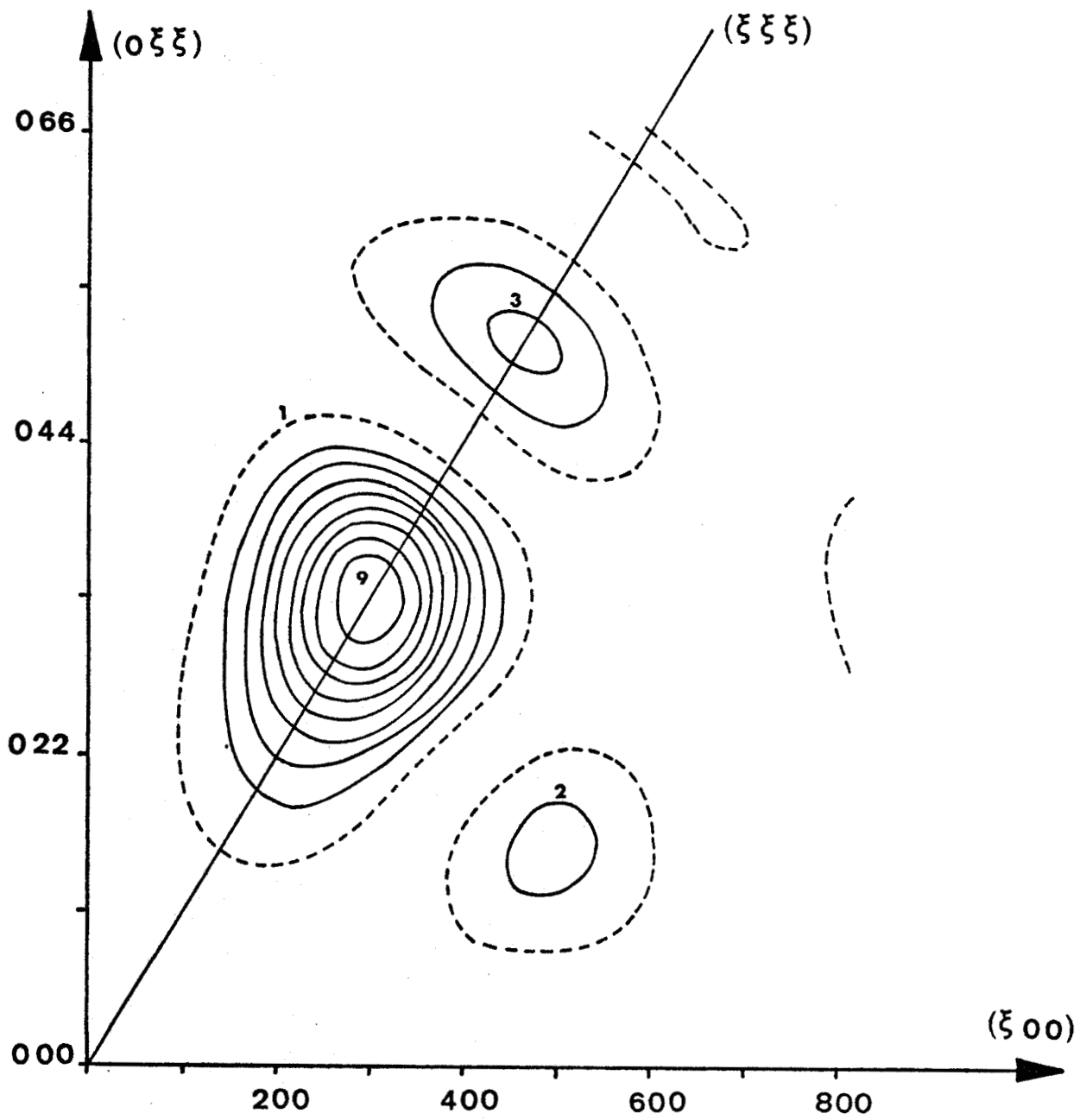


Figure 7f : Fonction $|\Delta F(\vec{Q})|^2$



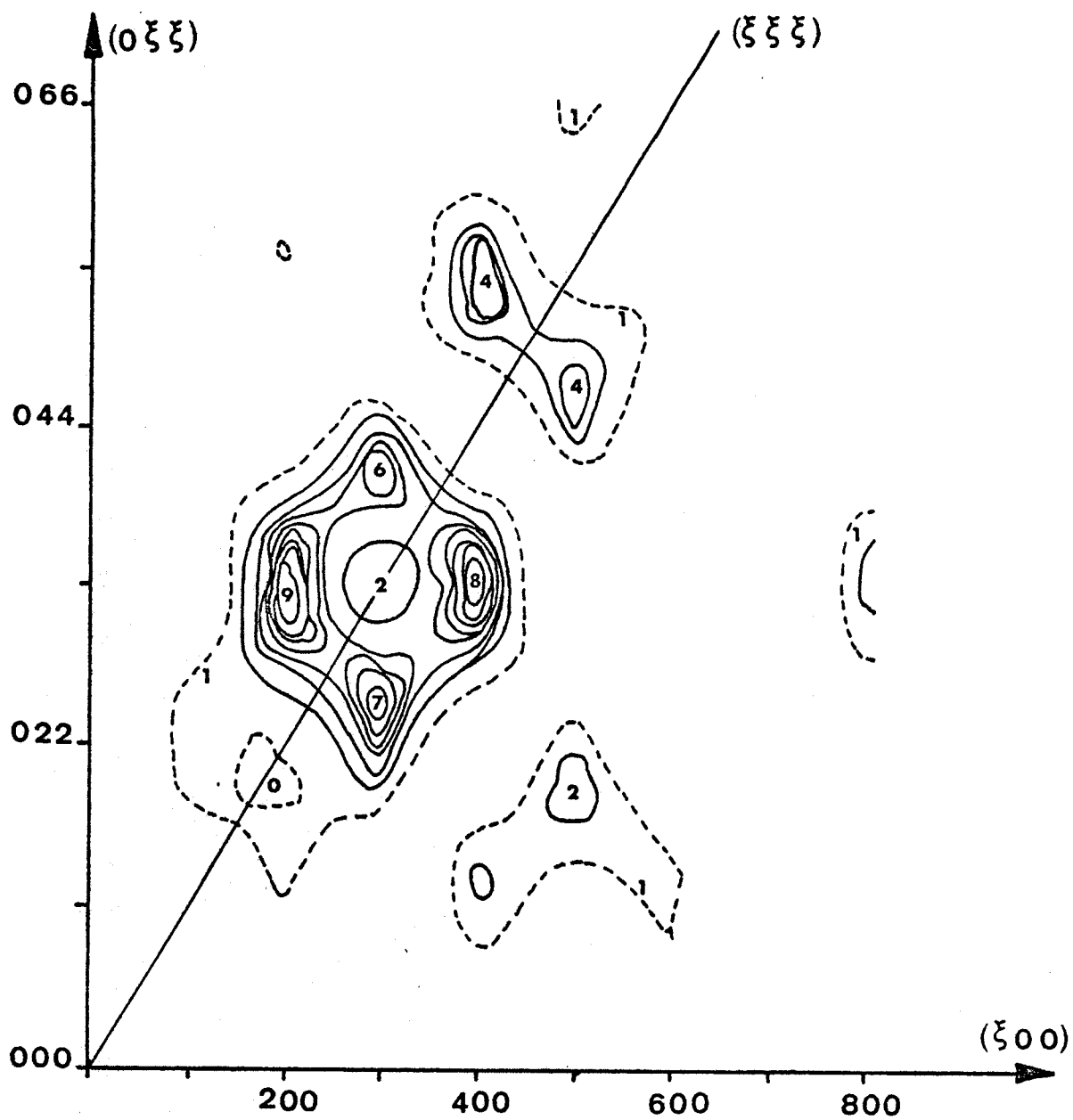


Figure 7f :
Fonction I : intensité élastique calculée.

|| 8 - MODELE THEORIQUE POUR L'ADAMANTANE ||

Rappel relatif aux positions des molécules dans le cristal :

Avant d'aborder l'étude d'un modèle dynamique, il est utile de rappeler les impératifs imposés par la structure de la phase plastique. Dans le schéma ci-dessous (Fig. 8h) nous avons représenté un certain nombre de molécules occupant les sites prévus par la symétrie $m\bar{3}m$ mais ayant l'une ou l'autre des deux orientations possibles.

Sur ce schéma il apparaît nettement que si l'on considère deux molécules voisines, les interactions entre atomes H vont jouer un rôle très important. On voit aussi que les groupements atomiques en regard (un groupement CH et un groupement CH_2) peuvent être soit "engrenés" (situation "+ -") soit en vis-à-vis (situation "+ +"). Dans le premier cas il s'agit d'une position d'équilibre stable proche de celle qui est réalisée en phase basse température ; dans le second, il n'existe pas de force de rappel et l'équilibre est instable. Nous analyserons cette difficulté apparente à la fin de ce chapitre.

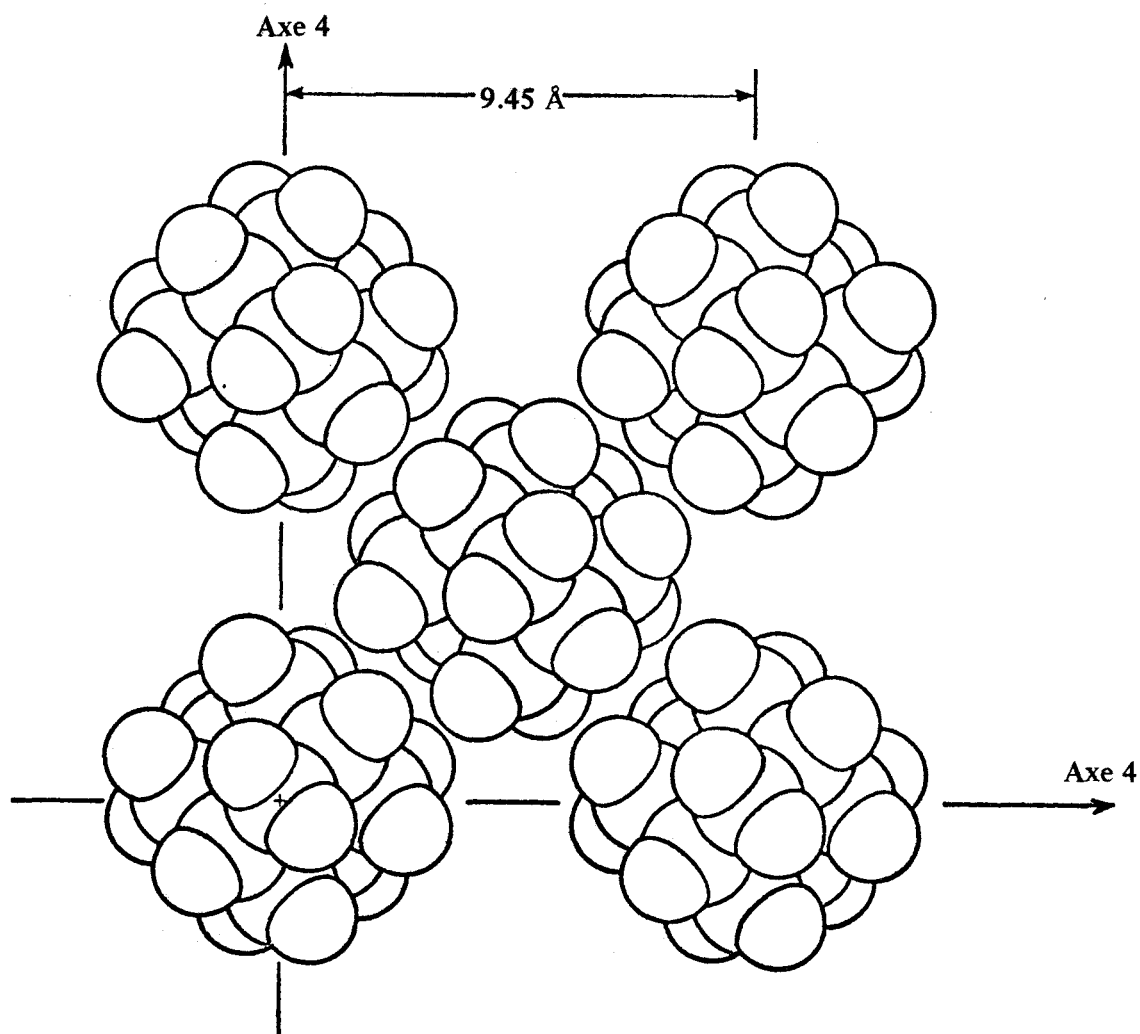


Figure 8h :
Environnement premier voisin désordonné
d'une molécule dans un plan.

Le but de cette recherche d'un modèle était, nous l'avons vu, d'apprécier dans quelle mesure on pouvait rendre compte des résultats expérimentaux relatifs à l'adamantane, cristal plastique désordonné, à partir d'hypothèses adoptées avec succès pour des cristaux moléculaires ordonnés, HMT (PAWLEY 1969), anthracène (LUTZ et HALG) ou naphthalène (BOKHENKOV et al.). Sans entrer dans le détail des calculs nécessaires (qui ont déjà été présentés par divers auteurs ; on pourra se reporter à ce sujet par exemple à BORN et HUANG (1954), HAHN et BIEM (1963), DEPRESZ (1969), VANKATARAMAN et SAHNI (1970) ou LEFEBVRE (1976)). Ce paragraphe va présenter les grandes lignes de l'établissement de ce modèle, les difficultés inhérentes à un tel calcul, les hypothèses de travail adoptées et les résultats obtenus.

8.1. HYPOTHÈSES DE BASE DU MODÈLE

Un cristal moléculaire constitué de n molécules par maille primitive et N atomes possède $3N$ degrés de liberté et peut donc être décrit au moyen de $3N$ coordonnées :

- 6n coordonnées qui permettent de décrire les mouvements intermoléculaires (externes)
- + (3N - 6n) coordonnées qui permettent de décrire les vibrations intramoléculaires (internes)

Comme la matrice dynamique rapportée aux atomes est de rang $3N$, une petite application numérique situe bien la première difficulté :

$$Z = 4 \text{ pour la maille cubique donc } n = 1 \text{ mais } N = 26$$

Il y a donc 78 degrés de liberté (72 internes + 6 externes) pour la molécule d'adamantane.

• L'hypothèse des molécules rigides, qui suppose que vibrations internes et externes n'interagissent pas (ne sont donc pas couplées), apparaît bien ici comme la condition sine qua non de la mise sur pied d'un modèle. Cette hypothèse n'a été vérifiée avec certitude que quand ν_0 a été connue. On a alors obtenu les valeurs suivantes pour $C_{10}D_{16}$ où la situation est la plus difficile :

fréquence principale de libration	$\nu_0 \approx 1.40 \text{ THz (46.7 cm}^{-1}\text{)}$	} rapport 5.8
premier mode interne (THOMAS)	$\nu \approx 8.10 \text{ THz (270 cm}^{-1}\text{)}$	

De ce point de vue la situation est plus favorable que pour HMT (avec 77 cm^{-1} (POWELL) et 320 cm^{-1} (THOMAS) soit un rapport de 4.2) ou pour l'urée (5.5 THz (LEFEBVRE et WALLART) et 15 THz (STEWART) soit un rapport de 2.7), deux cas où cette hypothèse s'est avérée justifiée.

- Les équations des mouvements moléculaires sont écrites dans un système d'axes parallèles aux axes principaux d'inertie de la molécule au repos.

Il est certain, dans le cas de l'adamantane, que la condition des petits mouvements dans ce système d'axes n'est pas vérifiée puisque la molécule va jusqu'à effectuer des sauts de réorientation de grande amplitude.

Nous avons toutefois adopté ce système de référence et mené le calcul comme si les mouvements le permettaient, en sachant cependant que les librations risquaient dès lors de poser quelques problèmes. Il faut remarquer que la haute symétrie de la molécule permet sans doute d'atténuer beaucoup les effets de ces rotations de grande amplitude : on constate en effet que par réorientation les interactions importantes varient relativement peu de part et d'autre d'une valeur moyenne.

- Nous allons développer le calcul de la dynamique dans le cadre de l'approximation harmonique en limitant donc à l'ordre 2 le développement de l'énergie potentielle du cristal en fonction des déplacements :

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots$$

C'est sans doute au niveau des librations que cette approximation risque d'être la moins justifiée.

Pour l'apprécier, nous pouvons par exemple considérer l'amplitude quadratique moyenne de libration des molécules dans l'une ou l'autre des deux orientations possibles.

Cet écart vaut à température ambiante $\sim 8^\circ$ pour l'adamantane (NORDMAN & SCHMITKONS) comparé à $\sim 10^\circ$ pour NH_4Cl (LEVY & PETERSON 1952) et à $\sim 6.5^\circ$ pour HMT (BECKA & CRUICKSHANK 1963).

Ces valeurs relativement importantes font apparaître dans ce cas l'hypothèse harmonique comme assez draconienne mais non dénuée de sens.

8.2. ENERGIE POTENTIELLE - COEFFICIENTS DE COUPLAGE

La signification du développement précédent est telle que :

ϕ_0 = énergie potentielle du cristal avec tous les atomes en position d'équilibre

$$\phi_1 = \sum_m \sum_{j=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \left[\phi_{\alpha}^T(mj) u_{\alpha}^T(mj) + \phi_{\alpha}^R(mj) u_{\alpha}^R(mj) \right]$$

$$\phi_2 = \sum_{mp} \sum_{j,k=1}^n \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \left[\phi_{\alpha\beta}^{TT}(mj, pk) u_{\alpha}^T(mj) u_{\beta}^T(pk) + \phi_{\alpha\beta}^{TR}(mj, pk) u_{\alpha}^T(mj) u_{\beta}^R(pk) \right. \\ \left. + \phi_{\alpha\beta}^{RT}(mj, pk) u_{\alpha}^R(mj) u_{\beta}^T(pk) + \phi_{\alpha\beta}^{RR}(mj, pk) u_{\alpha}^R(mj) u_{\beta}^R(pk) \right]$$

Dans ces expressions l'atome c(d) de la molécule j(k) de la maille m(p) est repéré par sa position d'équilibre

$$\vec{X}(mj)c) = \vec{X}(m) + \vec{X}(j) + \vec{X}(c)$$

où $\vec{X}(c)$ est la position de l'atome c par rapport au centre de gravité de la molécule,

$\vec{X}(j)$ est la position d'équilibre du centre de gravité de la molécule j par rapport à l'origine de la maille m,

$\vec{X}(m)$ repère la position de la maille m par rapport à une maille origine dans le réseau.

Dans l'hypothèse des rotations de faible amplitude pour les molécules, le déplacement \vec{u} d'un atome par rapport à sa position d'équilibre \vec{X} sera caractérisé par :

$$\vec{u}(mj)c) = \vec{u}^T(mj) + \vec{A}(jc) \vec{u}^R(mj)$$

où $\vec{u}^T(mj)$ et $\vec{u}^R(mj)$ représentent le déplacement en translation et en rotation de l'entité (mj) par rapport à la position à l'équilibre. $\vec{A}(jc)$ est un tenseur antisymétrique de rang 3 :

$$A_{\alpha\beta}(jc) = \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} X_{\gamma}(c)$$

Les coefficients $\phi_{\alpha}^T(mj)$ et $\phi_{\alpha\beta}^{TT}(mj, pk) \dots$ sont les dérivées premières, secondes... de l'énergie potentielle prises dans la configuration d'équilibre soit :

$$\phi_{\alpha}^i(mj) = \left[\frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(mj)} \right]_0 \quad i \equiv R, T$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(mj, pk) = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}^i(mj) \partial u_{\beta}^{i'}(pk)} \right]_0 \quad i, i' \equiv R, T$$

Dans la position d'équilibre, la condition d'équilibre annule les termes du premier ordre de l'énergie potentielle qui représentent la force s'exerçant sur le système matériel :

$$[F_{\alpha}^i(mj)]_0 = - \left[\frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(mj)} \right]_0 \equiv 0$$

Le hamiltonien du cristal devient donc $H \approx T + \phi_0 + \phi_2$ où T est l'énergie cinétique.

Dans la plupart des calculs de dynamique les éléments $\phi_{\alpha\beta}^{ii'}$ sont appelés coefficients de couplage et sont présentés sous la forme de tenseurs de rang 6 par juxtaposition des deux tenseurs de rang 3 $\phi_{\alpha\beta}^{TT}$ et $\phi_{\alpha\beta}^{RR}$ et des deux pseudo-tenseurs $\phi_{\alpha\beta}^{TR}$ et $\phi_{\alpha\beta}^{RT}$.

Ces tenseurs agissent sur des vecteurs déplacements moléculaires à six composantes (trois translations et trois rotations). Si l'on se garde d'oublier qu'un vecteur de translation et un vecteur de rotation ne se transforment pas de façon identique sous l'action d'une opération de symétrie S du cristal, il est alors possible d'étudier les propriétés de symétrie de ces coefficients de couplage et de procéder à leur réduction.

Il n'est pas indispensable d'écrire à nouveau les relations que vérifient les coefficients de couplage et qui ont été plusieurs fois explicitées dans la littérature (BIEM (1963), COCHRAN et PAWLEY (1964), DEPREZ et FOURET (1966), LEFEBVRE (1976)).

On trouvera en Annexe les coefficients de couplage réduits après application des opérations de symétrie du groupe $Fm\bar{3}m$. On constate qu'il y a huit coefficients indépendants si on se limite aux premiers voisins, treize si on inclut les seconds voisins.

Nous nous bornerons ici à rappeler les relations d'invariance par translation et rotation. Si le cristal subit une translation $\vec{T}(T_\alpha)$, chaque site (mj) subit un déplacement

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{u}^T \\ \vec{u}^R \\ \vec{u} \end{array} \right. \quad \text{tel que} \quad \left\{ \begin{array}{l} u_\alpha^T(mj) = T_\beta \delta_{\alpha\beta} \\ u_\alpha^R(mj) = 0 \end{array} \right.$$

Dans le cas d'un mouvement uniforme, les accélérations \ddot{u} sont nulles et les équations du mouvement conduisent aux relations d'invariance par translation

$$\sum_p \sum_k \phi_{\alpha\beta}^{TT}(oj, pk) = 0 \quad (8.A)$$

$$\sum_p \sum_k \phi_{\alpha\beta}^{RT}(oj, pk) = 0 \quad (8.B)$$

De la même façon, pour une rotation uniforme \vec{R} , le déplacement du site (mj) sera tel que

$$\left\{ \begin{array}{l} u_\alpha^T(mj) = \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} R_\beta X_\gamma(mj) \\ u_\alpha^R(mj) = R_\beta \delta_{\alpha\beta} \end{array} \right.$$

les équations du mouvement conduisant alors aux relations d'invariance par rotation

$$\sum_p \sum_k \left[\sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \phi_{\alpha\beta}^{TT}(oj, pk) X_\delta(pk) + \phi_{\alpha\gamma}^{TR}(oj, pk) \right] = 0 \quad (8.C)$$

$$\sum_p \sum_k \left[\sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} \phi_{\alpha\beta}^{RT}(oj, pk) X_\delta(pk) + \phi_{\alpha\gamma}^{RR}(oj, pk) \right] = 0 \quad (8.D)$$

Ces quatre relations d'invariance permettent la détermination des coefficients de couplage singuliers $\phi_{\alpha\beta}^{ii}(oj, oj)$. Pour le cas de l'adamantane, on obtient les relations suivantes entre les coefficients de couplage (les indices sont relatifs au numéro des voisines, 1 pour les premières voisines, 2 pour les secondes)

$$(9.A) \rightarrow A_0 + 8A_1 + 4B_1 + 2A_2 + 4B_2 = 0 \quad (8.A')$$

$$(9.B) \rightarrow 0 = 0$$

$$(9.C) \rightarrow 0 = 0$$

$$(9.D) \rightarrow a_0 + 8a_1 + 4\beta_1 + 2a_2 + 2\beta_2 = 4(a_1 - b_1 + b_2)c \quad (8.D')$$

8.3. EQUATIONS DU MOUVEMENT - MATRICE DYNAMIQUE

On a vu que les conditions cycliques de *BORN - Von KARMAN* permettaient d'écrire les équations du mouvement $\{\vec{u}^i(m,j)\}(t)$ d'un site quelconque (mj) à partir de celles d'une solution $\{U_\alpha^i(j|\vec{q})\}(t)$ indépendante du choix de la maille m. Le nombre d'équations passe donc de $6nN'$ à $6n$ si N' est le nombre de mailles du cristal. On cherche alors une solution du type onde plane ayant la forme

$$u_\alpha^i(mj) = U_\alpha^i(j|\vec{q}) \exp\left\{i[\vec{q} \cdot \vec{X}(m) - \omega(\vec{q})t]\right\} \quad (8.E)$$

où \vec{q} est un vecteur du réseau réciproque et $\omega(\vec{q})$ la pulsation de vibration caractéristique de \vec{q} .

Initialement, on devait donc écrire pour toutes les mailles m du cristal, pour tous les sites j de 1 à n et pour les valeurs $\alpha=1,2$ et 3 relatives aux axes de référence, des équations du mouvement de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_j \ddot{u}_\alpha^T(mj) = - \sum_p \sum_{k=1}^n \sum_{\beta=1}^3 \left[\phi_{\alpha\beta}^{TT}(mj,pk) u_\beta^T(pk) + \phi_{\alpha\beta}^{TR}(mj,pk) u_\beta^R(pk) \right] \quad (8.F_1) \\ \sum_\beta I_{\alpha\beta}(j) \ddot{u}_\beta^R(mj) = - \sum_p \sum_{k=1}^n \sum_{\beta=1}^3 \left[\phi_{\alpha\beta}^{RT}(mj,pk) u_\beta^T(pk) + \phi_{\alpha\beta}^{RR}(mj,pk) u_\beta^R(pk) \right] \quad (8.F_2) \end{array} \right.$$

Dans le cas où l'on adopte comme axes de référence les axes principaux d'inertie, il ne reste dans le premier membre de (8.F₂) que les éléments diagonaux ($\alpha = \beta$), donc un seul terme. Dans le cas d'une symétrie cubique comme celle de l'adamantane, le moment d'inertie a trois composantes égales et la simplification est maximale.

En adoptant (8.E) comme forme de solution, on linéarise le système d'équations différentielles (8.F) et les équations du mouvement prennent la forme d'un système de Cramer qui se résoud habituellement par une méthode matricielle :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega^2(\vec{q}) \mu_j U_\alpha^T(j|\vec{q}) = \sum_k \sum_\beta \left[B_{\alpha\beta}^{TT}(\vec{q},jk) U_\beta^T(k|\vec{q}) + B_{\alpha\beta}^{TR}(\vec{q},jk) U_\beta^R(k|\vec{q}) \right] \quad (8.F'_1) \\ \omega^2(\vec{q}) \sum_\beta I_{\alpha\beta}(j) U_\beta^R(j|\vec{q}) = \sum_k \sum_\beta \left[B_{\alpha\beta}^{RT}(\vec{q},jk) U_\beta^T(k|\vec{q}) + B_{\alpha\beta}^{RR}(\vec{q},jk) U_\beta^R(k|\vec{q}) \right] \quad (8.F'_2) \end{array} \right.$$

Dans ces relations on pose

$$B_{\alpha\beta}^{ii'}(\vec{q}, jk) = \sum_p \Phi_{\alpha\beta}^{ii'}(oj, pk) \exp \left\{ i\vec{q} \left[\vec{X}(p) - \vec{X}(o) \right] \right\} \quad (8.G)$$

Les éléments $B_{\alpha\beta}^{ii'}$ peuvent être regroupés dans une matrice $(6n \times 6n)$ $B(\vec{q})$, analogue à la matrice dynamique qui intervient dans la dynamique des cristaux atomiques.

On peut aussi bâtir une matrice "masse généralisée" m telle que

$$m_{\alpha\beta}^{ii'}(jk) \begin{cases} m_{\alpha\beta}^{TT}(jk) = \mu_j \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk} \\ m_{\alpha\beta}^{RR}(jk) = I_{\alpha\beta}(j) \delta_{jk} \\ m_{\alpha\beta}^{TR}(jk) = m_{\alpha\beta}^{RT}(jk) = 0 \end{cases} \quad (8.H)$$

Les équations du mouvement prennent alors, dans le cas d'un cristal moléculaire, la forme simple classique :

$$\omega^2(\vec{q}) \cdot m \cdot U(\vec{q}) = B(\vec{q}) \cdot U(\vec{q})$$

La condition de compatibilité permet de calculer les $6n$ valeurs propres $\omega^2(\vec{q})$ et les vecteurs propres associés $U(j, \vec{q}\ell)$.

Comme certaines équations (8.F'1,2) font intervenir des masses et d'autres des moments d'inertie, les composantes des vecteurs propres $U(j, \vec{q}\ell)$ n'auront pas toutes la même dimension. Pour éviter des difficultés évidentes de calcul, on peut adopter une notation différente et poser par exemple :

$$\begin{aligned} V_{\alpha}^T(j, \vec{q}) &= U_{\alpha}^T(j, \vec{q}) \times \sqrt{\mu_j} \\ V_{\alpha}^R(j, \vec{q}) &= U_{\alpha}^R(j, \vec{q}) \times \sqrt{I_{\alpha\alpha}(j)} \\ D_{\alpha\beta}^{TT}(\vec{q}, jk) &= \frac{B_{\alpha\beta}^{TT}(\vec{q}, jk)}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} & D_{\alpha\beta}^{TR}(\vec{q}, jk) &= \frac{B_{\alpha\beta}^{TR}(\vec{q}, jk)}{\sqrt{\mu_j I_{\beta\beta}(k)}} \\ D_{\alpha\beta}^{RT}(\vec{q}, jk) &= \frac{B_{\alpha\beta}^{RT}(\vec{q}, jk)}{\sqrt{I_{\alpha\alpha}(j) \mu_k}} & D_{\alpha\beta}^{RR}(\vec{q}, jk) &= \frac{B_{\alpha\beta}^{RR}(\vec{q}, jk)}{\sqrt{I_{\alpha\alpha}(j) I_{\beta\beta}(k)}} \end{aligned} \quad (8.I)$$

$$m'_{\alpha\beta}{}^{ii'}(jk) \begin{cases} m'_{\alpha\beta}{}^{TT}(jk) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk} \\ m'_{\alpha\beta}{}^{RR}(jk) = I_{\alpha\beta}(j) \delta_{jk} / \sqrt{I_{\alpha\alpha}(j) I_{\beta\beta}(k)} \\ m'_{\alpha\beta}{}^{TR}(jk) = m'_{\alpha\beta}{}^{RT}(jk) = 0 \end{cases}$$

Cette transformation conduit à une équation matricielle dont les vecteurs propres sont homogènes :

$$[D(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \cdot m'] v(\vec{q}) = 0 \quad (8.J)$$

Avec le choix des axes de référence on peut en outre vérifier que

$$m'_{\alpha\beta}{}^{RR}(jk) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk} .$$

La matrice m' est donc la matrice identité et $D(\vec{q})$ est dite matrice dynamique du cristal moléculaire.

Les expressions de la matrice dynamique pour des mouvements dans les directions d'ordre 4, 3 et 2 du cube (cristaux à symétrie cubique $Fm\bar{3}m$) sont explicitées en Annexe.

8.4. CARACTÉRISATION DES INTERACTIONS ENTRE MOLÉCULES

Plusieurs calculs ont été faits pour déterminer les fonctions thermodynamiques des cristaux moléculaires en explicitant l'énergie d'interaction entre les molécules du cristal.

Elles font en principe appel à des interactions de type Van der Waals entre atomes non liés, à des interactions entre dipôles et dipôles induits ainsi qu'aux interactions électrostatiques entre n -pôles.

Dans la suite du calcul nous n'avons pas tenu compte des interactions octupolaires correspondant au dernier type. Ce choix simplifie les calculs mais n'est pas partagé par tous les auteurs. Il s'est a posteriori avéré d'autant plus intéressant que des études récentes de *FYFE et HAROLD - SMITH (1976)* et de *REYNOLDS (1975)* sur les positions d'équilibre et sur quelques grandeurs

thermodynamiques de l'adamantane ont été faites avec des hypothèses analogues ce qui permet d'en apprécier un peu mieux la validité.

8.4.1. Expressions générales des coefficients de couplage en fonction des potentiels d'interaction

Si la structure du cristal est connue, toutes les distances interatomiques peuvent être calculées ainsi que la sommation qui donne l'énergie potentielle d'interaction du cristal :

$$\phi(jk) = \frac{1}{2} \sum_{c,d} \phi_{cd}^{jk}$$

où ϕ_{cd}^{jk} représente le potentiel d'interaction entre l'atome c de la molécule j et l'atome d de la molécule k, potentiel qui ne dépend que de la distance r entre ces deux atomes (jc) et (kd).

On peut mettre cette distance r sous la forme

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}^T(k) - \vec{u}^T(j) + \vec{u}^R(k) \wedge \vec{X}(k) - \vec{u}^R(j) \wedge \vec{X}(j) \quad (8.K)$$

où \vec{r}_0 représente la distance à l'équilibre des atomes (jc) et (kd).

Dans l'approximation harmonique, on peut effectuer un développement limité de l'énergie d'interaction en fonction de la variation Δr^2 du carré de la distance interatomique pour un type d'interaction donné

$$\phi(jk) = \sum_{c,d} \left[\phi_{cd}^{jk} \right]_0 + \sum_{c,d} \left[\frac{\partial \phi_{cd}^{jk}}{\partial r_{cd}^2} \right]_0 \cdot (\Delta r^2) + \frac{1}{2} \sum_{c,d} \left[\frac{\partial^2 \phi_{cd}^{jk}}{\partial^2 r_{cd}^2} \right]_0 \cdot (\Delta r^2)^2 + \dots$$

avec $\Delta r^2 = (\vec{r} - \vec{r}_0)^2$.

On montre que, compte tenu de (8.K), cette expression peut s'identifier à celle qui existe entre énergie potentielle et coefficients de couplage ce qui conduit aux relations suivantes entre coefficients de couplage et dérivées du potentiel d'interaction :

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta}^{TT}(j,k) &= \sum_{c,d} \frac{\partial^2 \phi_{cd}^{jk}}{\partial u_{\alpha}^T(j) \partial u_{\beta}^T(k)} = -2 \sum_{c,d} S_{\alpha\beta}(jc,kd) \\ \phi_{\alpha\beta}^{TR}(j,k) &= \sum_{c,d} \frac{\partial^2 \phi_{cd}^{jk}}{\partial u_{\alpha}^T(j) \partial u_{\beta}^R(k)} = -2 \sum_{c,d} \sum_{\gamma,\delta} S_{\alpha\gamma}(jc,kd) \epsilon_{\gamma\beta\delta} X_{\delta}(d) \\ \phi_{\alpha\beta}^{RT}(j,k) &= \sum_{c,d} \frac{\partial^2 \phi_{cd}^{jk}}{\partial u_{\alpha}^R(j) \partial u_{\beta}^T(k)} = 2 \sum_{c,d} \sum_{\gamma,\delta} \epsilon_{\alpha\gamma\delta} X_{\delta}(c) S_{\gamma\beta}(jc,kd) \\ \phi_{\alpha\beta}^{RR}(j,k) &= \sum_{c,d} \frac{\partial^2 \phi_{cd}^{jk}}{\partial u_{\alpha}^R(j) \partial u_{\beta}^R(k)} = 2 \sum_{c,d} \sum_{\gamma,\delta} \sum_{\zeta,\eta} \epsilon_{\alpha\gamma\delta} X_{\delta}(c) S_{\gamma\zeta}(jc,kd) \epsilon_{\zeta\beta\eta} X_{\eta}(d) \end{aligned} \quad (8.L)$$

Dans les relations (8.L) on a posé :

$$S_{\alpha\beta}(jc,kd) = \phi_{cd}^{jk} \delta_{\alpha\beta} + 2 \phi''_{cd}{}^{jk} r_{o\alpha}(jc,kd) r_{o\beta}(jc,kd) \quad (8.M)$$

Il est peut être utile de rappeler que dans (8.M) les dérivations sont prises par rapport à la variable r^2 .

8.4.2. Interactions entre deux molécules

Pour rendre compte de façon explicite de l'interaction entre molécules voisines dans l'adamantane, nous avons fait l'hypothèse de l'existence de forces centralisées entre atomes non liés en adoptant un potentiel du type Buckingham

$$\phi_{cd}^{jk} = -\frac{A_{cd}}{r_{cd}^6} + B_{cd} \exp(-\alpha_{cd} r_{cd})$$

Les interactions ont été limitées aux atomes des groupements atomiques en regard conformément à ce qui apparaît sur la Fig. 8a.

Les calculs ont été faits en utilisant plusieurs jeux de paramètres de potentiel et en particulier ceux de WILLIAMS (1972) et ceux de WASIUTYNSKI (1976). Comme les résultats sont fort proches, nous avons choisi de ne retenir que l'analyse faite avec les premiers.

	WILLIAMS (1972)			WASIUTYNSKI (1976)		
	A kcal Å ⁺⁶ /mole	B kcal/mole	α	A kcal Å ⁺⁶ /mole	B kcal/mole	α
C---C	512.69	71782	3.60	218.6	4.833 10 ⁶	4.50
C---H	111.82	8503	3.67	95.24	21510	4.02
C---D						
H---H	24.39	2171	3.74	41.50	1102	3.60
D---D						

Tableau 8 (A) : Paramètres des potentiels d'interaction

En limitant les interactions entre molécules aux seules interactions de contact (c'est-à-dire limitées aux groupements atomiques en regard), on constate sur la Fig. 8a que l'on doit tenir compte de :

1^{ers} voisins (molécules 0(000) et I(0 $\frac{C}{2}$ $\frac{C}{2}$) par exemple)

Situations (++) ou (--)	{	3 interactions C---C
		6 interactions C---H
		3 interactions H---H
Situations (+-) ou (-+)	{	6 interactions C---C
		12 interactions C---H
		6 interactions H---H

2^{nds} voisins (molécules 0(000) et 1(0c0) par exemple)

Situations (++) ou (--)	{	1 interaction C---C
		4 interactions C---H
		4 interactions H---H
Situations (+-) ou (-+)	{	1 interaction C---C
		4 interactions C---H
		2 interactions H---H

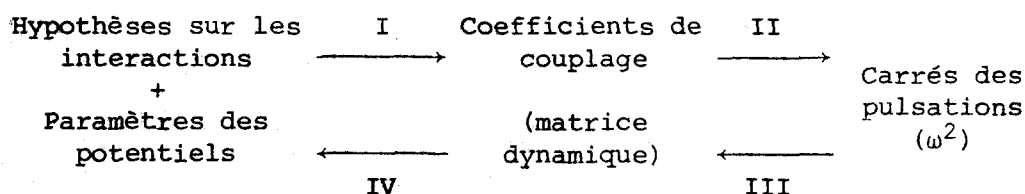
Les calculs pouvaient parfaitement être étendus à l'ensemble des interactions atome-atome des molécules voisines mais les résultats sont apparus peu différents de ceux que l'on obtenait en se limitant aux interactions explicitées ci-dessus.

Dans toute une phase préparatoire, les calculs ont été menés de façon littérale aussi loin que possible afin de pouvoir vérifier la symétrie des résultats (au niveau des coefficients de couplage par exemple).

On trouvera en Annexe C les expressions des divers coefficients de couplage en fonction des potentiels d'interaction (8 si on se limite aux premiers voisins, 13 pour l'extension aux seconds voisins). Le rôle des premiers voisins est apparu prépondérant dans ce type de calcul et les seconds voisins ne modifiaient que de 2 à 3% les valeurs obtenues avec les seuls premiers voisins. C'est ce qui justifiera d'ailleurs que dans l'étude des modèles d'environnement nous nous soyons limités aux premiers voisins.

8.4.3. Principe des calculs sur les modèles - Modèle P

Les évaluations numériques et l'optimisation des solutions ont ensuite été faites sur l'ordinateur CII 10070 du Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de Villeneuve d'Ascq grâce à un programme en Fortran conçu pour ce travail. Le schéma de principe de ce calcul est le suivant :



Dans le sens I → II les calculs se font en bâtissant une matrice dynamique (conformément à ce qui a été exposé au début de ce chapitre) puis en la diagonalisant ce qui fournit valeurs propres (les carrés des pulsations) et vecteurs propres (les vecteurs de polarisation).

Dans le sens IV → III on cherche à optimiser un jeu de paramètres en comparant fréquences calculées et mesurées par une procédure de moindres carrés. On peut remarquer à ce propos qu'il est tout à fait possible de bâtir un modèle phénoménologique (modèle P) en résolvant uniquement les étapes (II + III). On part d'une matrice dynamique avec 13 coefficients de couplage inconnus pour

lesquels on choisit des valeurs numériques raisonnables. On calcule des ω^2 par l'étape II puis on affine par moindres carrés.

Il n'y a dans ce calcul aucune hypothèse sur les interactions et on ne peut évidemment en déduire aucune information sur les mouvements moléculaires ou sur les corrélations éventuelles.

Ce modèle P présente toutefois l'intérêt, s'il donne un résultat correct, de disposer d'une matrice dynamique proche de la réalité donc de pouvoir déduire la fonction densité d'états de phonons $g(\nu)$ dans la zone de Brillouin.

On aura donc accès, de cette façon, aux grandeurs physiques liées à cette fonction $g(\nu)$. Les résultats fournis par ce modèle sont présentés sur la Fig. 8b. L'écart entre fréquences mesurées et calculées n'excède pas 2.5% sur près de 100 fréquences.

8.5. INTRODUCTION DE L'ENVIRONNEMENT - RÉSULTATS DES CALCULS

Dans le développement qui précède, le caractère désordonné du réseau cristallin de l'adamantane n'est à aucun moment pris en compte.

Pour pouvoir effectuer des calculs de dynamique et déterminer des fréquences de vibration, il était donc indispensable de bâtir un modèle et d'y introduire l'effet du désordre.

La première idée qui vient à l'esprit est de travailler avec des molécules moyennes. Nous avons pu vérifier que cette hypothèse, qui correspond au modèle M_3 qui est explicité dans la suite, conduit à des résultats non satisfaisants car très éloignés de la réalité physique.

Afin d'être capables d'appréhender au mieux les caractéristiques d'un modèle donné, nous avons alors essayé de formuler des hypothèses aussi concrètes que possible.

Nous avons par exemple fait porter les hypothèses de désordre sur la nature de l'environnement d'une molécule donnée en veillant à ce qu'elles vérifient la structure. Il importe en effet que la matrice dynamique qui est

bâtie ait une symétrie qui corresponde à la structure même s'il s'agit, comme c'est le cas pour l'adamantane, d'une structure désordonnée ne correspondant qu'en moyenne à la symétrie attendue. Une maille du cristal correspond à un certain arrangement des molécules qui peuvent avoir indifféremment l'une des deux orientations possibles. Dans le cristal désordonné, tous les arrangements sont réalisés.

Cette formulation diffère quelque peu de celle introduite précédemment et qui fait appel à la notion de configuration du cristal. Elle présente l'avantage de mieux correspondre au calcul qui a été réalisé sur ordinateur mais porte en germe l'invariance par translation. Sans qu'il soit nécessaire de faire d'approximations, il existe deux cas pour lesquels on peut donner des résultats d'une expérience de diffusion neutronique une interprétation aisée : celui des ondes acoustiques de basse fréquence ($\omega \approx 0$) et celui des librations de centre de zone et qui correspondent donc à $\vec{q} = 0$.

Dans le premier cas, l'amplitude de l'onde varie très lentement au cours du temps et les molécules ont largement le temps de se réorienter au cours de la progression de l'onde. Celle-ci voit donc un ensemble de molécules quasi-sphériques réparties dans le cristal selon la structure moyenne.

L'invariance par translation est vérifiée et les phonons correspondants ne sont donc pas amortis. Ils sont bien définis et ont une largeur faible : c'est bien ce que confirme l'expérience.

Le second cas concerne des ondes de libration qui ne se propagent pas et qui dépendent fortement de l'ordre local donc de l'arrangement des voisines autour d'une molécule donnée.

Lorsqu'un faisceau de neutrons arrive sur un cristal désordonné, les uns sont diffusés par une maille correspondant à un arrangement donc avec une fréquence donnée, d'autres par un arrangement différent donc avec une autre fréquence. On enregistre la somme de cet ensemble de réponses locales qui apparaît pratiquement sous la forme d'une courbe - enveloppe très large dont il serait possible de préciser la forme si l'on connaissait les probabilités de réalisation des divers arrangements. Une telle étude en fonction des environnements permet donc de rendre bien compte des modes acoustiques de basse fréquence et des librations de centre de zone.

Si l'on veut à présent calculer les fréquences des modes ne correspondant ni à $\omega \approx 0$ ni à $\vec{q} = 0$, il faut bâtir une dynamique de cristal désordonné.

Nous avons vu qu'il était à ce propos possible de s'inspirer du travail de *SOKOLOFF et LOVELUCK* mais il existe des approches différentes comme celle de *MICHEL et DE RAEDT* par exemple. C'est dans tous les cas un travail important.

Nous nous sommes fixés dans ce chapitre un but moins ambitieux et qui n'a reçu de justification qu'a posteriori.

Nous avons pour cela choisi de travailler sur un ensemble de cristaux ordonnés (et c'est en cela qu'il trahit la réalité du cristal plastique) bâtis avec des arrangements différents et de dire que la superposition des réponses obtenues en diffusion représente assez bien la diffusion que donne le cristal désordonné.

L'arrangement que nous avons utilisé a été limité aux seuls premiers voisins. C'est une approximation moins grossière qu'il n'y paraît, le rôle des seconds voisins ne semblant en effet pas excéder 5 à 10% de celui des premiers. La prise de moyenne est donc faite sur les environnements premiers voisins possibles.

8.5.1. Modèle aléatoire (ou M_3)

L'hypothèse la plus simple que nous pouvions faire est celle qui est proposée par *NORDMAN et SCHMITKONS* pour expliquer la structure : les molécules ont, de façon équiprobable, les orientations + ou - dans le cristal.

En se limitant à l'environnement des 12 premières voisines, on voit que dans ces conditions, une molécule donnée échange en moyenne avec ses voisines :

- 3 interactions moléculaires de type (+ -)
- 3 interactions moléculaires de type (- +)
- 3 interactions moléculaires de type (+ +)
- 3 interactions moléculaires de type (- -)

Nous employons l'expression "interaction moléculaire" afin de marquer la différence entre ce type d'interaction de molécule à molécule et celui qui a été évoqué au §. 8.4.2. et qui concernait l'action d'un atome sur un atome.

Il est évident que l'interaction moléculaire est une somme d'interactions atome-atome.

Dans la suite, pour alléger le texte, nous parlerons d'interaction en laissant au lecteur le soin de marquer cette différence qui ne soulève d'ailleurs jamais de difficulté.

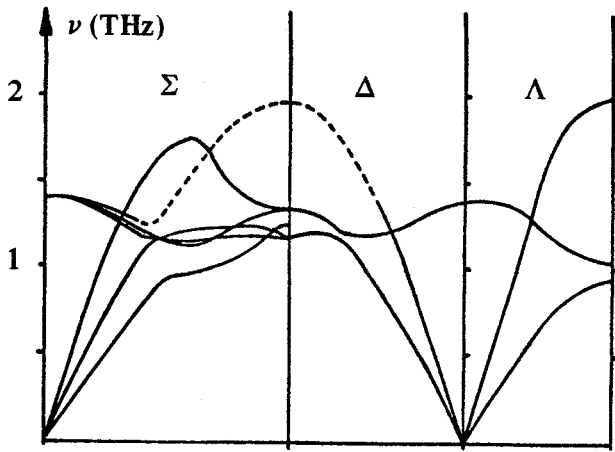
Revenons au modèle M_3 pour remarquer qu'une façon équivalente de présenter les choses revient à considérer que le cristal est composé de molécules moyennes où certains atomes ont un poids statistique 1 et d'autres un poids 0.5. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 8c. On y remarque que seules ont été représentées les branches de translation ; il n'est en effet pas possible de représenter les librations dont certaines sont imaginaires en particulier en centre de zone.

Ce résultat indique qu'il existe, au niveau du principe du calcul ou au niveau des interactions, une impossibilité à rendre compte de l'expérience.

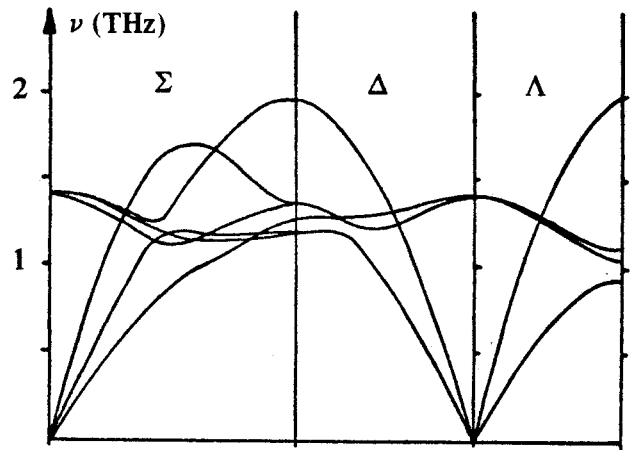
8.5.2. Modèles M_0 et M_6

Comme en phase basse température (BT) l'adamantane adopte une configuration proche de (+-), nous avons alors cherché à savoir si une configuration de ce type était ou non proche de la réalité en phase plastique.

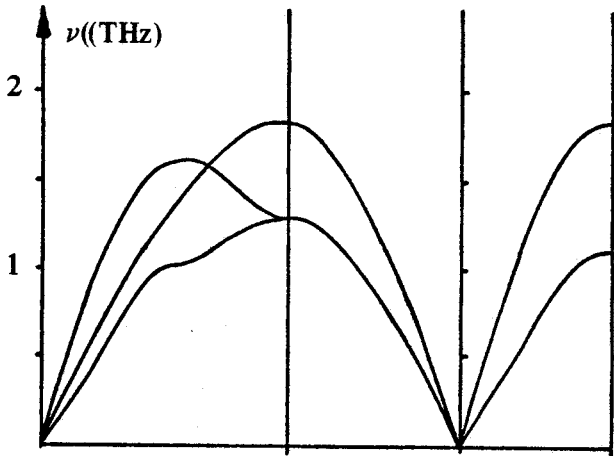
Nous avons donc scindé les interactions possibles en deux séries en étudiant les deux modèles suivants :



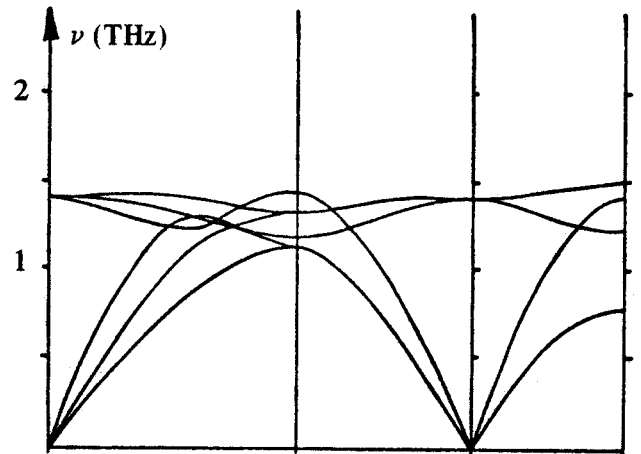
(a) Rappel des résultats expérimentaux.



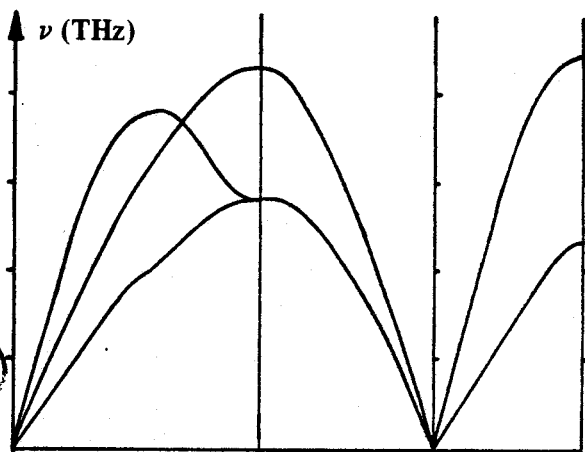
(b) Modèle phénoménologique P.



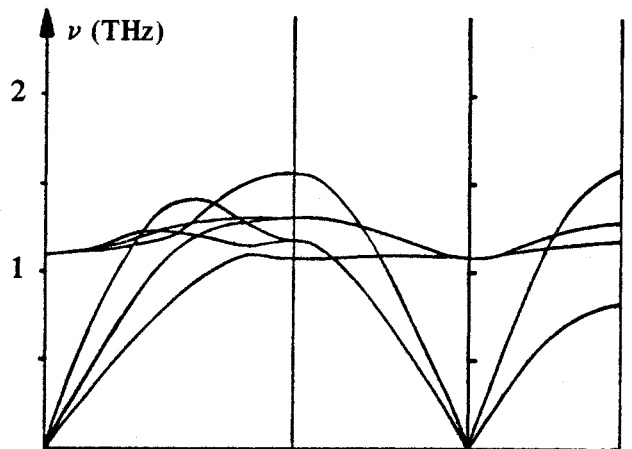
(c) Modèle aléatoire (ou M_3).



(d) Modèle M_6 proche de la configuration basse température.



(e) Modèle M_0 .



(f) Modèle M_5 .

Figures 8a, b, c, d, e, f :

Courbes de dispersion calculées à partir de différents modèles.

BIUS
LILLE

6 interactions de type (+-)	}	Modèle M_6 (proche de B.T.)
6 interactions de type (-+)		
6 interactions de type (++)	}	Modèle M_0
6 interactions de type (--)		

Remarquons qu'un modèle qui se réduirait à 12 interactions du même type ne respecterait pas la symétrie $m3m$ de la structure et qu'il est par conséquent nécessaire de n'envisager que des environnements qui, en moyenne, vérifient cette symétrie. Les résultats obtenus correspondent aux Fig. 8d et e.

Le modèle M_6 peut être considéré comme réaliste puisqu'il conduit à des fréquences calculées toutes réelles et dans l'ensemble pas trop éloignées des valeurs expérimentales (facteur de fiabilité $\sim 13.7\%$).

Au contraire, le modèle M_0 donne des fréquences de libration imaginaires, indiquant cette fois clairement que l'impossibilité à rendre compte des librations provient du type d'environnement et non pas du principe du calcul.

L'examen de la Fig. 8h permet de comprendre cette impossibilité. On constate en effet que, pour les molécules premières voisines, la situation (+-) correspond à un équilibre stable où les groupements atomiques en regard sont en position engrenée.

Dans la situation (++) les mêmes groupements se trouvent en vis-à-vis et l'équilibre est alors instable par absence de force de rappel.

Deux molécules premières voisines ont donc une tendance naturelle à quitter cette situation (++) lorsqu'elles s'y trouvent. Ceci implique que la situation (++) ne peut exister que dans la mesure où l'environnement premier voisin dans son ensemble est en majorité de type (+-) stable.

Nous avons donc examiné des environnements correspondant à ce critère de façon à en apprécier les résultats.

8.5.3. Modèle (ΣM_n)

Les environnements correspondent cette fois en moyenne à :

n	interactions de type (+-)	} Modèles M_n
n	interactions de type (-+)	
(6-n)	interactions de type (++)	
(6-n)	interactions de type (--)	

L'étude de ces modèles montre que les fréquences des librations sont réelles pour $n > 3$ et imaginaires dans le cas contraire. En centre de zone en particulier, l'environnement influe de façon considérable sur la libration.

Pour les modes acoustiques, qui restent définis même pour $n < 3$, on observe un raidissement des pentes des branches (donc des vitesses et des constantes élastiques) mais dont l'effet est surtout sensible en bord de zone.

Sur la Fig. 8f on a reporté les résultats du modèle M_5 pour lequel le facteur de reliabilité, avec 11.4%, est à peu près minimum quand n varie.

Certes les différents environnements ainsi définis ont des probabilités sans doute très différentes d'exister dans le cristal mais a priori il n'y a aucune raison qui permette d'en éliminer certains.

Le modèle dynamique que nous avons retenu consiste finalement à superposer les différents environnements donc à utiliser (ΣM_n) .

Le résultat global a été schématisé sur la Fig. 8g où nous avons regroupé les représentations qui se correspondent et indiqué en traits pointillés les positions des branches mesurées.

La juxtaposition de plusieurs branches de phonons correspondant aux différentes valeurs de n (et il faudrait en fait envisager des valeurs décimales de n qui peut parfaitement ne pas être entier en moyenne) fait ainsi apparaître des régions dans la zone de Brillouin où il existe une forte dispersion dans les fréquences de ces phonons.

Si l'on ajoute à cet effet l'anharmonicité des librations qui doit exister, on comprend alors, par ce modèle, que l'on ne puisse observer, en certains endroits, que des phonons très larges et assez peu intenses qui sont en fait les enveloppes de toutes ces branches.

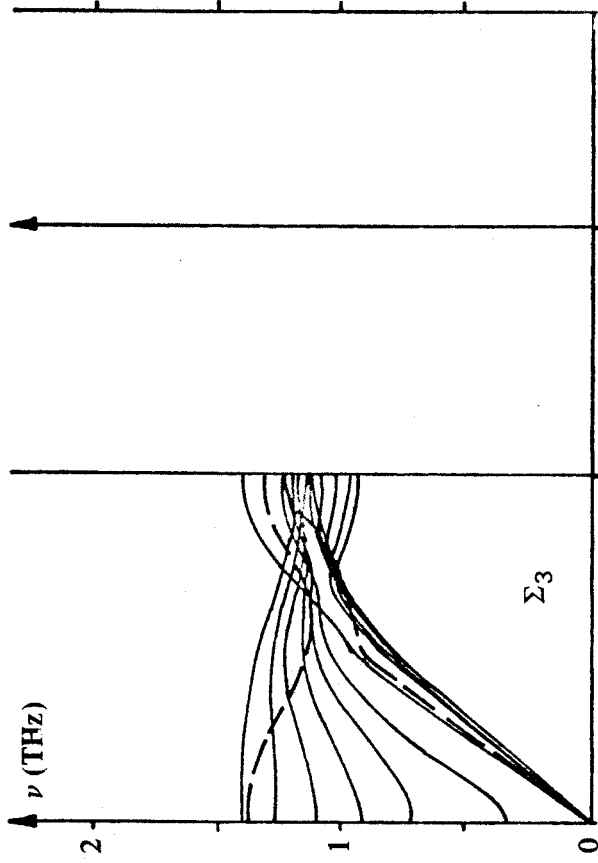
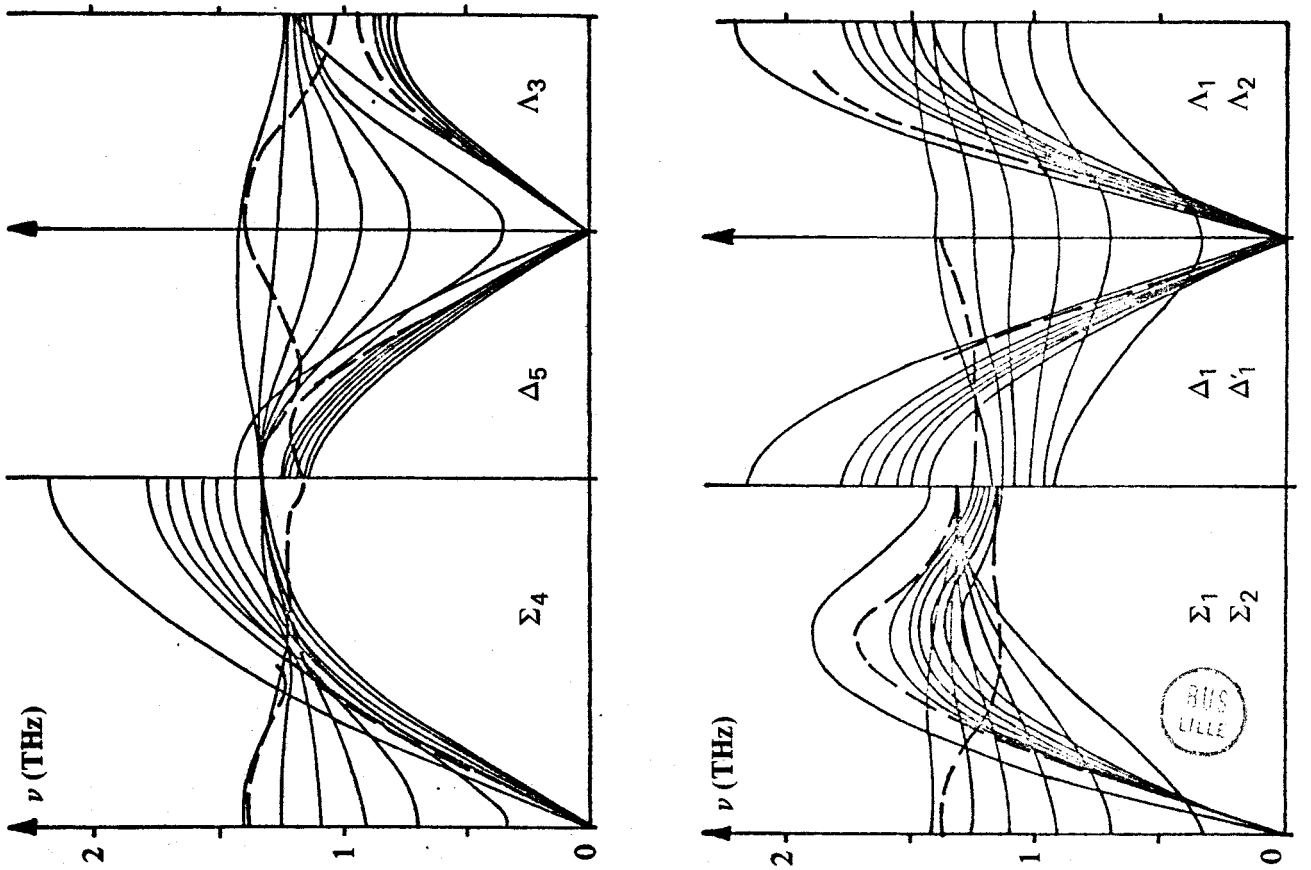


Figure 8g :
Effet du désordre sur les fréquences de phonons.

Il est donc possible de prévoir à l'examen de la Fig. 8g un certain nombre de points où la mesure des groupes de neutrons doit être difficile et d'autres où le modèle prévoit une valeur bien définie.

Il est intéressant de remarquer que, dans les deux cas, l'expérience de diffusion neutronique confirme en grande partie les prévisions du modèle ainsi que le montrent les exemples de groupes de neutrons de la Fig. 6d et ceux de la Fig. 8h .

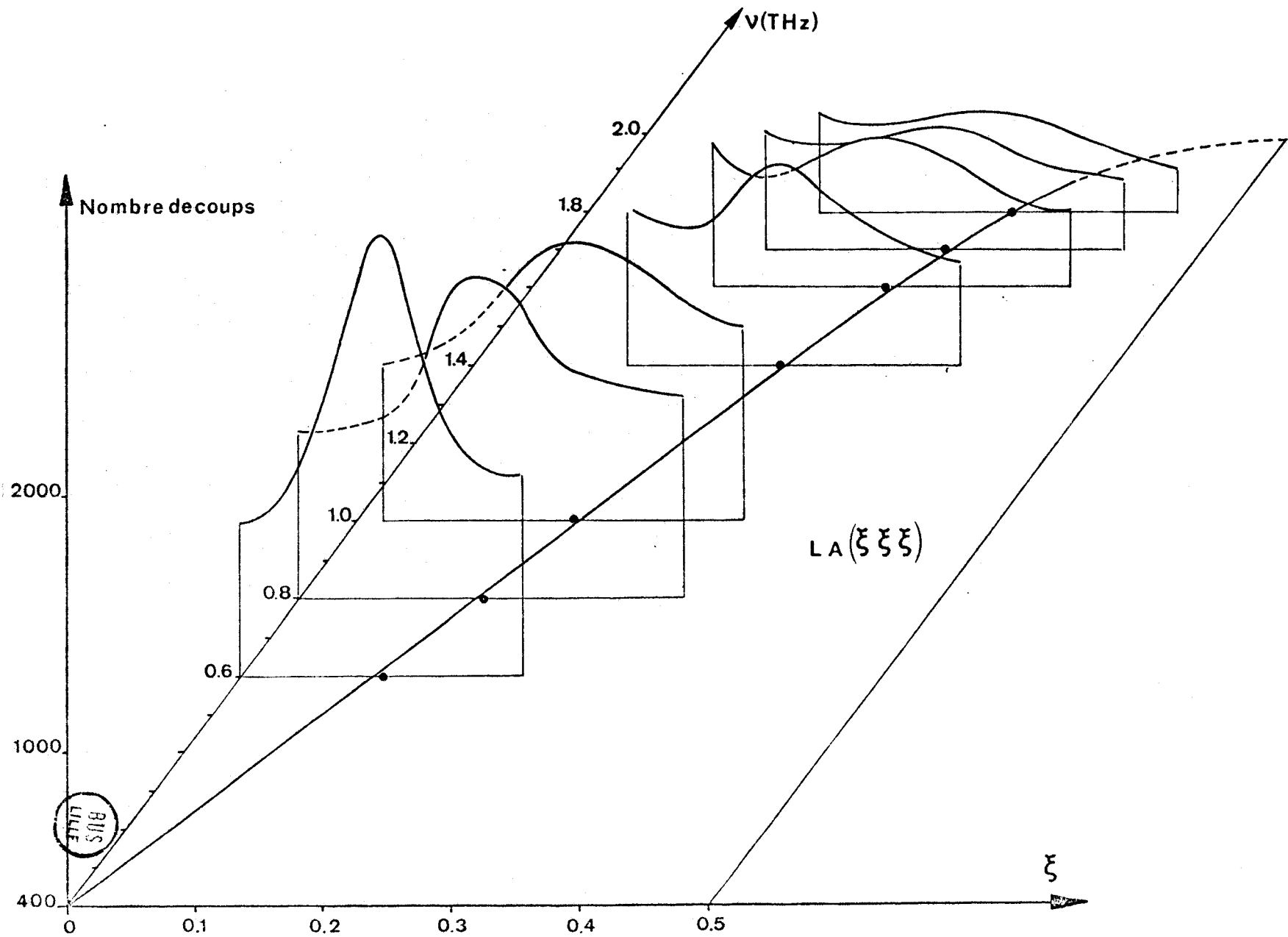


Figure 8h :

Evolution de l'aspect des groupes de neutrons mesurés le long de Λ_1 .
 (la partie en pointillés n'a pas pu être mesurée.)

|| 9 - CONCLUSION ||

*C'est une grande misère que de n'avoir pas assez d'esprit
pour bien parler ni assez de jugement pour se taire.*

LA BRUYERE

Le travail correspondant à ce mémoire réalise une synthèse entre les informations nouvelles qui ont pu être acquises expérimentalement sur un cristal plastique : l'adamantane et l'interprétation qui peut en être donnée au plan théorique.

Nécessairement imbriqués au sein de l'exposé, les acquis correspondants peuvent être ici séparés et rappelés rapidement afin de mieux les situer.

- Au plan expérimental on peut signaler la mise au point des techniques de fabrication et d'usinage de monocristaux d'adamantane de gros volume (Chapitre 3), la première détermination expérimentale des constantes élastiques de $C_{10}H_{16}$ par échos ultrasonores et l'étude de leur variation en fonction de T depuis la température ambiante jusqu'à la transition de phase mettant en lumière une variation très brutale de l'un des modules de cisaillement à l'approche de T_c (Chapitre 4), l'étude à température ambiante de la dispersion et de l'atténuation des ondes hypersonores par diffusion Brillouin (Chapitre 5). Difficile à mettre en oeuvre sur ce cristal qui se sublime rapidement à l'air libre, cette expérience a nécessité la réalisation d'un montage original permettant un travail précis sur un échantillon immergé dans un liquide. Malheureusement un peu incomplètes pour des raisons techniques, ces mesures ont cependant accru de façon très utile les informations acquises précédemment et ainsi fourni d'indispensables renseignements pour les mesures en diffusion neutronique.

Réalisées sur des monocristaux d'adamantane perdeutériée, la diffusion neutronique a été poussée aussi loin que possible compte tenu de l'idée que l'on avait alors du problème posé par ce cristal plastique (Chapitres 6 et 7).

Utilisant au départ les pentes des branches acoustiques et les calculs des facteurs de forme dans les directions de haute symétrie, une étude en diffusion inélastique s'est effectuée en deux temps à Saclay (CEN) puis à Grenoble (ILL). Elle a porté sur la détermination des courbes de dispersion de fréquences qui ont été pratiquement toutes mesurées. La mesure en centre de zone de la fréquence principale de libration $\nu_0^D \approx 1.40$ THz constitue en particulier la première détermination expérimentale de cette grandeur qui n'est active ni en IR ni en Raman.

Les pentes des branches acoustiques conduisent à des vitesses de propagation donc à des constantes élastiques qui recourent parfaitement les mesures faites précédemment. Cette expérience a en outre permis de mettre en évidence des résonances qui apparaissaient et se comportaient très exactement comme les librations d'un cristal ordonné exception faite de leur grande largeur à mi-hauteur.

L'évolution avec la température des fréquences et des largeurs de plusieurs modes a également été étudiée depuis la température ambiante jusqu'à la température de transition. Elle montre une évolution régulière sauf peut être au voisinage immédiat de T_c . Poursuivie en phase basse température ordonnée après franchissement du point de transition, rupture puis réorientation du cristal, cette étude en diffusion inélastique a permis la mesure de quelques groupes de neutrons dans cette phase. Nous avons en outre réalisé en diffusion élastique et dans les deux phases une étude systématique des points X de surstructure et tracé des cartes de diffusion autour de la zone de Brillouin centrée en (333) où cette diffusion est apparue la plus intense.

• Au plan théorique, nous avons dans la mesure du possible, essayé de relier les phénomènes observés ou les valeurs obtenues à des théories existantes qu'il a parfois fallu adapter ou transposer pour le problème particulier de l'adamantane.

C'est ainsi que la théorie du modèle de Ising compressible, développée par *WAGNER et SWIFT* pour expliquer le comportement élastique anormal d'un cristal magnétique, permet sans doute d'expliquer le comportement anormal du module élastique de cisaillement $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ à l'approche de la transition.

L'introduction d'un temps de relaxation permet de donner une interprétation assez satisfaisante des résultats obtenus en diffusion Brillouin.

Dans le Chapitre 6 sont explicités dans le cas d'un cristal moléculaire à désordre orientationnel, l'expression de la section différentielle efficace de diffusion qui, comme l'ont montré *SOKOLOFF et LOVELUCK*, est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation déplacement-déplacement.

Une étude de la fonction de résolution des groupes de neutrons de libration très larges qui sont mesurés permet de s'apercevoir que cette

largeur est une propriété intrinsèque du cristal d'adamantane et pas un élargissement lié à la fonction d'appareil. L'évolution avec la température des caractéristiques essentielles de la diffusion cohérente élastique est analysée au Chapitre 7 et comparée aux résultats du calcul de cette intensité basé sur l'approximation de la phase aléatoire (RPA) (R. BROUT).

Vient ensuite une étude du rôle joué dans la dynamique, donc dans le calcul des fréquences de vibration, par l'environnement d'une molécule donnée du cristal. Cette étude est faite au moyen d'un modèle simple dont les éléments sont définis. Elle permet en particulier une interprétation assez claire de la largeur des librations en centre de zone, ces modes semblant particulièrement sensibles à l'ordre local.

Elle montre également que d'autres fréquences y sont très sensibles, y compris certains modes de translation. Ce modèle, qui dans son principe admet à un certain niveau l'existence de l'invariance par translation et qui, pour cette raison, peut à coup sûr être soumis à la critique, permet néanmoins de bien rendre compte de la réalité expérimentale puisque le calcul met clairement en lumière les régions de l'espace réciproque où les mesures des groupes de neutrons sont aisées et les régions où ces mesures sont a priori très difficiles. Dans les deux cas l'expérience a confirmé les calculs et certaines branches demeurent incomplètes. Cette importante dispersion en fonction de l'environnement observée pour certaines fréquences semble liée à la réalisation de configurations instables correspondant en majorité à des orientations identiques des molécules dans le cristal. Les configurations à orientations croisées en majorité apparaissent stables. Ce résultat était prévisible puisqu'en phase basse température les orientations des molécules se figent dans une configuration proche de la situation croisée.

Ce bilan étant dressé il reste, avant de clore ce Chapitre 9, à évoquer les perspectives que dévoilent ce travail.

Deux points ont été abordés dans le développement précédent qui méritent d'être approfondis à court terme.

Le premier consiste à reprendre l'étude des constantes élastiques transverses en fonction de T mais en se plaçant dans le plan de diffusion (001)

de façon à avoir accès indifféremment aux deux modes de vibration transverses à la direction $\Gamma\Xi$ de la zone de Brillouin.

Cette expérience devrait permettre de confirmer la variation brutale observée et il serait très intéressant de déterminer vers quelle valeur tend le module $\frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ à l'approche de T_c et de voir dans quelle mesure l'interprétation théorique du Chapitre 4 rend compte de ces mesures.

Le second consiste à poursuivre l'étude de la dynamique de l'adamantane en phase ordonnée.

On pourrait penser jumeler cette étude avec la précédente. C'est possible mais ce sera une partie longue et difficile à jouer si on la veut complète : au passage de la transition le cristal va casser et rien ne permet d'affirmer qu'il restera un monodomaine de volume suffisant pour que le rapport signal sur bruit reste acceptable et qui soit peu désorienté. La forte contraction du paramètre dans la direction C permet peut être une autre possibilité. En favorisant la contraction de l'un des 3 axes d'ordre 4 du réseau cubique de la phase haute température, on peut penser que le cristal va transiter en monodomaine. Ceci incite à tenter de franchir la transition sous pression uniaxiale. Ce serait en diffusion neutronique une expérience simple si elle ne devait pas se faire dans un cryostat et s'il existait beaucoup de bons monocristaux de $C_{10}D_{16}$. Pour cette raison nous envisageons dans un premier temps de tenter cette expérience sur $C_{10}H_{16}$ en diffusion de la lumière (Raman ou Brillouin). Quand elle sera au point il sera sans doute très intéressant d'y inclure quelques neutrons et un cryostat aveugle !

L'étude de la diffusion Raman dans l'adamantane est un autre point à approfondir, en particulier l'évolution avec T de l'aile de la raie Rayleigh.

Cette étude a été faite à température ambiante mais n'a pas encore reçu d'interprétation satisfaisante ; dans la mesure où cette expérience est facile à réaliser quand on a un bon monocristal, il est dès maintenant devenu urgent de réfléchir sérieusement à cette interprétation !

|| ANNEXES ||

ANNEXE A

Coefficients de couplage après réduction entre la molécule origine 0 et les douze premières voisines du type (011) numérotées de I à XII.

$$\begin{aligned}
 \phi^{0I} &= \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & C_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & -b_1 \\ C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & -b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \cdot & \gamma_1 \\ -a_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0II} &= \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & C_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & C_1 & A_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & a_1 & -a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0III} &= \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & -C_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & b_1 \\ -C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & -b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \cdot & -\gamma_1 \\ -a_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix} \\
 \phi^{0IV} &= \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & -C_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -C_1 & A_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & a_1 & a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0V} &= \begin{pmatrix} A_1 & C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & -b_1 & b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ a_1 & -a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0VI} &= \begin{pmatrix} A_1 & -C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ -C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & -b_1 & -b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ a_1 & a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} \\
 \phi^{0VII} &= \begin{pmatrix} A_1 & C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & b_1 & -b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & b_1 & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ -a_1 & a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0VIII} &= \begin{pmatrix} A_1 & -C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ -C_1 & A_1 & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ \cdot & \cdot & B_1 & \cdot & b_1 & b_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 & \cdot \\ -a_1 & -a_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0IX} &= \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & -C_1 & \cdot & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & -b_1 \\ -C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \cdot & -\gamma_1 \\ a_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix} \\
 \phi^{0X} &= \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & b_1 & b_1 \\ \cdot & A_1 & -C_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -C_1 & A_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -a_1 & -a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -\gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0XI} &= \begin{pmatrix} A_1 & \cdot & C_1 & \cdot & \cdot & -a_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & \cdot & -b_1 & \cdot & b_1 \\ C_1 & \cdot & A_1 & \cdot & \cdot & a_1 & \cdot \\ \cdot & b_1 & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 & \cdot \\ a_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot & \beta_1 & \cdot \\ \cdot & -b_1 & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \cdot & \alpha_1 \end{pmatrix} &
 \phi^{0XII} &= \begin{pmatrix} B_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & b_1 & -b_1 \\ \cdot & A_1 & C_1 & \cdot & a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & C_1 & A_1 & \cdot & -a_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -a_1 & a_1 & \cdot & \beta_1 & \cdot & \cdot \\ -b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_1 & \gamma_1 \\ b_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \gamma_1 & \alpha_1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Si l'on tient compte des seuls premiers voisins, on introduit huit coefficients indépendants :

$$A_1, B_1, C_1, a_1, b_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1$$



Coefficients de couplage après réduction entre la molécule origine 0 et les six secondes voisines du type (100) numérotées de 1 à 6. Coefficient de couplage singulier.

$$\phi^{01} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \\ \cdot & \cdot & B_2 & \cdot & -a_2 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{02} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 \\ \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & B_2 & a_2 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & -a_2 & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot \\ a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{03} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 \\ \cdot & \cdot & B_2 & \cdot & a_2 & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{04} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \\ \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & B_2 & -a_2 & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & \cdot & a_2 & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 & \cdot \\ -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{05} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & -a_2 & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & -a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{06} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} B_2 & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 & \cdot \\ \cdot & B_2 & \cdot & -a_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline \cdot & a_2 & \cdot & \beta_2 & \cdot & \cdot \\ -a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_2 \end{array} \right)$$

$$\phi^{00} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} A_0 & & & & & \\ & A_0 & & & & \\ & & A_0 & & & \\ \hline & & & \alpha_0 & & \\ & & & & \alpha_0 & \\ & & & & & \alpha_0 \end{array} \right)$$

Si l'on tient compte des premiers et des seconds voisins, on introduit treize coefficients indépendants :

$$A_1, B_1, C_1, a_1, b_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, A_2, B_2, a_2, \alpha_2, \beta_2$$

Il est entendu que les coefficients A_0 et α_0 peuvent s'exprimer au moyen des autres.

ANNEXE B

Expressions littérales de la matrice dynamique pour les directions de haute symétrie. La matrice dynamique est, dans chaque cas, exprimée dans une base adaptée permettant d'annuler le maximum de termes et de rendre explicites les couplages éventuels entre coordonnées de translation et de rotation.

Axe d'ordre 2



$\frac{1}{\mu} [4(A_1+B_1+A_2+B_2) \sin^2 \frac{x}{2} + 4(A_1+B_1)(1 - \cos \frac{x}{2})]$
.	$\frac{1}{\mu} [4(A_1-C_1+A_2+B_2) \sin^2 \frac{x}{2} + 4(A_1+B_1)(1 - \cos \frac{x}{2})]$.	.	.	$\frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{\mu I}} [2(a_1+a_2) \sin x - 4b_1 \sin \frac{x}{2}]$.
.	$\frac{1}{\mu} [8A_1(1 - \cos \frac{x}{2}) + 4(B_1+2B_2) \sin^2 \frac{x}{2}]$.	.	$-\frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{\mu I}} [4a_1 \sin \frac{x}{2} - 2(b_1-a_2) \sin x]$.	.
.	.	$\frac{1}{I} [4(\alpha_1+\gamma_1+\alpha_2+\beta_2) \sin^2 \frac{x}{2} + 4(\alpha_1+\beta_1)(1 - \cos \frac{x}{2})]$
.	$\frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{\mu I}} [4a_1 \sin \frac{x}{2} - 2(b_1-a_2) \sin x]$.	.	$\frac{1}{I} [4(\alpha_1-\gamma_1+\alpha_2+\beta_2) \sin^2 \frac{x}{2} + 4(\alpha_1+\beta_1)(1 - \cos \frac{x}{2})]$.	.
.	$-\frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{\mu I}} [2(a_1+a_2) \sin x - 4b_1 \sin \frac{x}{2}]$.	.	$\frac{1}{I} [8\alpha_1(1 - \cos \frac{x}{2}) + 4(\beta_1+2\beta_2) \sin^2 \frac{x}{2}]$.	$-\omega_0^2$

Axe d'ordre 3

$\frac{1}{\mu} [4(2A_1+B_1+2C_1) \sin^2 \frac{x}{2} + 2(A_2+2B_2)(1-\cos x)]$
.	$\frac{1}{\mu} [4(2A_1+B_1-C_1) \sin^2 \frac{x}{2} + 2(A_2+2B_2)(1-\cos x)]$.	.	.	$\frac{1}{\sqrt{\mu}} [2(a_1-b_1+a_2) \sin x]$.
.	.	$\frac{1}{\mu} [4(2A_1+B_1-C_1) \sin^2 \frac{x}{2} + 2(A_2+2B_2)(1-\cos x)]$.	.	$-\frac{1}{\sqrt{\mu}} [2(a_1-b_1+a_2) \sin x]$.
.	.	.	$\frac{1}{\mu} [4(2\alpha_1+\beta_1+2\gamma_1) \sin^2 \frac{x}{2} + 2(\alpha_2+2\beta_2)(1-\cos x)]$.	.	.
.	.	.	$\frac{1}{\mu} [4(2\alpha_1+\beta_1-1) \sin^2 \frac{x}{2} + 2(\alpha_2+2\beta_2)(1-\cos x)]$.	$\frac{1}{\sqrt{\mu}} [2(a_1-b_1+a_2) \sin x]$.
.	$-\frac{1}{\sqrt{\mu}} [2(a_1-b_1+a_2) \sin x]$.	.	$-\frac{1}{\sqrt{\mu}} [4(2\alpha_1+\beta_1-1) \sin^2 \frac{x}{2} + 2(\alpha_2+2\beta_2)(1-\cos x)]$.	$\frac{1}{\sqrt{\mu}} [4(2\alpha_1+\beta_1-1) \sin^2 \frac{x}{2} + 2(\alpha_2+2\beta_2)(1-\cos x)]$





Axe d'ordre 4

$\frac{1}{\mu} [8A_1 (1 - \cos \frac{x}{2}) + 4A_2 \sin^2 \frac{x}{2}]$
.	$\frac{1}{\mu} [4(A_1 + B_1) (1 - \cos \frac{x}{2}) + 4B_2 \sin^2 \frac{x}{2}]$	$\frac{1}{\sqrt{\mu I}} [4(a_1 - b_1) \sin \frac{x}{2} + 2a_2 \sin x]$
.	.	$\frac{1}{\mu} [4(A_1 + B_1) (1 - \cos \frac{x}{2}) + 4B_2 \sin^2 \frac{x}{2}]$.	.	$-\frac{1}{\sqrt{\mu I}} [4(a_1 - b_1) \sin \frac{x}{2} + 2a_2 \sin x]$.
.	.	.	$\frac{1}{I} [8a_1 (1 - \cos \frac{x}{2}) + 4a_2 \sin^2 \frac{x}{2}] - \omega_0^2$.	.	.
.	.	$\frac{1}{\sqrt{\mu I}} [4(a_1 - b_1) \sin \frac{x}{2} + 2a_2 \sin x]$.	$\frac{1}{I} [4(\alpha_1 + \beta_1) (1 - \cos \frac{x}{2}) + 4\beta_2 \sin^2 \frac{x}{2}] - \omega_0^2$.	.
.	$-\frac{1}{\sqrt{\mu I}} [4(a_1 - b_1) \sin \frac{x}{2} + 2a_2 \sin x]$.	.	.	$\frac{1}{I} [4(\alpha_1 + \beta_1) (1 - \cos \frac{x}{2}) + 4\beta_2 \sin^2 \frac{x}{2}] - \omega_0^2$.

ANNEXE C

Expressions des coefficients de couplage en fonction des potentiels d'interaction. Les dérivations qui figurent dans ces expressions sont prises par rapport à r^2 (voir §. 8.4).

C = paramètre de la maille cubique

a = coordonnée de position de l'atome C dans le groupement CH_2

b = coordonnée de position de l'atome C dans le groupement CH

$\left. \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} \right\}$ coordonnées de position de l'atome H dans le groupement CH_2

z = coordonnée de position de l'atome H dans le groupement CH

$$\begin{aligned} A_1 = & -4\phi'_{CC_{CH_2}} - 2\phi'_{CC_{CH}} - 8\left(\frac{C}{2} - a\right)^2 \phi''_{CC_{CH_2}} - 4\left(\frac{C}{2} - 2b\right)^2 \phi''_{CC_{CH}} \\ & - 8\phi'_{CH_{CH_2}} - 4\phi'_{CH_{CH}} - 8\left(\frac{C}{2} - b - z\right)^2 \phi''_{CH_{CH}} - 8\left[\left(\frac{C}{2} - x\right)^2 + \left(\frac{C}{2} - a - y\right)^2\right] \phi''_{CH_{CH_2}} \\ & - 6\phi'_{HH} - 4\left[\left(\frac{C}{2} - 2z\right)^2 + 2\left(\frac{C}{2} - x - y\right)^2\right] \phi''_{HH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_1 = & -4\phi'_{CC_{CH_2}} - 2\phi'_{CC_{CH}} \\ & - 8\phi'_{CH_{CH_2}} - 4\phi'_{CH_{CH}} - 16y^2 \phi''_{CH_{CH_2}} - 8(b - z)^2 \phi''_{CH_{CH}} \\ & - 6\psi'_{HH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_1 = & -8\left(\frac{C}{2} - a\right)^2 \phi''_{CC_{CH_2}} - 4\left(\frac{C}{2} - 2b\right)^2 \phi''_{CC_{CH}} \\ & - 16\left(\frac{C}{2} - x\right)\left(\frac{C}{2} - a - y\right) \phi''_{CH_{CH_2}} - 8\left(\frac{C}{2} - b - z\right)^2 \phi''_{CH_{CH}} \\ & - 4\left[\left(\frac{C}{2} - 2z\right)^2 + 2\left(\frac{C}{2} - x - y\right)^2\right] \phi''_{HH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_1 = & 2a \phi'_{CC_{CH_2}} + 2b \phi'_{CC_{CH}} \\ & + 2(a + x + y) \phi'_{CH_{CH_2}} + 2(b + z) \phi'_{CH_{CH}} + 2c(a + y - x)^2 \phi''_{CH_{CH_2}} \\ & - 2(x + y + z) \phi'_{HH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 b_1 = & -2a \phi'_{\text{CC}} - 2b \phi'_{\text{CH}} \\
 & -2(a+x+y) \phi'_{\text{CH}_2} - 2(b+z) \phi'_{\text{CH}} - 4cy^2 \phi''_{\text{CH}_2} - 2c(b-z)^2 \phi''_{\text{CH}} \\
 & -2(x+y+z) \phi'_{\text{HH}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 = & -4b^2 \left(\frac{c}{2} - 2b\right)^2 \phi''_{\text{CH}} \\
 & + 4ay \phi'_{\text{CH}_2} + 8ay^2 \left(\frac{c}{2} - a\right) \phi''_{\text{CH}_2} - 8bz \left(\frac{c}{2} - 2z\right) \left(\frac{c}{2} - 2b\right) \phi''_{\text{CH}} \\
 & + 4y(x-y) \phi'_{\text{HH}} - 4 \left[z^2 \left(\frac{c}{2} - 2z\right)^2 + 2y^2 \left(\frac{c}{2} - x - y\right)^2 \right] \phi''_{\text{HH}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_1 = & 4b^2 \phi'_{\text{CC}} - 4a^2 \left(\frac{c}{2} - a\right)^2 \phi''_{\text{CH}_2} \\
 & + 8bz \phi'_{\text{CH}} + 8ay \phi'_{\text{CH}_2} + 16a \left(\frac{c}{2} - x\right) \left[y \left(\frac{c}{2} - x\right) - x \left(\frac{c}{2} - a - y\right) \right] \phi''_{\text{CH}_2} \\
 & + 4(z^2 + 2xy) \phi'_{\text{HH}} - 8 \left(\frac{c}{2} - x - y\right)^2 (x-y)^2 \phi''_{\text{HH}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \gamma_1 = & -2b^2 \phi'_{\text{CH}} - 2a^2 \phi'_{\text{CH}_2} + 4b^2 \left(\frac{c}{2} - 2b\right)^2 \phi''_{\text{CH}} \\
 & - 4bz \phi'_{\text{CH}} - 4ax \phi'_{\text{CH}_2} + 8bz \left(\frac{c}{2} - 2z\right) \left(\frac{c}{2} - 2b\right) \phi''_{\text{CH}} - 4acy^2 \phi''_{\text{CH}_2} \\
 & - 2(x^2 + y^2 + z^2) \phi'_{\text{HH}} + 4 \left[z^2 \left(\frac{c}{2} - 2z\right)^2 + 2y^2 \left(\frac{c}{2} - x - y\right)^2 \right] \phi''_{\text{HH}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_2 = & -2\phi'_{\text{CC}} - 4(c-2a)^2 \phi''_{\text{CC}} \\
 & -8\phi'_{\text{CH}_2} - 16(c-x-a)^2 \phi''_{\text{CH}_2} \\
 & -8\phi'_{\text{HH}} - 16(c-2x)^2 \phi''_{\text{HH}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_2 = & -2\phi'_{\text{CC}} \\
 & -8\phi'_{\text{CH}_2} - 16y^2 \phi''_{\text{CH}_2} \\
 & -8\phi'_{\text{HH}} - 32y^2 \phi''_{\text{HH}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_2 &= 2a \phi'_{cc} \\
 &+ 4(a+x) \phi'_{CH} + 8cy^2 \phi''_{CH} \\
 &+ 8x \phi'_{HH} + 16cy^2 \phi''_{HH}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_2 &= 0 \\
 &+ 0 \\
 &- 64y^4 \phi''_{HH}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_2 &= 2a^2 \phi'_{cc} \\
 &+ 8ax \phi'_{CH_2} + 16ay^2 (c-a) \phi''_{CH_2} \\
 &+ 0
 \end{aligned}$$

Dans les treize coefficients la première ligne correspond aux termes d'interaction C---C, la seconde aux termes d'interaction C---H et la troisième aux termes H---H. On a ici séparé les interactions entre atomes appartenant à des groupements CH₂ et CH. En pratique les distances varient fort peu et l'on peut sans doute admettre que les interactions correspondent à peu de chose près à une distance atome ... atome très proche de la valeur moyenne pondérée des distances possibles.

ANNEXE D

Valeurs des fréquences en limite de zone de Brillouin - Constantes élastiques. L'utilisation de la matrice dynamique pour des valeurs particulières de x (soit $x \approx 0$, $x = \pi$ ou $x = 2\pi$ suivant la direction) conduit à des expressions très simplifiées des carrés des pulsations ω^2 : pour les modes de vibration de bord de zone (modes X et L donnés par les représentations) on obtient les expressions suivantes :

direction (100)

translation longitudinale acoustique	$\omega_L^2 = -\frac{16}{\mu} A_1$	
libration découplée	$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{16}{I} \alpha_1$	
{	translation transverse acoustique	$\omega_T^2 = -\frac{8}{\mu} (A_1 + B_1)$
	libration couplée	$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{8(\alpha_1 + \beta_1)}{I}$

direction (011)

translation longitudinale acoustique	$\omega_L^2 = -\frac{8}{\mu} (A_1 + B_1)$	
libration découplée	$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{8}{I} (\alpha_1 + \beta_1)$	
{	translation transverse acoustique	$\omega_{T_1}^2 = -\frac{16}{\mu} A_1$
	libration couplée	$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{8}{I} (\alpha_1 + \beta_1)$
{	translation transverse acoustique	$\omega_{T_2}^2 = -\frac{8}{\mu} (A_1 + B_1)$
	libration couplée	$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{16}{I} \alpha_1$

direction (111)

translation longitudinale acoustique	$\omega_L^2 = -\frac{4}{\mu} (2A_1 + B_1 + 2C_1 + A_2 + 2B_2)$	
libration découplée	$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{4}{I} (2\alpha_1 + \beta_1 + 2\gamma_1 + \alpha_2 + 2\beta_2)$	
{	translation transverse acoustique	$\omega_T^2 = -\frac{4}{\mu} (2A_1 + B_1 - C_1 + A_2 + 2B_2)$
	libration couplée	$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{4}{I} (2\alpha_1 + \beta_1 - \gamma_1 + \alpha_2 + 2\beta_2)$

L'application de la méthode des ondes longues (*BORN et HUANG 1962*), pour lesquelles la matrice dynamique prend une forme très simplifiée, permet de calculer les constantes élastiques en fonction des coefficients de couplage.

On montre que l'on obtient alors des expressions du type :

$$\omega^2 = - \frac{1}{\mu} A_i c^2 \sigma^2$$

où c est le paramètre et $\sigma = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ étant la longueur d'onde).

μ s'exprime en fonction du paramètre et de la masse volumique (ici $\frac{1}{\mu} = \frac{4}{\rho c^3}$).

On en déduit

$$\frac{\omega^2}{\sigma^2} = \frac{4\pi^2 v^2 \lambda^2}{4\pi^2} = (\lambda v)^2 = v^2$$

en appelant V la vitesse de propagation.

La méthode des ondes longues conduit donc à des relations du type :

$$v^2 = - \frac{4}{c} A_i$$

Si l'on compare cette relation aux résultats du chapitre 4 et si l'on utilise la relation (8.D) ainsi que la valeur de la pulsation de libration en centre de zone, on peut établir les relations donnant les constantes élastiques en fonction des coefficients de couplage.

En centre de zone $\omega = \omega_0$ telle que :

$$I\omega_0^2 = 4(a_1 - b_1 + a_2)$$

On en déduit que :

$$C_{11} = - \frac{4}{a} (A_1 + A_2)$$

$$C_{44} = - \frac{2}{a} [A_1 + B_1 + 2B_2 + 2(a_1 - b_1 + a_2)]$$

$$C_{\text{eff}} = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) = - \frac{2}{a} (3A_1 + B_1 + 2C_1 + 2A_2 + 2B_2)$$

donc

$$C_{12} = - \frac{4}{a} [A_1 + 2C_1 + A_2 - 2(a_1 - b_1 + a_2)]$$

Il existe évidemment d'autres relations (sept au total) liant constantes élastiques et pentes des courbes de dispersion acoustiques mais on a vu au chapitre 4 que seules trois d'entre elles sont indépendantes.

ANNEXE E

Application de la théorie des groupes à l'étude de la dynamique de l'adamantane. Les propriétés de transformation des coordonnées normales et des vecteurs de polarisation ont été étudiées pour les cristaux atomiques puis moléculaires par *STREITWOLF (1967)*, *MARADUDIN et VOSKO (1968)*.

On a vu que la recherche de solutions harmoniques pour l'équation du mouvement nécessitait la résolution d'une équation aux valeurs propres pour la matrice dynamique :

$$[D(\vec{q}_j) - m' E \omega^2(\vec{q}_j)]U(\vec{q}_j) = 0$$

où E est la matrice identité, $\omega^2(\vec{q}_j)$ et $U(\vec{q}_j)$ une valeur propre et le vecteur propre associé.

Il est possible d'établir que la matrice D est invariante par l'ensemble des rotations $\{R\}$ du groupe ponctuel du vecteur d'onde $G_0(\vec{q})$ laissant \vec{q} invariant.

On montre également qu'il est possible de bâtir dans l'espace des vecteurs propres de D des opérateurs unitaires $\mathcal{P}(\vec{q}, R)$ tels que :

- ces opérateurs $\mathcal{P}(\vec{q}, R)$ commutent avec $D(\vec{q}_j)$ pour tout élément $R \in G_0(\vec{q})$
- l'ensemble des matrices $\{\mathcal{P}(\vec{q}, R)\}$ constitue généralement une représentation réductible de $G_0(\vec{q})$.

Le fait que les vecteurs propres de la matrice dynamique se transforment par les représentations irréductibles de $G_0(\vec{q})$ permet une grande simplification dans la diagonalisation de $D(\vec{q})$. Cette propriété permet en effet de classer valeurs et vecteurs propres en utilisant les critères issus de la théorie des groupes.

La diagonalisation de la matrice $D(\vec{q}_j)$ s'effectue de façon pratique au moyen des opérateurs de projection définis à partir des éléments matriciels irréductibles $D_{\lambda\mu}^{\Gamma(i)}(\vec{q}, R)$ des matrices $\mathcal{P}(\vec{q}, R)$ dans la représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$ par la relation :

$$P_{\lambda\mu}^{\Gamma(i)}(\vec{q}) = \sum_{R \in G_0(\vec{q})} \left[D_{\lambda\mu}^{\Gamma(i)}(\vec{q}, R) \right]^* \mathcal{P}(\vec{q}, R) \quad \lambda, \mu = 1, \dots, n_i$$

En appliquant un tel opérateur sur un ensemble de $6g$ vecteurs orthogonaux dans l'espace $\{\vec{U}(\vec{q}_j)\}$, on peut bâtir un ensemble de vecteurs orthonormés en nombre égal à la multiplicité de la représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$ d'ordre n_i .

Ces vecteurs constituent les vecteurs de polarisation qui permettent de déduire les conditions de compatibilité entre les diverses représentations irréductibles pour les directions étudiées dans la zone de Brillouin.

Dans le tableau E nous avons regroupé l'ensemble des résultats de l'analyse appliquée au centre Γ , aux directions Δ , Λ et Σ de haute symétrie du cube et en un certain nombre de points particuliers de la zone de Brillouin (points X, K, U, S et L) d'après la notation de *KOSTER (1957)* (Fig. 1).

On trouve dans ce tableau, pour chaque point, le vecteur d'onde, le groupe ponctuel, les représentations irréductibles avec dégénérescence et multiplicité, les vecteurs de polarisation ainsi que les compatibilités entre les diverses représentations.

On remarque sur la Fig. 1 que les points $K(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ et $U(\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{4})$ sont des points homologues pour la symétrie donc pour la théorie des groupes.

Dans le tableau on constate que, suivant les trois directions Σ , Δ et Λ , les vibrations de translation longitudinale (LA) et de libration "longitudinale" (LL) sont partout complètement découplées puisqu'elles n'apparaissent jamais dans les mêmes représentations : les branches correspondantes pourront donc se croiser.

Il n'en va pas de même pour les modes de vibration à caractère transverse (modes TA et TL) : ces modes sont en effet couplés dans les trois directions (ils correspondent aux représentations Δ_5 , Λ_3 , Σ_3 et Σ_4). Les représentations Δ_5 et Λ_3 sont partout dégénérées d'ordre 2 sauf au centre Γ et en limite de zone (points X et L) : dans les deux directions d'ordre 4 et d'ordre 2 on n'observera donc que deux modes de vibration transverses au lieu de quatre. Comme ces modes apparaissent dans la même représentation les branches correspondantes ne pourront pas se croiser.

Pour la direction d'ordre 2 les représentations Σ_3 et Σ_4 sont d'ordre 1 et distinctes : on observera donc bien les six branches (sauf en Γ et X) avec, pour les modes transverses, deux croisements interdits.

Bien que le point K corresponde en fait à un bord de zone dans la direction Σ , on constate qu'il n'y apparaît aucune dégénérescence supplémentaire comme on aurait pu l'attendre. On constate au contraire que cette dégénérescence n'apparaît qu'au point X (après un parcours en limite de zone dans la direction S) et correspond aux deux représentations X_5 et X'_5 .

L'examen des compatibilités montre qu'en ce point X une représentation Σ_3 se confond avec Σ_1 de façon à ce que $(\Sigma_1 \oplus \Sigma_3)$ devienne compatible avec une représentation Δ_5 ; l'autre représentation Δ_5 est alors compatible avec la somme directe $(\Sigma_2 \oplus \Sigma_4)$. On peut en outre remarquer qu'en bord de zone (points X ou L) le couplage entre translations et librations cesse puisque ces modes de vibration apparaissent dans des représentations différentes (X_5 , X'_5 , L_3 et L'_3).

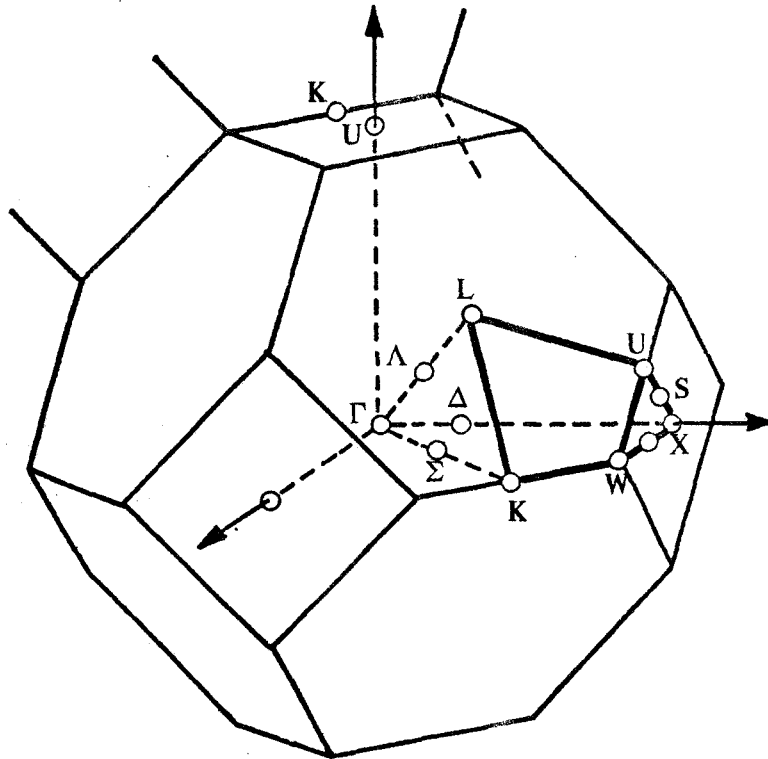


Figure 1 :
Zone de Brillouin du réseau cubique c.f.c.

Point ou Direction	Vecteur d'onde	Groupe ponctuel	Représ.	Dégén.	Mult.	Vecteurs de polarisation		Compatibilités	
						Translation	Libration		
Γ	0,0,0	m3m (O _h)	Γ_{15}	3	1	$\begin{cases} 1,0,0 \\ 0,1,0 \\ 0,0,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0,0 \\ 0,1,0 \\ 0,0,1 \end{cases}$	$\Delta_1 \oplus \Delta_5, \Lambda_1 \oplus \Lambda_3,$ $\Sigma_1 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$	
			Γ'_{15}	3	1			$\Delta'_1 \oplus \Delta'_5, \Lambda'_2 \oplus \Lambda'_3,$ $\Sigma_2 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$	
Δ	0,0, ξ	4mm (C _{4v})	Δ_1	1	1	0,0,1	0,0,1		
			Δ'_1	1	1	$\begin{cases} y,y,0 \\ \bar{y},y,0 \end{cases}$	$\begin{cases} y,\bar{y},0 \\ y,y,0 \end{cases}$		
			Δ_5	2	2				
X	0,0,1	4/mmm (D _{4h})	X'_2	1	1	$\begin{cases} 0,0,1 \\ 1,1,0 \\ 1,\bar{1},0 \end{cases}$	0,0,1	$\begin{cases} 1,1,0 \\ 1,\bar{1},0 \end{cases}$	Δ_1, S_2
			X_2	1	1				Δ_1, S_1
			X'_5	2	1				$\Delta_5, S_1 \oplus S_3$
			X_5	2	1				$\Delta_5, S_2 \oplus S_4$
Σ	$\xi, \xi, 0$	mm2 (C _{2v})	Σ_1	1	1	1,1,0			
K	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$		Σ_2	1	1		1,1,0		
U	$\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{4}$		Σ_3	1	2	$y, \bar{y}, 0$	0,0,z		
			Σ_4	1	2	o,o,z	$y, \bar{y}, 0$		
S	$\xi, \xi, 1$	mm2 (C _{2v})	S_3	1	1	1,1,0			
			S_4	1	1		1,1,0		
			S_1	1	2	a, \bar{a} , 0	0,0,A		
			S_2	1	2	o,o,b	B, \bar{B} , 0		
A	ξ, ξ, ξ	3m1 (C _{3v})	Λ_1	1	1	1,1,1			
			Λ_2	1	1		1,1,1		
			Λ_3	2	2	$\begin{cases} (\bar{x}, \bar{x}, 2x) \\ \sqrt{3}(\bar{x}, \bar{x}, 0) \end{cases}$	$\begin{cases} \sqrt{3}(x, \bar{x}, 0) \\ (\bar{x}, \bar{x}, 2x) \end{cases}$		
L	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{3}1m$ (D _{3d})	L'_1	1	1	1,1,1		Λ_1	
			L_2	1	1		1,1,1	Λ_2	
			L'_3	2	1	$\begin{cases} \sqrt{3}(\bar{1}, \bar{1}, 0) \\ (\bar{1}, \bar{1}, 2) \end{cases}$		Λ_3	
			L_3	2	1		$\begin{cases} \sqrt{3}(\bar{1}, 1, 0) \\ (\bar{1}, \bar{1}, 2) \end{cases}$	Λ_3	



Tableau E

|| LISTE ALPHABETIQUE DES REFERENCES ||

- R. ALMAIRAC (1975) Thèse - Université de Montpellier
- R.T. BAILEY (1971) Spectroch. Acta, 27A, 1447-1453
- L.N. BECKA & W.J. CRUICKSHANK (1963) Proc. Roy. Soc. A, 273, 436
- W. BIEM (1963) Phys. Stat. Sol., 3, 1927-1934
- J.M. BIRD, D.A. JACKSON & J.G. POWLES (1973) Molec. Physics, 25-5, 1051-1060
- E.L. BOKHENKOV, E.F. SHEKA, B. DORNER & I. NATKANIEC (1977) Solid St. Comm., 23, 89-93
- M. BORN & K. HUANG (1954-1962) "Dynamical theory of crystal lattices"
Oxford - Clarendon Press
- M. BORN & T. von KARMAN (1912) Physik Zeit., 13, 297
- W.K. BRATTON, I. SZILARD & C.A. CUPAS (1967) J. Org. Chem., 32, 2019-2021
- R. BROUT (1965) Phase Transitions. New-York : Benjamin
- L. CECCHI, C. BOUHET, L. DANYACH & R. VACHER (1968) C.R. Acad. Sc. Paris, 266, 800
- S.S. CHANG & E.F. WESTRUM (1960) J. Phys. Chem., 64, 1547
- S.H. CHEN & V. DVORAK (1968) J. Chem. Phys., 48, 9, 4060-4063
- W. COCHRAN & G.S. PAWLEY (1964) Proc. Roy. Soc. A, 280, 1-22
- M.J. COOPER & R. NATHANS (1967) Acta Cryst., 23, 357-367
- R.A. COWLEY (1967) Proc. Phys. Soc. London, 90, 1127
- J.C. DAMIEN & G. DEPREZ (1970) C.R. Acad. Sc. Paris, 270, 737-740
- J.C. DAMIEN (1975) Solid St. Comm., 16, 1271-1277
- J.C. DAMIEN & G. DEPREZ (1976) Solid St. Comm., 20, 161-167

- J.C. DAMIEN, L. DEVOS & M. MORE (1973) Bull. Soc. Sci. Bret., 48, 31-46
- J. de LAUNAY (1956) Solid St. Phys., 2, 263
- G. DEPRez (1969) Thèse - Université de Lille
- G. DEPRez & H. FONTAINE (1965) Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 88, 523
- G. DEPRez & R. FOURET (1966) J. de Phys., 27, 147-152
- J. DONOHUE & S.H. GOODMAN (1967) Acta Cryst., 22, 352-354
- C. DUFOUR (1957) Thèse - Université de Paris
- W. FLORIAN (1968) Zeit. Phys. Chem. Neue Folge, 61, 319-321
- H. FONTAINE & C. MORIAMEZ (1968) J. Chim. Phys., 65, 969
- C.A. FYFE & D. HAROLD - SMITH (1976) Can. J. Chem., 54, 769-782
- C.A. FYFE & D. HAROLD - SMITH (1976) Can. J. Chem., 54, 783-789
- G. GIACOMELLO & G. ILLUMINATI (1945) Gazz. Chim. Ital., 75, 246
- H. HAHN et W. BIEM (1963) Phys. Status Solidi, 3, 1911-1926
- S. HAUSSÜHL (1958) Acta Cryst., 11, 58
- S. HAUSSÜHL (1973) Solid St. Comm., 13, 147-151
- K.F. HERZFELD & T.A. LITOVITZ (1959) "Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves", Academic Press - New York
- H.B. HUNTINGTON (1958) Solid St. Phys., 7, 213
- A.I. KITAIGORODSKY & K.V. MIRSKAYA (1962) Sov. Phys. Crystallogr., 6, 408-412
- A.I. KITAIGORODSKY, B. KORESHKOV & A. KULKIN (1965) Soviet Phys. - Solid St., 7, 511
- C. KITTEL (1970) "Introduction à la Physique de l'Etat Solide" - Dunod Ed. Paris
- G.F. KOSTER (1957) Solid St. Phys., 5, 173 - Academic Press, New York
- W. KRASSER, E. KOGLIN, O. SCHNEIDER & R. STOCKMEYER (1973) Berich. Bun. Gesell., 77, 386-390

- P. LALLEMAND & A.M. LONGEQUEUE (1969) C.R. Acad. Sc. Paris, 269, 1101
- S. LANDA & V. MACHACEK (1933) Collection Czech. Chem. Comm., 5, 1
- R.E. LECHNER & A. HEIDEMANN (1976) Comm. on Physics, 1, 213-221
- J. LEFEBVRE (1976) Thèse - Université de Lille
- J. LEFEBVRE & F. WALLART (1970) C.R. Acad. Sci., Paris, 271B, 227
- H.A. LEVY & S.W. PETERSON (1952) J. Am. Chem. Soc., 75, 1536
- N.I. LIU & J. JONAS (1972) Chem. Phys. Lett., 14, 5, 555-558
- J.M. LOVELUCK & J.B. SOKOLOFF (1973) J. Phys. Chem. Solids, 34, 869-884
- W. LUDWIG (1967) "Springer tracts in modern Physics", 43, 74
- T. LUTY (1971) Acta Phys. Polon., A40, 37
- U.A. LUTZ & W. HALG (1970) Solid St. Comm., 8, 165
- D.W. Mac CALL & D.C. DOUGLASS (1960) J. Chem. Phys., 33, 3, 777-778
- A.A. MARADUDIN & S.H. VOSKO (1968) Rev. Mod. Phys., 40, 1
- K.H. MICHEL & D.M. KROLL (1976) J. Chem. Phys., 64, 1300
- K.H. MICHEL & J. NAUDTS (1977) J. Chem. Phys., 67-2, 547
- C.E. NORDMAN & D.L. SCHMITKONS (1965) Acta Cryst., 18, 764
- W. NOWACKI (1945) Helv. Chim. Acta, 28, 1233
- G.S. PAWLEY (1969) The Faraday Society - General Discussion on Motions in
molecular crystals, Paper n°13
- B.M. POWELL (1968) Neutron Inelasting Scattering - 4th I.A.E.A. (Copenhagen),
II, 185
- H.A. RESING (1969) Mol. Cryst. Liq. Cryst., 9, 101
- P.A. REYNOLDS (1975) Molec. Phys., 30, 4, 1165-1180
- G.J. ROSASCO, C. BENOIT & A. WEBER (1971) "Light Scattering in Solids",
p. 483, Flammarion Ed. - Paris

- J.R. SANDERCOCK (1971) "Light Scattering in Solids", p. 9, Flammarion Ed.
Paris
- R.S. SEYMOUR (1971) Acta Cryst. A27, 348-353
- M. SLAMOVA (1974) D.E.S. - Université de Lille I
- R.G. SNYDER & J.H. SCHACHTSCHNEIDER (1965) Spectroch. Acta., 21, 169-195
- J.B. SOKOLOFF et J.M. LOVELUCK (1973) Phys. Rev. B, 7, 4, 1644-1650
- J.E. STEWART (1957) J. Chem. Phys. 26, 248
- R. STOCKMEYER (1969) Discussions of the Faraday Soc., 48, 156
- R. STOCKMEYER & H.H. STILLER (1967) Phys. Stat. Sol., 19, 781-785
- R. STOCKMEYER & H.H. STILLER (1968) Phys. Stat. Sol., 27, 269-280
- H.W. STREITWOLF (1967) "Gruppentheorie in der Festkörperphysik" - Akad-
Verlags, Leipzig
- M.W. THOMAS (1975) Chem. Phys. Lett., 32, -2, 271-273
- J. TIMMERMANS (1961) J. Phys. Chem. Solids, 18, 1, 1-8 - Pergamon Press
- P. von SCHLEYER (1957) J. Am. Chem. Soc., 79, 3292
- G. VANKATARAMAN & V.C. SAHNI (1970) Rev. Mod. Phys., 42, 409
- H. WAGNER et J. SWIFT (1970) Z. Physik, 239, 182-196
- T. WASIUTYNSKI (1976) Phys. Stat. Sol. (b), 76, 175-181
- D.E. WILLIAMS (1967) J. Chem. Phys., 47, 11, 4680-4684
- D.E. WILLIAMS (1972) Acta Cryst., A28, 84-88
- D.E. WILLIAMS (1974) Acta Cryst., A30, 71-77
- P.J. WU, L. HSU & D.A. DOWS (1971) J. Chem. Phys., 54, 6, 2714-2721

|| LEGENDES DES FIGURES ET TABLEAUX ||

	<i>page</i>
<i>Figure 2a</i> : Molécule d'adamantane (symétrie $\bar{4}3m$)	14
<i>Figure 2b</i> : Chaleur massique à pression constante	14
<i>Figure 2c,d</i> : Structure de l'adamantane dans les 2 phases	16
<i>Figure 3a</i> : Thermostat à bain d'huile	23
<i>Figure 3b</i> : Gradient de température au voisinage de la surface	25
<i>Figure 3c</i> : Thermostat à deux liquides	27
<i>Figure 4a</i> : Echantillons utilisés	36
<i>Figure 4b,c</i> : Variations avec T des vitesses ultrasonores	36
<i>Figures 4d</i> : Variations avec T des constantes élastiques, du coefficient d'anisotropie A, du coefficient de compressibilité K	38
<i>Tableau 4A</i> : Vitesses des ondes ultrasonores en fonction de T	39
<i>Tableau 4B</i> : Valeurs des c_{ij} des coefficients A et K	40
<i>Tableau 4C</i> : Comparaison des valeurs des c_{ij}	41
<i>Tableau 4D</i> : Constantes élastiques de cristaux à symétrie cubique	42
<i>Figure 4e</i> : Variation de $(c_{11} - c_{12})/2$ avec T	43
<i>Figures 5a,b,c</i> : Diffusion Brillouin dans les 3 états de la matière	50
<i>Figure 5c'</i> : Diffusion Brillouin dans l'adamantane (T = 21°C)	51
<i>Figures 5d,e</i> : Variation avec la fréquence de la vitesse et de la largeur de raie Brillouin	56
<i>Figure 5m</i> : Spectre de rétrodiffusion dans SbSI	58
<i>Figure 5f</i> : Montage de diffusion Brillouin à 2 passages	60
<i>Figure 5g</i> : Montage expérimental pour l'étude de l'adamantane	64
<i>Figures 5h,i</i> : Géométries de diffusion réalisables	66
<i>Tableaux 5A à D</i> : Résultats de la diffusion Brillouin	68-69
<i>Figure 5j</i> : Dispersion de la vitesse avec le déplacement Brillouin	70
<i>Tableau 5E</i> : Constantes élastiques hypersonores	71
<i>Figure 5k</i> : Dispersion de vitesse avec l'orientation ϕ	72
<i>Figure 5l</i> : Atténuation des hypersons en fonction du déplacement	72
<i>Tableau 5F</i> : Valeurs du temps de relaxation	76

	<i>page</i>
<i>Figure 6a</i> : Facteurs de structure dynamiques pour $C_{10}D_{16}$	86
<i>Figure 6b</i> : Schéma de principe du spectromètre IN 2	89
<i>Figure 6c</i> : Courbes de dispersion de fréquences	92
<i>Figure 6d</i> : Groupes de neutrons caractéristiques	95
<i>Tableau 6A</i> : Comparaison des valeurs mesurées et calculées des c_{ij} et des vitesses de propagation	97
<i>Figure 6e</i> : Evolution du paramètre avec la température	100
<i>Figures 6f,g</i> : Evolutions avec T des vitesse et fréquences de phonons	101
<i>Figures 6h,i</i> : Phonons mesurés en phase ordonnée	104
<i>Figures 7a,b,c,d</i> : Diffusion élastique dans $C_{10}D_{16}$	108-111
<i>Tableau 7A</i> : Maxima des fonctions j_0	112
<i>Figure 7e</i> : Intensité diffusée en 2 points X de surstructure	114
<i>Figures 7f</i> : Résultats du calcul de l'intensité élastique diffusée	116-118
<i>Figure 8h</i> : Environnement premier voisin dans un plan	121
<i>Tableau 8A</i> : Paramètres des potentiels d'interaction	132
<i>Figures 8a,b,c,d,e,f</i> : Courbes de dispersion calculées	138
<i>Figure 8g</i> : Effet du désordre	141
<i>Figure 8h</i> : Atténuation des groupes de neutrons	143

TABLE DES MATIERES

<u>Chapitre 1</u>	Introduction	1
<u>Chapitre 2</u>	Position du problème physique au début de cette étude	11
<u>Chapitre 3</u>	Fabrication de monocristaux d'adamantane	19
<u>Chapitre 4</u>	Mesure des constantes élastiques ultra- sonores de $C_{10}H_{16}$	31
<u>Chapitre 5</u>	Etude de la diffusion Brillouin dans l'adamantane à température ambiante. . .	47
<u>Chapitre 6</u>	Etude en diffusion neutronique cohé- rente inélastique sur $C_{10}D_{16}$	79
<u>Chapitre 7</u>	Etude de la diffusion cohérente élastique dans $C_{10}D_{16}$	105
<u>Chapitre 8</u>	Modèle théorique pour l'adamantane . . .	119
<u>Chapitre 9</u>	Conclusion	147
	Annexes A à E	151